



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.03.77 (P. 196593)

Pierwszeństwo: 12.03.76 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1981

Int. Cl.² C07C
103/127

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: UCB S. A., Saint-Gilles-lez-Bruxelles (Belgia)

Sposób wytwarzania formamidu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania formamidu w reakcji tlenku węgla z amoniakiem lub pierwszo- albo drugorzędową alkiloaminą w obecności roztworu metanolowego metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych jako katalizatora, przy podwyższonym ciśnieniu i temperaturze.

Znane są sposoby wytwarzania formamidu i alkilopodstawionego formamidu, opisane zwłaszcza w Ulmann'a „Encyklopedie der technischen Chemie”, III 1956 r., tom 7, str. 672—678. Spośród tych sposobów najbardziej interesującym z punktu widzenia przemysłowego są te, w których ze względu na niewielki koszt i łatwość uzyskania surowców stosuje się tlenek węgla i amoniak lub alkiloaminę, i w których jako katalizator stosuje się roztwór metanolowy metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, korzystnie metanolanu sodowego.

Jednakże wytwarzanie formamidów na tej drodze napotyka na szereg trudności technicznych, które są rozwiązywane z większym lub mniejszym powodzeniem. Pierwszą trudnością jest to, że ta reakcja ma charakter izotermiczny, a zatem wydziela się ciepło w ilości około 27 kcal na mol dwumetyloformamidu utworzonego w tej reakcji z tlenku węgla i dwumetyloaminy. Jest więc konieczne stosowanie bardzo skutecznych środków wymiany ciepła jeśli się chce prawidłowo rozproszyć ciepło reakcji. Inną niedogodnością jest to, że metanolan

2

metalowy alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych stosowany jako katalizator, który ma dobrą rozpuszczalność w metanolu, ma tylko średnią rozpuszczalność w formamidach utworzonych w reakcji jak to wskazuje zamieszczona poniżej tablica, dla dwumetyloformamidu.

Rozpuszczalność metanolanu sodowego w układzie DMF/CH₃OH w temperaturze otoczenia w % wagowych:

DMF	CH ₃ OH	CH ₃ ONa
100	0	0,06
99	1	0,72
90	10	4,46
80	20	10,67
60	40	>14,7
40	60	>20,6
20	80	>25,6

gdzie DMF oznacza dwumetyloformamid, CH₃OH — metanol, CH₃ONa — metanolan sodowy.

W rezultacie osadza się stała warstwa katalizatora, która powoduje zatykanie przewodów i zaworów instalacji a także stałe inkrustacje na powierzchniach wymiennika ciepła, a w wyniku tego powstaje coraz gorsza wymiana ciepła w miarę upływu czasu. Trzecią trudnością jest to, że w obecności wilgoci metanolan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych reaguje z tlenkiem węgla

tworząc mrówczan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, który jest również bardzo mało rozpuszczalny w mieszaninie reakcyjnej i powoduje te same niedogodności w prowadzeniu sposobu jakiego podano powyżej dla metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych, i jakiego podano w poniższej tablicy w przypadku dwumetyloformamidu.

Rozpuszczalność mrówczanu sodowego w układzie DMF/CH₃OH w temperaturze otoczenia w % wagowych

DMF	CH ₃ OH	HCOONa
100	0	0
80	20	0,36
60	40	1,07
20	80	2,77
0	100	3,3

gdzie HCOONa oznacza mrówczan sodowy.

Wzrostowi temu towarzyszy progresywne zmniejszenie aktywności katalizatora z powodu jego rozproszenia w mrówczanie metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych który sam nie katalizuje przemiany amoniaku i/lub amin i tlenku węgla w odpowiednie formamidy. Co więcej, reakcja ta zachodzi obecnie w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia, które należałoby korzystnie obniżyć w celu zmniejszenia kosztów zarówno inwestycyjnych jak i eksploatacyjnych.

Patent japoński nr 306134 opisuje sposób, w którym wywołuje się krążenie mieszaniny reakcyjnej między reaktorem i wymiennikiem ciepła, przy czym element wywołujący krążenie jest utworzony przez zwężkę Venturiego, w którą wprowadza się tlenek węgla pod zwiększonym ciśnieniem jako czynnik nośny ciekłej mieszaniny reakcyjnej. W tym sposobie osiąga się skuteczne rozproszenie ciepła reakcji jednakże mimo wszystko tworzy się osad katalizatora, który progresywnie zmniejsza przepływ mieszaniny reakcyjnej w przewodach, jak również zmniejsza wymianę ciepła między mieszaniną reakcyjną i powierzchnią chłodzącą wymiennika ciepła. Ponadto rozproszone pęcherzyki gazu w ośrodku ciepłym są stosunkowo powiększone a w wyniku powierzchni kontaktu gazu i cieczy jest niedostateczna.

