



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57840

(13) C2

(51) 7 C01B21/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРАЗИН ГІДРАТУ

1

2

(21) 2000116384

(22) 06 05 1999

(24) 15 07 2003

(86) PCT/FR99/01074, 06 05 1999

(31) 98/06 077

(32) 14 05 1998

(33) FR

(46) 15 07 2003, Бюл. № 7, 2003 р

(72) Шерманн Жан-П'єр, FR

(73) АТОФІНА, FR

(56) US, 5252309, A, 12 10 1993

EP, 0399866, A, 28 11 1990

US, 4657751, A, 14 04 1987

(57) 1 Спосіб одержання гідразин гідрату, в якому

(а) амоніак, перекис водню і метилетилкетон реагують в присутності робочого розчину з одержанням азину,

(b) відділення робочого розчину від азину, що містить оксим метилетилкетону та, необов'язково, метилетилкетон, що не прореагував,

(c) повернення робочого розчину, після можливої обробки, на стадію (а),

(d) гідроліз азину в дистиляційній колоні з утворенням в її нижній частині гідразин гідрату і регенерація метилетилкетону у верхній частині,

(e) повернення метилетилкетону на стадію (а), який відрізняється тим, що на стадії (d) оксим метилетилкетону видаляють з дистиляційної колонії у відповідній трубі

Представлений винахід стосується способу одержання гідразин гідрату. Даний винахід в більшій мірі відноситься до поліпшеного способу виробництва гідразин гідрату з азину метил етил кетону, який отримують окисленням амоніаку перекисом водню в присутності співреагенту або каталізатору.

Промислове виробництво гідразин гідрату проводиться методами Рашига, Баєра або перекисоводневим методом.

У методі Рашига, амоніак окислюють пірохлоридом з утворенням розбавленого розчину гідразин гідрату, який після повинен бути сконцентрований перегонкою. Цей процес не дуже селективний, має низький вихід, сильно забруднює навколишнє середовище і фактично більше не використовується.

Спосіб Баєра є альтернативним методу Рашига, і включає зміщення хімічної рівноваги методом пастки з використанням ацетону, при цьому гідразин утворюється у формі азину формули $(CH_3)_2C=N-N=C-(CH_3)_2$. Після цього азин ізолюють і гідролізують до гідразин гідрату. Виходи покращені, але немає ніякого удосконалення по відношенню до захисту навколишнього середовища.

Перекисоводневий спосіб полягає в тому, що окислюють суміш амоніаку і кетону перекисом водню в присутності засобів для активації перекису

водню, щоб безпосередньо одержати азин, який і являється згодом необхідним для утворення гідразин гідрату після гідролізу. При цьому бажаний продукт утворюється з високим виходом і спосіб не є небезпечним для навколишнього середовища. Цей метод з перекисом водню використовувався заявником і розкритий в багатьох патентах, наприклад US 3,972,878, US 3,972,876, US 3,948,902 та US 4,093,656.

Гідроліз азину до гідразин гідрату описано в патентах US 4,724,133 (Ширман та інші), US 4,725,421 (Ширман та інші) і GB 1,164,460. Цей гідроліз проводиться в дистиляційній колонії, в яку подають воду з азином. Кетон відбирається зверху, а гідразин гідрат в основі колонії.

Інший перекисоводневий спосіб розкрито в патенті EP 70,155.

Ці процеси описані також в енциклопедії промислової хімії Ульмана (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry) (1989), том A 13, сторінки 182 - 183 з відповідними посиланнями.

