

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (5)

IZDAN 1 JUNA 1940

PATENTNI SPIS BR. 15659

Les Usines de Melle, Saint - Léger-lès-Melle (Deux Sèvres), Francuska.

Postupak i uredaj za proizvodnju primarnih oksialkilamina.

Prijava od 15 aprila 1938.

Važi od 1 jula 1939.

Naznačeno pravo prvenstva od 16 aprila 1937 (Francuska).

Poznato je, da djelovanje alkilenovih oksida na vodene rastvore amonijačnog plina dovodi do stvaranja smjese mono, di i tri oksialkilamina. Već od 1897 godine su izvjesni autori navodili da odnosi ovih triju oksialkilamina zavise od relativnih količina alkilenova oksida i amonijaka (vidi na pr.: Korr, B. 30—903, 1897).

Medutim primarni oksialkilamini pružaju u izvjesnim slučajevima mogućnosti specialne upotrebe, tako da se već nastojalo da se oni dobiju bez sekundarnih ili terciernih oksialkilamina. Naročito se nastojalo da se riješi taj problem povećavanjem količine amonijačnog plina, koji se je stavljao u djelovanje za neku određenu težinu alkilenova oksida.

Tako neki predlagači naročito hvale upotrebu 1 dijela etilenovog oksida na 2,4 dijela amonijaka u vodenoj otopini od 10° ili 1 dio etilenovog oksida na 7,7 do 19,3 amonijaka kod temperatura od 30 do 95°. Medutim prema iskazu samih ovih predlagača ne postigne se pod ovim uslovima veći dobitak mono-oksialkilamina od 65 do 80%.

Da bi poboljšala te rezultate, prijaviteljica je došla na to da upotrebljava još znatno veću količinu amonijaka u odnosu prema sudjelujućem oksidu alkilena, na pr. 1 dio alkilenovog oksida na 50 do 100 težinskih dijelova amonijaka, što omogućuje da se dobije iznos mono-oksialkilamina od 90 do 95%. Medutim ostvarenje ovih poželjnih rezultata uzrokuje nove poteškoće

u tom smislu, što, ako se hoće da radi kod atmosferskog pritiska sa vodenom otopinom amonijaka od na pr. 20%, treba upotrebiti 200 kg vode na 1 kg alkilenovog oksida. To uvjetuje veliki potrošak topline, pošto tada treba dijeliti destilacijom 200 do 400 kg vode od nastale količine oksialkilamina. Ovakav preces bio bi praktički neprimjenjiv bez upotrebe specialnih uredaja, koji omogućuju da se znatno smanji ovaj potrošak toplinske energije.

Saglasno sa predležecim pronalaskom mogu se ovi specialni rasporedi sastojati u ponovnom dobivanju latentne topline vodene pare, koju daje u velikoj količini sama destilacija, i to zahvaljujući fundamentalnom opažanju da prisustvo oksialkilamina u vodi ne povisuje nego vrlo malo njezinu tačku vrelišta. Opazilo se na pr. da kod 760 mm stupca žive iznosi tačka vrelišta:

vodene otopine od 9,8% mono-etanolamina samo 101°5;

vodene otopine od 17,5% mono-etanolamina samo 102°5;

vodene otopine od 22,4% mono-etanolamina samo 103°;

vodene otopine od 30% mono-etanolamina samo 103°5;

vodene otopine od 41,5% mono-etanolamina samo 106°;

vodene otopine od 50,5% mono-etanolamina samo 108°5.

Iz ovih brojeva se vidi, da se sa dobrim izmjenjivačem, koji radi sa prisilnom cirkulacijom i sa razlikom temperature od 2°, može praktički dobiti otopina oksialkilamina koncentracije od 30%, ako imamo na raspolaganju paru od 105°5.

Tako je dovoljno, da se adiabatском kompresijom podigne malo temperatura pare, koja je dobivena direktnom destilacijom rijetkog rastvora oksialkilamina, da bi joj se dao termički potencijal za postizavanje isparivanja dotične smjese, koju treba koncentrisati na pr. na 30%. Međutim ova koncentracija na 30% predstavlja veći dio radnje razdjeljivanja oksialkilamina i vode; tako, ako se polazi od rastopine od 0,5% treba najpre destilirati 196,7 kg vode da bi se došlo do rastopine od 30%, dok je iza toga potrebno destilirati samo 2,3 kg vode da bi se dobio čisti produkt. Ovo razmatranje pokazuje da se koncentracija od 30% može postići bez ikakvog drugog potroška osim onoga što je potreban za radnju kompresije pare. Poznato je da ovaj proces nije ekonomičan osim u slučaju, kao što je ovdje, kad pari treba neznatno povisiti temperaturu, što se može postići znatno smanjenom mehaničkom radnjom.