Z powyższych względów w patencie brytyjskim nr 1213173 podano sposób, w którym proponuje się uniknięcie niedogodności wskazanych powyżej.

Sposób ten polega na umieszczeniu pompy tłoczącej ciecz w układzie reaktor-wymiennik ciepła, który został opisany w patencie japońskim nr 306134. Mieszanina ciepła jest dostarczana pompą do zwężki Venturiego przy wydajności, która jest co najmniej o 50% większa od wydajności, przy której ciepla mieszanina pod ciśnieniem atmosferycznym, byłaby zasysana siłą ssącą strumienia gazu. W wyniku tego stwierdzono najlepsze rozmieszczenie pęcherzyków gazowych a także zmniejszenie ich wymiaru, co zapewnia lepszy kontakt między fazą ciekłą i fazą gazową. Ponadto z powodu obecności pompy, stałe warstwy katalizatora mają mniejszą tendencję do odkładania się na skutek przepływu turbulenty powodowanego przez tę pompę.

Jednakże sposób ten ma jeszcze inne znaczne niedogodności w skali technicznej. Tutaj przede wszystkim należy wskazać konieczność zawrócenia do obiegu tlenku węgla, który nie brał udziału w reakcji. Przed wprowadzeniem go do reaktora, resztkę tlenku węgla musi być uwolniona od lotnych składników, które są w nim zawarte, a następnie sprężona przed zmieszczeniem jej go z tlenkiem węgla doprowadzonym do reaktora z zewnątrz. Wymagane są więc znaczne dodatkowe koszty inwestycyjne praktycznie zwiększające dwukrotnie koszt instalacji. Ponadto energia zużywana przez kompresor jest znaczna. Do tego dochodzą jeszcze dodatkowe koszty zainstalowania pompy i utrzymania jej w ruchu.

Następnie, wydajność nie jest dostateczna ze względu na ilość wytwarzanego formamidu lub formamidów na godzinę i na litr pojemności urządzenia. Ponadto temperaturę i ciśnienie należy utrzymywać na względnie wysokim poziomie.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu syntezy formamidu lub formamidów z tlenku węgla i amoniaku lub Irzęd.- albo Iirzęd.- alkiloaminy w obecności metanolanu metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych jako katalizatora, który nie posiadałby niedogodności znanych obecnie sposobów, a zwłaszcza wynikających z patentu japońskiego nr 306134 i patentu brytyjskiego nr 1213173.

Cel ten został osiągnięty przez opracowanie ulepszonego sposobu wytwarzania formamidu, w którym przy podwyższonym ciśnieniu i temperaturze w strefie reakcji, poddaje się reakcji strumień gazowy zawierający tlenek węgla, z zawróconym do obiegu strumieniem ciekłej mieszaniny reakcyjnej zawierającej związek azotu wybrany z amoniaku, alkiloaminy pierwszorzędowej lub alkiloaminy drugorzędowej, roztwór metanolowy metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych jako katalizatora i formamidu będącego produktem reakcji. W sposobie tym odprowadza się część strumienia ciekłej mieszaniny reakcyjnej w celu odzyskania produktów reakcji. Istota wynalazku polega na tym, że zawrócony do obiegu strumień ciekłej mieszaniny reakcyjnej stosuje się do zasysania i rozpraszania strumienia gazowego w strefie reakcji.

Sposób według wynalazku może być przeprowadzony na dowolnym urządzeniu, w którym zawracany do obiegu strumień ciekłej mieszaniny reakcyjnej może być stosowany do zasysania i rozpraszania strumienia gazu w strefie reakcji. Jednakże stosuje się korzystnie urządzenie zawierające zbiornik reakcyjny, pompę do zawracania do obiegu strumienia ciekłej mieszaniny reakcyjnej, wymiennik ciepła i urządzenie zasysające i rozpraszające strumień gazu w strumieniu ciekłej mieszaniny reakcyjnej, takie jak opisano poniżej.

W odróżnieniu więc od sposobów znanych z cytowanych wcześniej patentów czynnikiem nośnym w ciekłym środowisku reakcyjnym jest nie tlenek węgla lub ciepla mieszanina reakcyjna, która jest czynnikiem nośnym tlenku węgla lub strumienia gazowego zawierającego ten tlenek węgla. Z przemysłowego punktu widzenia ta różnica ma znaczny wpływ na obniżenie kosztów przeprowadzenia spo-

sobu, ponieważ w sposobie według wynalazku nie ma potrzeby zwracania do obiegu tlenku węgla. Umożliwia to uniknięcie znacznych kosztów inwestycji jak i eksploatacyjnych, o których wspomniano wyżej.

Ponadto wytwarzanie jest znacznie polepszone ze względu na warunki zmniejszonej temperatury i ciśnienia w stosunku do warunków zalecanych w cytowanych patentach, otrzymując tym nie mniej większą praktycznie ilość produktu reakcji. Ponadto sposób według wynalazku jest łatwiejszy do ciągłego prowadzenia.

