



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotarârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **97-01682**

(22) Data de depozit: **05.09.1997**

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.09.1998 BOPI nr. **9/1998**

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**RO 96953; RO 73666; JP 7642107;
RO 111189**

(71) Solicitant: **S.C. CHIMCOMPLEX S.A., BORZEȘTI, RO;**

(73) Titular: **S.C. CHIMCOMPLEX S.A., BORZEȘTI, RO;**

(72) Inventatori: **ADAM VICTOR, ONEȘTI, RO; ADAM IUSTIN, ONEȘTI, RO; BĂNCILĂ VIRGILIU, ONEȘTI, RO; DELIU ION, ONEȘTI, RO; PRISĂCARIU DANIEL, ONEȘTI, RO;**

(74) Mandatar:

(54) **PROCEDEU DE SINTEZĂ A N-METILPIROLIDONEI**

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de sinteză a N-metilpirolidonei utilizată ca solvent, la fabricarea maselor plastice, a diferitelor rășini și lacuri, la filarea poliamidei, în industria de vopsele și pigmenți și cu randamente mari de separare, în procesele de absorbție selectivă a hidrocarburilor, ca solvent selectiv. Procedeu conform invenției constă în amidarea *gama*-butirolactonei cu monometilamina, în sistem continuu, în fază

omogenă lichidă, urmată de ciclizarea intermediarului hidroxi N-metilbutiramida și de izolarea produsului finit prin rectificare la vid, etapa de amidare fiind condusă la presiune de $(90...100) \times 10^5$ N/m² și temperatură de 150...170°C, la ieșirea din reactor, la o viteză lineară a amestecului de reactanți între 0,02...0,05 m/s, urmată de preîncălzirea amestecului la 280...290°C, la aceeași presiune ca în prima etapă.

Revendicări: 1

RO 113640 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de sinteză a N-metilpirolidonei, produs cu largi utilizări în industria maselor plastice, a diferitelor lacuri și rășini fiind utilizat ca solvent, cu utilizări în filarea poliamidei, în procesele de absorbție selectivă a hidrocarburilor (cum sunt acetilena, butadiena), unde prezintă randamente mari de separare.

Sunt cunoscute diferite procedee de preparare a N-metilpirolidonei. Majoritatea procedeeelor supun *gamma*-butirolactona procesului de amidare cu soluție apoasă de monometilamină, urmată de ciclizarea produsului intermediar, numit hidroxi N-metil butiramidă, la produsul finit numit N-metil pirolidonă.

Pentru obținerea *gamma*-butirolactonei se utilizează diferite materii prime. Astfel, se cunoaște un procedeu care utilizează ca materii prime acetilena și formaldehida, unde, în urma reacției dintre acestea, se obține butandiol. Butandiolul este hidrogenat la *gamma*-butirolactonă, care, prin amidare cu monometilamina, conduce la obținerea de N-metilpirolidonă.

Procedeu ce are la bază reacția de hidrogenare a anhidridei maleice la *gamma*-butirolactonă, urmată de amidarea acesteia cu monometilamina, are cea mai largă utilizare. Sunt cunoscute procedee care utilizează condiții de lucru diferite în reacția de amidare a *gamma*-butirolactonei cu monometilamina.

Astfel, se cunoaște un procedeu de preparare a N-metilpirolidonei din *gamma*-butirolactonă, monometilamină și apă, la raporturi molare de 1:1,4:4, la presiune de $45...50 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ și 250°C (JP 7642107).

Pentru a obține un produs cât mai stabil, se cunoaște un procedeu de preparare a N-metilpirolidonei prin tratarea *gamma*-butirolactonei cu soluție apoasă de monometilamină 50 % și ciclizarea hidroxi-N-metilbutiramidei, produsul amidat fiind tratat cu o fracțiune de N-metilpirolidonă proaspăt rectificată (RO 96953).

Un procedeu de preparare a 2 pirolidonelor, printre care este enume-

rată și N-metilpirolidona, realizează sinteza în faza gazoasă plecând de la *gamma*-butirolactonă și amină într-un reactor ce conține catalizator format din oxizi de cupru, cobalt și titan, timp de 3 h la 270°C (JP 7400259).

Un alt procedeu, ce asigură o conversie totală a *gamma*-butirolactonei și randamente în N-metilpirolidonă de 98...99 %, realizează sinteza N-metilpirolidonei printr-un procedeu continuu în fază lichidă omogenă, unde în prima etapă la raporturi molare de 1:1,22:2,1 dintre *gamma*-butirolactonă, monometilamină și apă la presiunea de maximum $2 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ și temperatura de $40...50^\circ\text{C}$ are loc reacția de amidare urmată de faza a doua de reacție de ciclizare, ce are loc la temperatura de $280...290^\circ\text{C}$ și presiunea de $(90...100) \times 10^5 \text{ N/m}^2$ (RO 111189).