В перекисоводневому способі амоніак окислюється перекисом водню в присутності кетону та активатору перекису водню, з одержанням азину у відповідності до реакції

(13) C2

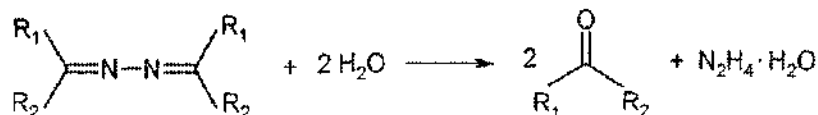
(11) 57840

(19) UA

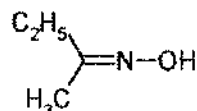


Активатором може бути нітрил, амід, карбонова кислота або сполуки селену, сурми або арсену

Потім азин гідролізують до гідразину і повертають регенований кетон відповідно до реакції



Цей гідроліз проводиться в дистиляційній колоні. Кетон відбирають в верхній, а гідразин гідрат в нижній частині колоні. Заявник знайшов, що при перекисоводневих процесах з використанням метил етил кетону (МЕК), утворюється невелика кількість побічного продукту, оксиму метил етил кетону.



І що цей оксим порушує нормальне проходження процесу. Зокрема, оксим важко відділити від азіну, а його знаходження в колоні для гідролізу азіну призводить до розкладу гідразин гідрату. Спосіб даного винаходу полягає в видаленні цього оксиму.

Тому даний винахід являє собою спосіб одержання гідразин гідрату в якому:

(а) амоніак, перекис водню і метилетилкетон реагують за наявності робочого розчину з одержанням азіну,

(б) відділення робочого розчину від азіну, що містить оксим метилетилкетону та, необов'язково, метилетилкетон,

(с) повернення робочого розчину, після можливої обробки, на стадію (а),

(д) гідроліз азіну в дистиляційній колоні з утворенням в її нижній частині гідразин гідрату і регенерація метилетилкетону у верхній частині,

(е) повернення метилетилкетону на стадію (а), причому цей спосіб відрізняється тим, що на стадії (д) відбувається видалення оксиму метилетилкетону з дистиляційної колоні у відповідній трубі.

Стадія (а)

Перекис водню можна використовувати і в звичайній комерційній формі, наприклад як водний розчин з масовим вмістом H_2O_2 в межах 30 - 90%. Корисно додати один або декілька стандартних стабілізаторів для розчинів перекису, таких як наприклад фосфорна кислота, пірофосфорна кислота, лимонна кислота, етилендіамінтетраоцтова кислота або солі лужних металів чи амонію цих кислот. Переважні кількості суміші реагентів та робочого розчину на вході в реактор знаходиться в межах від 10 до 1000 промілей, та бажані в межах від 50 до 250 промілей. Амоніак можна застосовувати безводним або у вигляді водного розчину.

Робочий розчин включає засіб для активації перекису водню, таким чином, що з амоніаку, перекису водню та метил етил кетону можна одержати такий продукт як азин.

Цей активатор можна вибрати з групи органічних або неорганічних оксикислот, їхніх амонієвих солей та основних похідних, таких як ангідриди, ефіри, аміді, нітрили, ацил пероксиди або їхні суміші. Застосування амідів, амонієвих солей та нітрилів переважно.

Можна пригадати, наприклад, (i) аміді карбонових кислот загальної формули R_5COOH , в якій R_5 це водень, лінійний, розгалужений або циклічний алкільний радикал з числом атомів вуглецю від 3 до 12 або фенільний радикал, що може бути і заміщений або (ii) аміді полікарбонових кислот формули $\text{R}_6(\text{COOH})_n$, в якій R_6 являє собою алкеновий радикал з числом атомів вуглецю від 1 до 10 і n більше або рівне 2, або R_6 може бути простим зв'язком тоді n приймає значення рівне 2. Радикали R_5 і R_6 можуть бути заміщені галогеном, -OH, - NO_2 групами або метокси групою. Можна також застосовувати аміді арсеновмісних органічних кислот. Це такі кислоти, як наприклад метиларсенова кислота, феніларсенова кислота та какодилова кислота. Бажаними є такі амідами як формамід, ацетамід, монохлорацетамід та пропіонамід.

Переважними для використання солями амонію є солі водневих кислот, неорганічних оксикислот або арилсульфонових кислот, кислот формули R_5COOH або $\text{R}_6(\text{COOH})_n$, де R_5 , R_6 і n такі як описано вище, або органічних кислот арсену. Серед яких перевага надається формату, ацетату, монохлорацетату, пропіонату, феніл арсенату, або какодилату.