W celu lepszego zrozumienia cech sposobu według wynalazku, na rysunku, na fig. 1 przedstawiono urządzenie do wytwarzania formamidu, a na fig. 2 — wykres zależności wydajności dwumetyloformamidu od zawartości procentowej metanolanu sodowego.

Urządzenie to zawiera zbiornik reakcyjny 1, pompę 2, wymiennik ciepła 3 i urządzenie 4 do zasysania i rozpraszania tlenku węgla w ciekłej mieszaninie reakcyjnej, która krąży w kierunku wskazanym strzałką (fig. 1) między zbiornikiem 1 a wymiennikiem 3 poprzez pompę 2. Urządzenie 4 ma dziurkowaną płytę, poprzez którą przechodzą cienkie strumienie ciekłej mieszaniny reakcyjnej, które następnie uderzają o płytę tworząc mgłę z fazą gazową. W ten sposób powstaje wewnętrzny wzajemny kontakt między fazą gazową i fazą ciekłą. Na rysunku tym przedstawiono urządzenie 4 w postaci zwężki Venturiego z tym, że oczywiście to urządzenie może mieć postać każdego innego urządzenia zapewniającego zasysanie fazy gazowej przez fazę ciekłą powodując wzajemne mieszanie tych dwóch faz.

Tlenek węgla, lub zawierająca go mieszanina gazowa, wprowadzany jest ze stałą wydajnością przewodem 5 do części górnej zbiornika 1 zbierającej fazę gazową, podczas gdy amoniak lub Irzęd.- albo Irzęd.- amina, które zawierają metanolan metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych w roztworze w metanolu, wprowadzany jest ze stałą wydajnością przewodem 6 poniżej poziomu 11 oddzielania fazy gazowej od fazy ciekłej. W miarę potrzeby związek azotu i katalizator mogą być wprowadzone oddzielnie jednakże ten przykład wykonania nie został przedstawiony.

Gazy oczyszczone głównie obojętne gazy pomocnicze o bardzo małej ilości tlenku węgla, wychodzą ze zbiornika 1 przewodem 7. W urządzeniu jest utrzymywane stałe ciśnienie w wyniku stałej wydajności reakcji i dzięki zasilaniu poprzez zawór 8 ustawiony na żądane ciśnienie reakcji. Kondensator 9 zatrzymuje produkty unoszone ewentualnie przez obojętne gazy, przy czym jest on stosowany tylko w przypadku bardzo rozrzedzonego tlenku węgla. Mieszanina reakcyjna jest usuwana z urządzenia przez zawór 10 ustawiony do utrzymywania ciekłej mieszaniny reakcyjnej na poziomie 11 w zbiorniku 1, przy czym ilość mieszaniny reakcyjnej, którą odprowadza się z urządzenia jest każdorazowo stała, proporcjonalna do doprowadzanej ilości odczynników.

W celu uniknięcia, żeby rozproszona faza gazowa nierozpuszczana w środowisku reakcyjnym

była tłoczona przez pompę 2, co powodowałoby szkodliwą kawitację, należy stosować zbiornik reakcyjny, którego wysokość byłaby dostatecznie duża, aby nierozpuszczone pęcherze gazowe mogły powracać w wyniku różnicy gęstości, na powierzchnię oddzielającą 11 fazę gazową od fazy ciekłej bez konieczności stosowania pompy 2 w obiegu fazy ciekłej.

Wydatek pompy musi być dostatecznie duży aby zapewnić dobrą wymianę ciepła między zbiornikiem 1 i wymiennikiem 3 tak, aby w zbiorniku reakcyjnym panowała stała temperatura w granicach 50—200°C, korzystnie w granicach 60—100°C i tak aby ustalić powierzchnię kontaktu fazy gazowej z fazą ciekłą na poziomie 750—5000 m²/m³, korzystnie 1000—2000 m²/m³ fazy ciekłej.

W wymienniku 3 wymiana ciepła między ciekłą mieszaniną reakcyjną i płynem ogrzewającym i/lub chłodzącym dokonuje się nie bezpośrednio poprzez powierzchnię do wymiany ciepła.

Ciśnienie panujące w urządzeniu podczas stosowania sposobu według wynalazku jest zawarte w granicach od 5 do 110, korzystnie od 10 do 25 barów. Jest oczywiste, że można stosować ciśnienie wyższe, ale tracąc w wyniku jedną z korzyści sposobu według wynalazku.