Uzevši da se kompresija obavlja pomoću turbokompresora sa stepenom djelovanja od 50%, dobivamo slijedeće rezultate:

1 kg žive pare (30 at, 400°) omogućuju podizanje od 100° na 107,5

7 kg pare;

1 kg žive pare (30 at, 400°) omogućuju podizanje od 100 na 110°,

5,2 kg pare;

1 kg žive pare (30 at, 400°) omogućuju podizanje od 100 na 112,5,

4 kg pare;

1 kg žive pare (30 at, 400°) omogućuju podizanje od 100 na 115°,

3,8 kg pare.

Industrijski bi se prema predležećem pronalasku mogli smanjiti približno 5 puta troškovi separacije oksialkilamina, koji troškovi ulaze u znatnom dijelu u cijenu ukupnog dobivanja.

Destilacija rastopina oksialkilamina obavlja se iza kako je odijeljen suvišni amonijak. Ovo ostranjivanje plina izvodi se barem djelomično upotrebom tople vode iz kondenzatora aparata za destilaciju. Izlučeni amonijak rastvara se u vodi i ponovno vraća u reakciju; na taj način on struji u zatvorenom krugu i dovoljno je da se nadoknađuje u količini, koja odgovara amonijaku vezanom u obliku oksialkilami-

na. Ako stoji na raspolaganju prikladan termički izmjenjivač, mogu se kod rastvaranja amonijaka dobivene kalorije upotrebiti također za odstranjivanje plina iz rastopine.

Predležeći postupak omogućuje da se radi kod običnog pritiska isto tako dobro kao i kod povišenog pritiska. Rad pod pritiskom omogućuje da se upotrebe jače koncentrovane otopine amonijačnog plina, a to ima kao posljedicu smanjenje množine vode, koju treba konačno destilirati.

Slijedeći opis uz pomoć priloženog nacrtava omogućuje lakše razumijevanje mehanizma pronalaska:

Posuda A za držanje amonijačne rastopine napaja kontinuirano reakcionu posudu B. Oksid alkilena iz H dovodi se na taj način, da je množina oksida 50 do 100 puta manja od množine amonijaka. Kontinuirano se odvodi produkt reakcije, koji je najprije djelomično oslobođen plina u predgrijaču C, a zatim potpuno oslobođen plina u koloni D. Izlučeni amonijak odvodi se vodom 1 u kolonu G, gdje se upotrebi skupa sa kroz 2 dodanim svježim amonijakom za izradu amonijačnog rastvora, koji je potreban za proces i koji se vodom 3 odvoda u posudu A. Z ovaj rastvor potrebna voda uvodi se u G ili izvana kroz 4, ili iz predgrijača C dovodom 5, ili kao kondenzat iz kolone F kroz dovod 6. Ako se to traži, može se kod rastapanja amonijaka razvijena znatna toplina (8,5 kal. po mol. NH₃) upotrebiti u nekom prikladnom termičkom izmjenjivaču za pomaganje odstranjivanja plina iz rastopine. Na dnu kolone D odvodi se kroz 7 rastopina oksialkilamina od približno 0,5% i do 100°. Ova rastopina prolazi kroz kuhalo E, gdje se koncentriše na 10—20% zagrijavanjem na 102—103°. Izlazne pare od 98—99° koje radi lakog vakuuma od usisavanja turbokompresora P struje kroz 8 ponovno se kompresijom zagrijavaju na 105° i odvođe kroz 9 u kuhalo E, gdje skupa sa kroz 10 dovadanom parom služi za grijanje rastopine. Kondenzaciona voda ove pare odvodi se kroz 11 u predgrijač C, gdje služi za djelomično istjerivanje plina iz amonijačne otopine. Otopina oksialkilamina, koncentrisana na 10—20%, koja se odvodi iz kuhala E kroz 12, rektificira se (eventualno pod malim vakuumom) u koloni F, koja je djelomično zagrijavana ispusnom parom iz turbine T turbokompresora, koja se privodi kroz 13, dok se ostatak potrebne pare dovodi kroz 14. Na dnu od F odvodi se kroz 15 dobiveni oksialkilamin. U koloni F destilirana voda kao i ona dobivena iz

pare za zagrijavanje kuhala E, koje jedna i druga mogu da sadržavaju neznatno oksialkilamina, vraćaju se u optok (kroz 11, 5, 6), kako je prije navedeno, iza kako se zasite amonijakom u G.