Dezavantajele procedeeelor enumerate mai sus constau în pierderi de monometilamină la faza de amidare unde reacția este condusă, de regulă, la presiune atmosferică, instabilitatea produsului finit, datorită timpului de staționare mic a produsului amidat la faza de ciclizare, timpul foarte mare al reacției de amidare (10...12 h) pentru preîntâmpinarea degajării monometilaminei din masa de reacție, consumuri energetice mărite datorate vehiculării și stocării produsului amidat, a răcirii produsului în faza de amidare, urmată de preîncălzire în faza de ciclizare.

Prezenta invenția se referă la un procedeu de sinteză a N-metilpirolidonei prin reacția γ -butirolactonei cu monometilamina în prezența apei, realizată în două etape: etapa de amidare are loc la presiunea de $(90...100) \times 10^5 \text{ N/m}^2$ și temperatura de 150 și 170°C la ieșirea din reactor, la o viteză liniară a amestecului de reacție între 0,02 și 0,05 m/s, urmată de preîncălzirea amestecului la $260...270^\circ\text{C}$, iar în etapa a doua, reacția de ciclizare a intermediarului rezultat are loc la o temperatură de $280...290^\circ\text{C}$, la aceeași presiune ca în prima etapă, la parametri în limitele menționate, urmată de izolarea produ-

sului finit în condiții obișnuite.

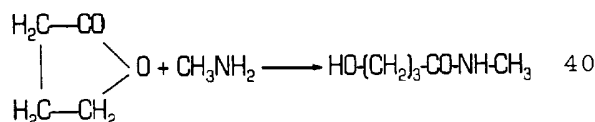
Procedeeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- se elimină stocarea produsului intermediar și se reduce mult timpul necesar formării hidroxi-N-metilbutiramidei;
- se utilizează căldura de reacție în vederea încălzirii produsului de reacție ce se supune ciclizării;
- se elimină consumul de apă de răcire;
- se elimină consumul de energie, prin eliminarea a trei agitatoare;
- se reduc consumurile specifice de *gamma*-butirolactonă și monometilamină;
- se reduc cheltuielile necesare întreținerii utilajelor eferente.

Conform invenției, reacția de amidare are loc într-un reactor tubular prevăzut cu umplutură metalică specială de tip Sulzer, cuplat cu reactorul de ciclizare și amplasat înaintea acestuia.

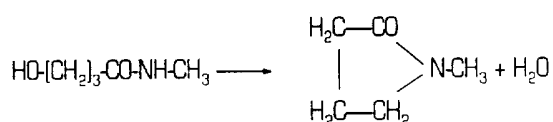
Reactorul constă într-un tub metalic rezistent la presiune și temperatură, cu diametrul cuprins între 60 și 100 mm și lungimea de 1,5...2,5 m, în funcție de debitul de *gamma*-butirolactonă supusă amidării, prevăzut cu umplutura metalică specială tip Sulzer.

În acest reactor are loc reacția dintre *gamma*-butirolactonă și monometilamină la presiunea de (90...100) x 10⁵ N/m² și temperatura de 150...170°C la ieșirea din reactor. Reacția chimică ce are loc se desfășoară după următoarea formulă:



Reacția fiind exotermă, la fiecare mol de produs format se degajă 60 kJ. Datorită degajării căldurii de reacție, amestecul de produs amidat ce iese din reactor va avea 150...170°C.

Hidroxi-N-metilbutiramida formată trece în N-metilpirolidonă în reactorul de ciclizare conform reacției:



Procedeeul de obținere conform invenției se desfășoară în condițiile descrise în continuare. Obținerea N-metilpirolidonei are loc într-o singură fază, în două etape. În prima etapă, într-un reactor tubular are loc reacția de amidare a *gamma*-butirolactonei în condiții adiabactice la o temperatură până la 170°C, la presiunea de (90...100) x 10⁵ N/m² la un raport molar între *gamma*-butirolactonă, metilamină și apă de 1:1,22:2,1.

Amestecul de reacție parcurge reactorul tubular, prevăzut cu umplutura Sulzer, cu o viteză liniară cuprinsă între 0,03 și 0,04 m/s. Produsul de reacție părăsește reactorul cu o temperatură de 150...170°C, temperatură realizată datorită căldurii de reacție.

Produsul amidat trece prin încălzitorul reactorului de ciclizare, unde este încălzit la 260...280°C prin intermediul unui agent termic (ulei), apoi intră în reactorul de ciclizare unde, în etapa a doua, are loc reacția de ciclizare la temperatura de 280...290°C și presiunea de (90...100) x 10⁵ N/m².

Pentru a evita apariția de *gamma*-butirolactonă nereacționată în produsul finit, greu separabilă de N-metilpirolidonă din cauza punctelor de fierbere apropiate, se lucrează cu exces de monometilamină față de necesarul stoichiometric.

Timpul de reacție în reactorul de ciclizare trebuie să fie mai mare de două h, lucru realizat prin raportul dintre H/D > 85, fapt ce asigură o stabilitate perfectă a produsului finit.

Procedeeul, conform invenției, elimină dezavantajele menționate anterior, prin aceea că, pentru reacția de amidare utilizează un reactor tubular adiabatic, prevăzut cu umplutura specială, cuplat cu reactorul de ciclizare și amplasat înaintea acestuia, realizează reacția de amidare la presiune egală cu presiunea necesară reacției de ciclizare, respectiv

(90...100) x 10⁵ N/m², la o diferență de temperatură între intrare și ieșire din reactor de 150...160°C, cu o viteză liniară de curgere a reactanților prin reactor cuprinsă între 0,02 și 0,05 m/s.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției.