Tlenek węgla stosowany w sposobie według wynalazku może być czystym tlenkiem węgla lub mieszaniną gazową zawierającą tlenek węgla i gazy obojętne jak na przykład wodór, azot, węglowodory itp. Zawartość tlenku węgla w zasilającej fazie gazowej wynosi od 20 do 100% objętościowych, korzystnie od 50 do 100% objętościowych. Korzystnie tlenek węgla lub zawierająca go mieszanina gazowa zawiera możliwie najmniejszą ilość wody, na przykład mniejszą od 5 ppm, ponieważ woda niszczy katalizator tworząc osad mrówczanu metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych.

Amoniak stosowany do wytwarzania formamidu niepodstawionego alkilem, sposobem według wynalazku może mieć jakość techniczną taką jaką ma amoniak dostarczany w postaci płynu w butlach pod ciśnieniem. Może on być dostarczany do zbiornika reakcyjnego w postaci gazu ale korzystnie jest dostarczany w stanie ciekłym. Zawartość wody w amoniaku powinna być możliwie najniższa z racji wyżej wymienionych, na przykład niższa od 5 ppm.

W zasadzie nie stoi na przeszkodzie żeby w sposobie według wynalazku stosować monoalkiloaminy i dwualkiloaminy, których rodnik alkilowy zawiera dowolną liczbę atomów węgla. Jednakże z handlowego punktu widzenia mono- i dwualkiloaminy zawierające 1 lub 2 atomy węgla w rodniku alkilowym są najkorzystniejsze a zwłaszcza mono- i dwumetyloamina; umożliwia to otrzymanie sposobem według wynalazku monometyloformamidu i dwumetyloformamidu. Alkiloaminy stosowane w sposobie według wynalazku mogą być produktami o jakości technicznej jednakże, jak to już wyżej wskazano, zawartość wody powinna być w nich możliwie najmniejsza, na przykład niższa od 100 ppm.

Jeśli pragnie się otrzymać jedynie formamid ewentualnie podstawiony alkilem stosunek molarny tlen-

ku węgla i związku azotu w sposobie według wynalazku korzystnie winien być zawarty w granicach 0,2—2, korzystnie 0,2—1. Jednakże metanol stosowany do rozpuszczania metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem rzadkich może reagować z tlenkiem węgla tworząc mrówczan metylowy. W innym przykładzie wykonania sposobu według wynalazku można otrzymać produkt reakcji, który zawiera jednocześnie formamid ewentualnie alkilopodstawiony i pewną zmienną ilość mrówczanu metylowego. W tym przypadku stosuje się ilość tlenku węgla zwiększoną w stosunku do ilości stechiometrycznej związku azotu a produkt reakcji zawiera tym więcej mrówczanu metylowego im więcej zastosuje się metanolu (patrz przykład V), w tym przypadku stosunek tlenku węgla do związku azotu jest korzystnie jak 1:1,4.

Oddzielanie formamidu ewentualnie alkilopodstawionego z mrówczanem metylowym od produktu reakcji dokonuje się bardzo łatwo przez destylację, ze względu na dużą różnicę temperatur wrzenia formamidu, metanolu i mrówczanu metylowego.

Formamid: 105-6°C/11 mmHg

Metyloformamid: 180—185°C/760 mmHg

Dwumetyloformamid: 153°C/758 mmHg

Metanol: 65°C/760 mmHg

Mrówczan metylowy: 31,5°C/760 mmHg

W sposobie według wynalazku jako katalizator stosuje się metanolan metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych. Korzystnym katalizatorem jest metanolan sodowy. Katalizator jest stosowany w postaci roztworu metanolu o stężeniu 1—30% wagowych, korzystnie 1—5% wagowych. Ilość dodawanego katalizatora w przeliczeniu na 100% metanolan wynosi 0,2—4% wagowych, korzystnie 0,4—2,5% wagowych w stosunku do ilości stosowanego związku azotu. Roztwór metanolowy metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych może być dodawany oddzielnie do opisanego uprzednio urządzenia, jednakże możliwe jest również wstępne mieszanie roztworu katalitycznego z amoniakiem lub z alkilaminą pierwszo- lub drugorzędową przed wprowadzeniem do urządzenia.

Wydajności formamidów otrzymywanych sposobem według wynalazku są zasadniczo ilościowe, i wynoszą praktycznie 100% molowych w przeliczeniu na związek azotu i co najmniej 90%, a nawet co najmniej 95% molowych w przeliczeniu na tlenek węgla czysty technicznie. W przypadku gdy stosuje się tlenek węgla zmieszany z gazami obojętymi wydajność produktu reakcji jest funkcją parcjalnego ciśnienia tlenku węgla w mieszaninie gazów, przy czym wydajność wzrasta wraz ze wzrostem zawartości tlenku węgla osiągając co najmniej 90% a nawet co najmniej 95% molowych czystego technicznie tlenku węgla.