Можна пригадати нітрили або речовини формули $\text{R}_7(\text{CN})_n$, де n приймає значення від 1 до 5, в залежності від валентності R_7 , і R_7 це циклічний або нециклічний алкіл, що має від 1 до 12 карбонових атомів, бензен або піридин. R_7 можна замінити групою яка не піддається окисленню в реакторі на стадії (а), а саме галогеном або карбоксиллом, карбоксиестерною, нітро, аміно групами або гідроксил чи сульфоніл кислотними групами. Серед яких перевага надається ацетонітрилу та пропіонітрилу.

Робочий розчин готують розчиненням одного або більше продуктів вибраних з органічних чи неорганічних оксикислот, їх амонієвих солей та, як правило, їх похідних ангідридів, естерів, амідів, нітрилів, ацилперекисів, або їх суміші. Перевага надається описаним вище амідам, амонієвим солям або нітрилам.

Розчин може бути водним, спиртовим або водно-спиртовим. Переважно використовують алі-

фатичні спирти з числом атомів вуглецю від 1 до 6, та бажано 1 або 2

Також використовують двохатомні спирти, в основному такі, що мають від 2 до 5 вуглецевих атомів. Можна пригадати, наприклад, 1,2-етандіол, пропілен гліколь, 1,3-пропандіол, 1,3- і 1,4-бутандіол та 1,5-пентандіол.

У відповідності до вигідної форми винаходу, робочий розчин як спиртовий розчин арсеновмісної органічної кислоти описано в патенті EP 70,155, вміст якого пов'язаний з даною заявкою. Інший приклад вигідної форми винаходу наведено в патенті EP 487,160, де робочий розчин це водний розчин амиду слабкої кислоти та амонійної солі тієї ж кислоти.

Ці амідні слабких кислот є похідними відповідних слабких кислот, що мають константу дисоціації меншу ніж 5×10^{-5} , іншими словами це кислоти, які мають рН більше ніж 4,3 у водному розчині при 25°C.

Для полікарбонових кислот, перша константа дисоціації повинна бути меншою, ніж 5×10^{-5} .

Можна пригадати, наприклад, карбонові кислоти формули R_8COOH , в яких R_8 являє собою лінійний алкільний радикал з кількістю карбонових атомів від 1 до 20 або розгалужений чи циклічний алкільний радикал який має від 3 до 12 вуглецевих атомів, або радикал феніл, що може бути і заміщеним, або багато основні кислоти формули $R_9(COOH)_n$, де R_9 представляє собою алкеновий радикал з кількістю атомів карбону від 1 до 10, а n приймає значення більше або рівне 2, або R_9 може представляти собою простий зв'язок, тоді n приймає значення рівне 2. Радикали R_8 і R_9 можуть бути замінені галогенами або OH, NO_2 чи метокси групами. Бажано використовувати такі амідні як ацетамід, пропіонамід, н-бутиламід або ізобутиламід.

Амонійна сіль відповідна ацетаміду - ацетат амонію.

Одержання солі амонію *in situ* не виходить за межі винаходу, тому можна сказати, що використовують відповідну карбонову кислоту для одержання амонійної солі шляхом взаємодії з амоніаком.

Співвідношення амиду і відповідної амонійної солі може варіюватися в широких межах. Як правило співвідношення складає від 1 до 25 частин амонійної солі на 5 частин амиду але бажано від 2 до 10.

Реагенти можна брати у стехіометричних кількостях. Однак, більш корисно брати на 1 моль перексиду водню від 0,2 до 5 моль, або краще від 1,5 до 4 моль метил етил кетону та від 0,1 до 10, або краще від 1,5 до 4 моль амоніаку. Кількість робочого розчину утримують від 0,1 до 1 кг на моль перексиду водню. Взяті кількості залежать від його якості, іншими словами від його каталітичної сили або активності, яка робить можливим перетворення реагентів на азин. Вище наведені співвідношення реагентів дозволяють повністю використати перекис водню та одержати відповідний азин з більш ніж 50% виходом, який можна підвищити до 90%, в перерахунок на перекис водню.