Într-un reactor tubular orizontal, prevăzut cu umplutură specială de tip Sulzer, se introduc, cu ajutorul unei pompe de presiune, 290...310 părți în greutate/h *gamma*-butirolactonă și 260...270 părți în greutate/h soluție apoasă de monometilamină cu o concentrație de 50 % în greutate.

Alimentarea reactorului cu cantitățile de mai sus realizează un raport molar *gamma*-butirolactonă, monometilamină și apă de 1:1,22:2,1. Reactanții sunt introduși în reactor la temperatura mediului ambinat. Amestecul de reacție, cu o viteză liniară cuprinsă între 0,03 și 0,04 m/s parcurge reactorul cu umplutură. Produsul de reacție, hidroxil-N-metil-butiramida, părăsește reactorul cu o temperatură de 150...160°C, realizată datorită căldurii de reacție și intră în preîncălzitorul reactorului de ciclizare. În preîncălzitor, datorită căldurii cedate de agentul termic, are loc încălzirea produsului de reacție la 260...280°C, temperatură cu care acesta intră în reactorul de ciclizare. Produsul parcurge tuburile reactorului de ciclizare cu o viteză volumară de 0,4 h⁻¹ și o viteză liniară de 0,027 m/s. Temperatura reactorului de ciclizare este menținută la 280...290°C prin circulație de agent termic (ulei) în manta. Este necesar ca raportul dintre înălțimea tubului reactorului de ciclizare și diametrul acestuia să fie $H/D \geq 85$. Această valoare, în condițiile alimentării cu cantitățile de reactanți arătate mai sus, asigură un timp de reacție mai mare de 2 h, ce asigură ciclizarea completă a hidroxil-N-metilbutiramidei la N-metilpirolidonă.

Presiunea în sistem este menținută la valoarea de (90...100) x 10⁵ cu ajutorul unui ventil de reglare automată amplasat pe linia de evacuare a produsului de reacție.

Pentru reducerea la minimum a pulsațiilor din sistem datorate pompei cu piston de la alimentarea reactanților, înainte de ventilul de reglare a presiunii s-a amplasat un amortizor de pulsații prevăzut cu pernă de azot deasupra lichidului, cu rol de compensare a variațiilor de presiune.

Din reactorul de ciclizare sunt evacuate 550...580 părți în greutate amestec de reacție având compoziția în greutate în jurul valorilor: 60,3 % N-metilpirolidonă; 4,3 % monometilamină; 34,2 % apă; 1,2 % rășini.

Separarea N-metilpirolidonei din masa de reacție are loc în coloane de rectificare conform procedeelelor cunoscute și nu face obiectul acestei invenții.

Important în cadrul procedeeului expus este menținerea raporturilor molare dintre reactanți de 1:1,22:2,1, a vitezei liniare în reactorul cu umplutură cuprinsă între 0,03 și 0,04 m/s și a raportului $H/D \geq 85$ la reactorul de ciclizare. Aceste valori se pot obține prin variația debitului de alimentare cu reactanți și a caracteristicilor constructive ale celor două reactoare.

Procedeeul conform invenției asigură un randament de 98...99 %, cu o conversie totală a *gamma*-butirolactonei și un consum de monometilamină de maximum 6 % mai mare decât cel stoichiometric.

Revendicare

Procedeeu de sinteză a N-metilpirolidonei, în sistem continuu, în faza lichidă omogenă, prin reacția *gamma*-butirolactonei cu monometilamina în prezența apei, realizată în două etape, constând în amidarea lactonei cu monometilamina la raport molar între reactanți de 1:1,22:2,1 și a doua etapă constând în ciclizarea intermediarului hidroxil-N-metilbutiramida la 280...290°C, la presiunea de (90...100) x 10⁵ N/m², viteză volumară 0,38...0,42 h⁻¹ și viteză liniară de 0,027 m/s, urmată de izolarea produsului finit prin rectificare la vid, **caracterizat prin aceea că**, în scopul reducerii consumurilor specifice de materii

prime, a consumurilor energetice și a consumurilor specifice de agent termic, a simplificării și optimizării procesului, etapa de amidare are loc la presiunea de $(90...100) \times 10^5 \text{ N/m}^2$ și temperatura de $150...170^\circ\text{C}$ la ieșirea din reactor, la o viteză liniară a amestecului de reacție între $0,02$ și $0,05 \text{ m/s}$, urmată de pre-

5 încălzirea amestecului la $260 \dots 270^\circ\text{C}$, iar în etapa a doua, reacția de ciclizare a intermediarului rezultat are loc la o temperatură de $280...290^\circ\text{C}$, la aceeași presiune ca în prima etapă, la parametri în limitele menționate, urmată de izolarea produsului finit în condiții obișnuite.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Marin Elena**

Examinator: **chim. Gruia Amelia**