Korzystną cechą sposobu według wynalazku jest jego wielka elastyczność, którą należy przypisać z jednej strony dobrej wymianie ciepła powodującej dobrą wydajność, a z drugiej strony znacznemu współczynnikowi krążenia ciekłej mieszaniny reakcyjnej, zapewniającemu nie tylko dobrą stabilność temperatury reakcji ale i kontakt optymalny fazy gazowej i fazy ciekłej, a także brak

warstw stałych utworzonych z metanolanu i/lub mrówczanu metalu alkalicznego lub ziem alkalicznych na wewnętrznych powierzchniach urządzenia, zwłaszcza na powierzchniach wymiennika ciepła, gdyż cały stały osad ewentualnie utworzony, jest zawieszony w fazie ciekłej wskutek turbulentnego przepływu wywołanego przez pompę. Unika się zatem problemu odkładania warstw stałych, napotykanego w znanych sposobach. Ponadto elastyczność sposobu umożliwia, w miarę potrzeby, stosowanie zmiennych ilości katalizatora, zmiennych ciśnień tlenku węgla, zmiennych temperatur reakcji, zmiennych współczynników krążenia mieszaniny reakcyjnej, jednoczesnego wytwarzania formamidów i mrówczanu metylowego itd, i to w tym samym urządzeniu.

Inną korzystną cechą jest to, że ciepla mieszanina reakcyjna zajmuje objętość co najmniej 80%, a korzystnie 90% całkowitej użytecznej objętości urządzenia, umożliwia to znaczne zmniejszenie kosztów konstrukcji i instalowania urządzenia na jedną godzinę wytwarzania.

Inną korzystną cechą, jak to zostanie wykazane w poniższych przykładach, jest to, że można wytwarzać formamidy pod znacznie mniejszym ciśnieniem i w niższych temperaturach niż stosowane w znanych sposobach, otrzymując jednocześnie wyższą wydajność i sprawność urządzenia.

Inną bardzo ważną cechą sposobu według wynalazku określającą wydajność i sprawność reakcji, jest zwiększona wielkość powierzchni kontaktu fazy gazowej z fazą ciekłą. Znaczenie powierzchni kontaktu tych faz zostało podane w brytyjskim opisie patentowym nr 1213173 cytowanym powyżej z tym, że wówczas, w patencie tym, wielkość tej wartości oznaczonej jako czynnik a, osiąga maksimum 510 m²/m³ fazy ciekłej, patrz tablica 1 przykład I kolumna 5, w sposobie według wynalazku natomiast ta wartość jest zawarta w granicach od 750 do 5000 m²/m³ fazy ciekłej, korzystnie od 1000 do 2000 m²/m³ fazy ciekłej.

Jak to już wytłumaczono powyżej, inną cechą sposobu według wynalazku jest to, że otrzymuje się różne korzyści unikając zawracania do obiegu tlenku węgla, który powoduje w znanych sposobach znaczny wzrost kosztów zainwestowanych w kondensatory do chłodzenia gazu i w kompresory. Wreszcie inną korzyścią jest to, że proces może być prowadzony łatwo i prosto w sposób ciągły.

Urządzeniem do stosowania sposobu według wynalazku jest korzystnie urządzenie znane z patentu szwajcarskiego nr 370.057. To znane urządzenie było już stosowane do selektywnego uwodorniania olejów i tłuszczów roślinnych i zwierzęcych w celu ich utwardzenia (D.B.P. 1906448). Jednakże dotychczas to znane urządzenie nie miało zastosowania do syntezy formamidów sposobem według wynalazku.

W przykładach ilustrujących wynalazek zastosowano urządzenie takie jak przedstawiono schematycznie na załączonym rysunku, którego całkowita użyteczna pojemność wynosi 60 litrów i w którym pompa zapewniająca krążenie mieszaniny reakcyjnej ma wydatek zapewniający, że powierz-

chnia kontaktu fazy gazowej i fazy ciekłej ma wartość 1200 m²/m³ fazy ciekłej. Zajmowana objętość przez fazę ciekłą w urządzeniu wynosi 50—55 litrów, stanowi to współczynnik wypełnienia 83—91% całkowitej użytecznej objętości urządzenia.

Przykład I. Przewodem 6 doprowadza się 113,2 kg/godzinę mieszaniny zawierającej 69,65% wagowych dwumetyloaminy, 29,70% wagowych metanolu i 0,55% wagowych metanolanu sodowego (0,79% wagowych w stosunku do dwumetyloaminy). Przewodem 5 doprowadzono 50,9 kg na godzinę tlenku węgla o czystości 99,5%. Wszystkie te odczynniki były praktycznie pozbawione wody i dwutlenku węgla. Ciśnienie wynosiło 22 bary regulując stosunek czystości, zaś temperatura wynosiła 90°C i była utrzymywana rygorystycznie jako stała za pomocą wymiennika ciepła 3, przez który przepływała gorąca woda o temperaturze 60°C.