Primjer I

Recipient od 500 litara kapaciteta napaja se kontinuirano sa 250 kg/sat vodene rastopine amonijaka od 20% i 1 kg/sat etilena oksida. Za vrijeme cijele operacije održava se temperatura na 15° i radi se kod atmosferskog pritiska. Produkt bez plina najprije se koncentrira odstranjivanjem 190 kg vode. Ovom destilacijom dobivena para hvata se jednim turbokompresorom i toliko komprimira da njezina temperatura naraste na 105°, pa ona poslije toga služi za grijanje kuhala u kojemu se vrši koncentracija. Destilacija i rektifikacija koncentrirane otopine omogućuje da se dobije 1,25 kg monoetanolamina, što čini iznos od 95%, dok se ostatak oksida etilena dobije u obliku dietanolamina.

Primjer II

Posuda od 500 l napajana je neprekidno sa 200 kg/sat vodene rastopine amonijaka od 25% i sa 1 kg/sat oksida propilena, što predstavlja omjer oksid: NH₃: voda jednak 1 : 50 : 150. Radi se kod 30° i običnog pritiska. Poslije istjerivanja plina koncentrira se rastopina na taj način da se destilira 140 kg vodene pare, kojoj se kompresijom podigne temperatura na 107° iza čega ona služi za grijanje kuhala za

koncentraciju. Dobije se monopropanolamin u iznosu od 90%.

Primjer III

Posuda od 250 litara puni se neprekidno pod tlakom od 4 at. sa 100 kg vodene rastopine amonijaka od 50% i 1 kg oksida etilena. Radi se kod 25°. Neprekidno se pretače produkt reakcije u jednu posudu, koja se također drži pod tlakom od 4 at. i grije na 110°, te se u njoj obavlja istjerivanje plina; istjerani amonijak upotrebljava se za zasićivanje rastopine pod 4 at., dok se pridodavanje amonijaka vrši iz posude sa tekućim amonijakom tako da se proces može odvijati bez kompresora.

Poslije istjerivanja plina vrši se ekspanzija i koncentracija rastopine. Kod ove koncentracije otpuštena para ponovno se zagrijava kompresijom, pa onda služi za zagrijavanje aparata za koncentraciju. Konačna destilacija omogućuje da se dobije monoetanolamin.

Patentni zahtev:

Postupak za proizvodnju primarnih oksialkilamina djelovanjem amonijaka na oksid alkilena, naznačen time, što se na jedan dio oksida alkilena upotrebljava barem 25 dijelova amonijaka i što se za koncentraciju razrijeđene rastopine oksialkilamina upotrebljavaju kao zagrijevno sredstvo same pare, dobivene tom koncentracijom, iza kako im je adiabatskom kompresijom povišena temperatura za 5 do 10° C.

grupa je toga dođe da se jedinstveni tip X. C₆H₄. SO₂NH₂ tako prevodi u NH₂ C₆H₄. SO₂NH₂ u kojoj R predstavlja ostatak kakve heterociklične baze.

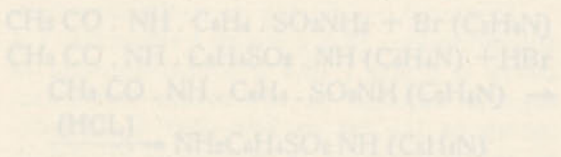
Sad je navedeno da X može biti halogen i atom nekog halogena kao R je fluor p-halogenobenzol može dakle biti kondenzovan sa kakvim drugim derivatom piridina, kvinolina i izolinolina, posle čega halogeni proizvod kondenzacije daje, kad se na njega dejstvuje amonijakom ili nekim primarnim ili sekundarnim aminom, željeni p-amino-benzol-sulfamid-derivat.

Nije je radi primera reakcija navedena kondenzacija p-hlor-benzol-sulfonilorida sa 2-amino-piridinom i pakredno dejstvo na p-hlor-benzol-sulfamid-piridin amonijakom.



linu (piridin, kvolin, i izolinolin).

Medu sulfamidima koji mogu biti prevedeni u amino dejstvo nalaze se grupa acetilamino, grupa nitro i halogeni. Na p-acetilamino-benzol-sulfamid može biti kondenzovan sa 2-bromo-piridinom. Tako dobiveni p-acetil-amino-benzol-sulfamido-piridin daje hidrolizom željeno amino jedinjenje.



Sledeći primeri, bez ikakvog ograničenja, pokazuju kako pronalazak može biti ostvaren.

Primer 1. — 16,5 g p-hlor-benzol-sulfonilorida doda se rastvoru od 7 g 2-amino-piridina u 20 cm³ piridina. Posle zagrijavanja od 15 minuta na 90° doda se voda i