W celu utrzymania stałego poziomu 11 cieczy, odprowadzano przewodem D na godzinę 161,5 kg mieszaniny zawierającej 78% wagowych dwumetyloformamid, bądź dla jednego produktu 126 kg na godzinę 100% dwumetyloformamid. Wydajność w stosunku do tlenku węgla wynosiła 95% molowych a przemiana dwumetyloaminy 98,5%. Dwumetyloamina nieprzemieniona i metanol były łatwo oddzielane z dwumetyloformamid przez destylację i ponownie przesyłane do reakcji. W wymienionych warunkach ilość wyrobu była równa 126

— = 2,1 kg dwumetyloformamid na godzinę na 60

litr pojemności reaktora. Jeśli porówna się wyniki otrzymane z wynikami z przykładu IV patentu brytyjskiego nr 1213173 wyżej powołanego otrzymuje się tabelę następującą:

	Procent katalizatora (wagowych)	Temperatura °C	Ciśnienie w atm	Ilość produktu kg/h/litr
Według wynalazku	0,79	90	22	2,1
Według patentu brytyjskiego 1213173	0,75	120	20	0,43

Jak widać postępując zgodnie z wynalazkiem w przybliżeniu przy tym samym ciśnieniu i przy znacznie niższej temperaturze ilość produktu była około 5-krotnie większa niż stosując znany sposób.

Przykład II. Stosowano to samo ciśnienie równe 22 atm jak w przykładzie I ale temperaturę jeszcze niższą, to jest 70°C zamiast 90°C. Doprowadzono 35,2 kg na godzinę roztworu zawierającego 69,61% wagowych dwumetyloaminy, 29,86% wagowych metanolu i 0,52% wagowych metanolanu sodowego (0,75% wagowych w stosunku do dwumetyloaminy), oraz 16,3 kg na godzinę tlenku węgla o czystości 99,2%. Dla utrzymania stałego poziomu 11 w reaktorze odprowadzano na godzinę, przewo-

dem D, 50,2 kg mieszaniny zawierającej 77,7% dwumetyloformamid. Otrzymano więc 39 kg na godzinę dwumetyloformamid (100%) a ilość produktu wynosiła 0,65 kg dwumetyloformamid na godzinę na liter pojemności reaktora. Wydajność w stosunku do dwutlenku węgla wynosiła 92% molowych a przemiana dwumetyloaminy wynosiła 98%.

Ten przykład wykazuje, że nawet w temperaturze 70°C (zamiast 120°C), otrzymuje się ilość produktu wyższą niż ze sposobu opisanego w patencie brytyjskim nr 1213173 a mianowicie 0,65 zamiast 0,43 kg/h/litr objętości reaktora.

Przykład III. Postępowano podobnie jak w przykładzie I ale doprowadzono na godzinę 59,5 kg mieszaniny zawierającej 69,3% wagowych dwumetyloaminy, 29,7% wagowych metanolu i 0,1% wagowych metanolanu sodowego (1,4% wagowych w stosunku do dwumetyloaminy), oraz 26,6 kg na godzinę tlenku węgla o czystości 99,5%. Temperaturę regulowano do wysokości 90°C a ciśnienie do 10 barów.

Odprowadzono przewodem D 84,9 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 77,76% wagowych dwumetyloformamid, bądź 66 kg na godzinę dwumetyloformamid (100%). Wydajność w stosunku do tlenku węgla była równa 96% molowych a przemiana dwumetyloaminy jest 99%.

Ilość produktu wynosiła więc — = 1,1 kg dwumetyloformamid na godzinę na liter pojemności reaktora.

Ten przykład wykazuje, że przy ciśnieniu tlenku węgla i temperaturach dużo niższych niż w znanych sposobach i przy niewielkim zwiększeniu ilości katalizatora, otrzymywano sposobem według wynalazku znacznie wyższą ilość produktu równą 1,1 zamiast 0,43. Należy zauważyć, że korzystny rezultat otrzymany w tym przykładzie był nie tylko spowodowany większą ilością katalizatora, jak to zostanie udowodnione w przykładzie następnym.

Przykład IV. W tym przykładzie porównuje się wpływ zawartości metanolanu sodowego (katalizatora) na otrzymaną ilość produktu w sposobie według wynalazku i w sposobie z patentu brytyjskiego nr 1213173. Otrzymane wyniki przedstawiono w formie graficznej na fig. 2.

Krzywa A ilustruje wyniki uzyskane sposobem według wynalazku przy temperaturze 90°C i ciśnieniu 22 atm. Krzywa B ilustruje wyniki otrzymane sposobem według wynalazku przy temperaturze 70°C i ciśnieniu 20 atm. Krzywa C ilustruje wyniki otrzymane sposobem według wynalazku przy temperaturze 90°C i ciśnieniu 10 atm. Punkt D wskazuje wynik otrzymany w przykładzie VI patentu brytyjskiego nr 1213173 przy temperaturze 120°C i ciśnieniu 20 atm. Punkt E wskazuje wynik otrzymany w przykładzie IV patentu brytyjskiego nr 1213173 przy temperaturze 120°C i ciśnieniu 50 atm.

Wykres wskazuje, że niezależnie od zawartości katalizatora, sposobem według wynalazku otrzymano większą ilość produktu stosując dużo niższe temperatury i ciśnienia. Jest zaskakujące, że dla

tej samej ilości produktu równej 1 kg dwumetyloformamidu na godzinę na litr pojemności reaktora, stosuje się w sposobie według wynalazku 1,17% metanolanu sodowego stosując temperaturę 70°C i ciśnienie 20 atm. podczas, gdy w sposobie znanym z patentu brytyjskiego nr 1213173 należy zastosować 1,50% metanolanu sodowego i temperaturę 120°C przy ciśnieniu 50 atm.

Przykład V. Postępowano podobnie jak w przykładzie I ale doprowadzono 31,8 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 69,76% wagowych dwumetyloaminy, 29,79% wagowych metanolu i 0,45% wagowych metanolanu sodowego (0,65% wagowych w stosunku do dwumetyloaminy), a także 17,2 kg tlenku węgla o czystości 99,5%. Temperatura była równa 70°C a ciśnienie 22 bary.

Odprowadzono przewodem D 48,2 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 74,68% wagowych dwumetyloformamidu i 11,45% wagowych mrówczanu metyloвого. Ilość dwumetyloformamidu (100%) wynosiła więc 36 kg na godzinę a ilość mrówczanu metyloвого (100%) wynosiła 5,5 kg na godzinę. Ilości dwumetyloformamidu i mrówczanu metyloвого były więc odpowiednio równe 0,6 i 0,09 kg na godzinę na litr pojemności reaktora. Wydajność przeliczona na tlenek węgla wynosiła 96% mólów a przemiana dwumetyloaminy wynosiła 100%.

Ten przykład wykazuje, że można jednocześnie wytwarzać dwumetyloformamid i mrówczan metyloвого. Ilość dwumetyloformamidu jest oczywiście mniejsza w tym przypadku, ale i tak jest wyższa od ilości otrzymanej znanym sposobem (0,60 zamiast 0,43).

Przykład VI. Podobnie jak w przykładzie I doprowadzono 32,7 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 97,56% wagowych dwumetyloaminy, 1,71% wagowych metanolu i 0,73% wagowych metanolanu sodowego (0,75% wagowych w stosunku do dwumetyloaminy), a także 31,89 kg dwutlenku węgla o czystości 99,5%.

Odprowadzono przewodem D 52,14 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 97,2% wagowych dwumetyloformamidu, bądź 50,7 kg na godzinę produktu o czystości 100%. Ilość dwumetyloformamidu była równa 0,84 kg na godzinę na litr pojemności reaktora.

Ten przykład wykazuje, że jest również możliwe przeprowadzenie sposobu według wynalazku przy zastosowaniu stosunkowo bardzo małej ilości metanolu. W tych warunkach może utworzyć się osad metanolanu sodowego, ale nie przeszkadza to w żaden sposób syntezie, ze względu na bardzo szybki i burzliwy przepływ mieszaniny reakcyjnej przez urządzenie. Ten osad nie odkłada się na powierzchni wymiennika ciepła, umożliwia to więc łatwe utrzymanie stałej temperatury reakcji równej 90°C.

Przykład VII. Postępowano dokładnie tak samo jak w przykładzie I poza tym, że doprowadzono mieszaninę gazową zawierającą około 50% tlenku węgla i około 50% wodoru i utrzymywano ciśnienie ogólne równe 100 barów (bądź ciśnienie parcjalne tlenku węgla około 20 barów) ze względu na czystość gazów odprowadzanych przewodem 7.

Stwierdzono tę samą ilość dwumetyloformamidu jak w przykładzie I (około 2 kg dwumetyloforma-

midu na godzinę na litr pojemności reaktora) ale wydajność w stosunku do tlenku węgla wynosi tylko 75% mólów.

Przykład VIII. Postępowano podobnie jak w przykładzie I, ale doprowadzono 107,8 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 71,58% NH₃, 27,52% metanolu i 0,9% metanolanu sodowego (1,26% w przeliczeniu na amoniak).

Doprowadzono przewodem 5 41,3 kg na godzinę tlenku węgla o czystości 99,5%. Ciśnienie wynosiło 75 barów a temperatura 90°C (ciśnienie parcjalne NH₃ w tej temperaturze wynosiło 35 barów).

Wydajność w przeliczeniu na tlenek węgla wynosiła 95% mólów podczas, gdy przemiana NH₃ w formamid była około 50%. Nie przemienione NH₃ było mieszane z metanolem i tę mieszaninę zasila- jącą uzupełniono w NH₃ doprowadzone z zewnątrz w ilości 50% NH₃ nieprzemienionego.

W celu utrzymania stałego poziomu 11, odprowadzono przewodem D 105,7 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 59,6% formamidu bądź w ilości 63 kg na godzinę. Ilość formamidu wynosiła więc 10,5 kg na godzinę na litr pojemności reaktora.

Przykład IX. Postępowano podobnie jak w przykładzie I ale doprowadzono 87,05 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 69,62% wagowych monometyloaminy, 29,87% wagowych metanolu, 0,5% wagowych metanolanu sodowego (0,45% w przeliczeniu na monometyloaminę) i 56,5 kg tlenku węgla o czystości 99,5%. Temperatura była równa 90°C a ciśnienie 25 barów.

Przewodem D odprowadzono 140,75 kg na godzinę mieszaniny zawierającej 80,5% wagowych monometyloformamidu bądź 113,4 kg produktu na godzinę, oraz 1,89 kg monometyloformamidu na godzinę na litr pojemności reaktora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania formamidu, w którym, przy podwyższonym ciśnieniu i w podwyższonej temperaturze w strefie reakcji, poddaje się reakcji strumień gazowy zawierający tlenek węgla z zawróconym do obiegu strumieniem ciekłej mieszaniny reakcyjnej zawierającej związek azotu wybrany z pośród amoniaku, alkiloaminy pierwszorzędowej lub alkiloaminy drugorzędowej, roztwór metanolowy metanolanu metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych jako katalizator i będący produktem reakcji formamid, i w którym odprowadza się część strumienia ciekłej mieszaniny reakcyjnej w celu odzyskania produktu reakcji, **znamienny tym**, że zawrócony do obiegu strumień ciekłej mieszaniny reakcyjnej stosuje się do zasysania i rozpraszania strumienia gazowego w strefie reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ciśnienie w granicach 5—110 barów.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się ciśnienie w granicach 10—25 barów.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utrzymuje się temperaturę w granicach 50—200°C.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że utrzymuje się temperaturę w granicach 60—100°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

jako alkiloaminę stosuje się mono- i dwualkiloaminy zawierające 1—2 atomów węgla w rodniku alkilowym.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że jako alkiloaminę stosuje się monometyloaminę i dwumetyloaminę.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek molowy tlenku węgla do związku azotu utrzymuje się w granicach 0,2—2,0.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosunek molowy tlenku węgla do związku azotu utrzymuje się w granicach 0,2—1,4.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w ilości 0,2—4,0% wagowych w stosunku do związku azotu.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator w ilości 0,4—2,5% wagowych w stosunku do związku azotu.

12. Sposób według zastrz. 1 albo 10, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się metanolan sodowy.

13. Sposób według zastrz. 1 do 12, **znamienny tym**, że przeprowadza się rozpraszanie tak, aby powierzchnia kontaktu między fazą gazową i fazą ciekłą wynosiła w granicach 750—5000 m²/m³ fazy ciekłej.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że przeprowadza się rozproszenie aby powierzchnia kontaktu między fazą gazową i fazą ciekłą wynosiła w granicach 1000—2000 m²/m³ fazy ciekłej.

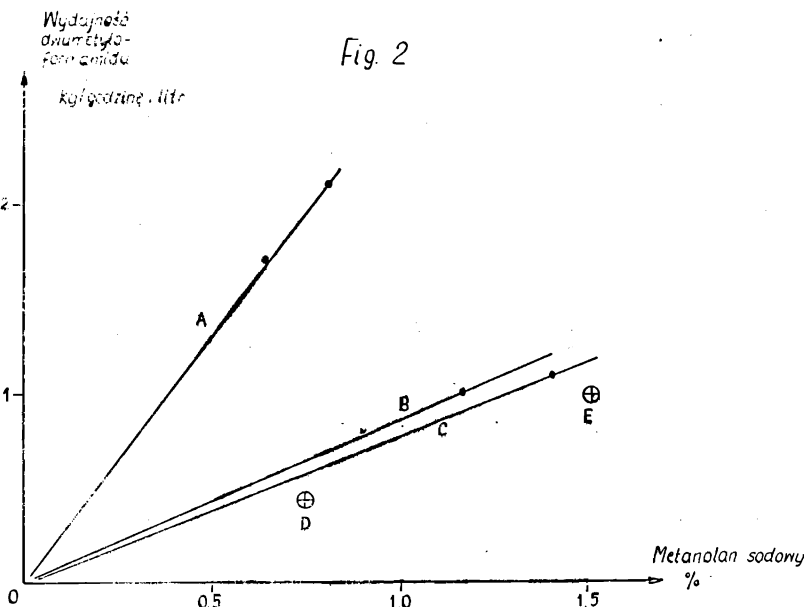


Fig. 1