Перекис водню, амоніак та метил етил кетон можна вводити в контакт з робочим розчином

будь-яким шляхом.

Реакцію переважно проводять в гомогенному середовищі або у середовищі принаймні достатньому для солюбілізації реагентів, що необхідно для отримання азіну. Реакцію можна проводити в дуже широких температурних інтервалах, наприклад від 0 до 100°C, але краще проводити в межах від 30 до 70°C. Не дивлячись на те, що реакцію можна проводити при будь-якому тиску, найпростіше при атмосферному, але тиск можна підвищувати приблизно до 10 бар, якщо це необхідно для того, щоб реакція на стадії (а) проходила в рідкій фазі, що краще.

Реагенти в робочий розчин можна вводити разом чи окремо в будь-якій послідовності. Можна використовувати всі різновиди реакторів, з перемішуванням та без перемішування, або навіть звичайні ємності (танки), котрі можуть бути організовані паралельно або послідовно, прямоточні чи протиточні, або будь-яка комбінація цих можливостей.

Стадія (b)

Відомі методи, такі як рідинно-рідинна екстракція, дистиляція, розділення відстоюванням або будь-яка комбінація цих методів, прийнятна для розділення (i) азіну та можливого надлишку метил етил кетону і (ii) робочого розчину.

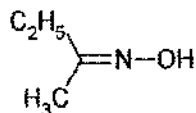
Вигідно використовувати метил етил кетон, тому що його азин нерозчинний в робочому розчині.

Робочий розчин може бути перероблений на стадії (с).

Стадії (а), (b) і (с) висвітлені, наприклад, в патентах EP 399,866 та EP 518,728, вміст яких входить в дану заявку.

Заявник виявив, наприклад, що азин одержаний на стадії (b), після відділення від робочого розчину містить непрореагований метил етил кетон та різні забруднення. Компанія претендент не обмежуючись цим поясненням, схильна думати, що ці забруднення утворились протягом стадії (а) завдяки одночасній присутності перекису водню, амоніаку, метил етил кетону та агенту для активації H_2O .

Ці забруднення також включають оксим метил етил кетону



який важко відділити дистиляцією від основного продукту реакції - азіну, в результаті чого, під час виробничого процесу, він одночасно з азином попадає в обладнання для гідролізу азіну до підразин пдрату. Як виявив заявник, при проходженні гідролізу в реакційній тарілчастій колоні, оксим концентрується на певних тарілках, але також спостерігається і не нормальний розклад підразин пдрату, що в результаті призводить до падіння виходу.

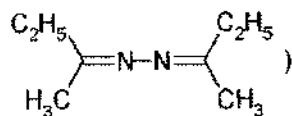
Ціль даного винаходу полягає в можливості забезпечення менших втрат у виході простим вилученням оксиму через відповідну трубку, щоб запобігти його накопиченню. При цьому фактично спостерігається, що вихід підразин пдрату,

отриманого шляхом гідролізу азіну, залишається високим і не зменшується

Стадія (d) проводиться, наприклад, в дистиляційній тарілчастій або насадочній колоні, яка наповнена азином, отриманим на стадії (b) та водою. При цьому отримують (i) у верхній частині - метил етил кетон у формі азеотропу з водою, а у нижній - водний розчин гідразин пдрату

Гідроліз азинів відомий. Наприклад, Гіпберт, в статті журналу *Journal of the American Chemical Society*, том 51, ст. 3397-3409 (1929), описує рівноважні реакції для одержання азіну та реакції їх гідролізу, а також термодинамічні параметри системи у випадку водорозчинних азинів

Наприклад, гідроліз ацетон азіну розкритий в патенті US 4,724,133. Відносно азинів які нерозчинні в водних розчинах (наприклад, метил етил кетон азин



їх гідроліз повинен проводитись в реакційній колоні, за умови, щоб при безперервному розділенні метил етил кетону, у верхній частині дистиляційної колоні, та гідразин пдрату, у нижній частині, досягався повний гідроліз азіну. Звичайно, ця система працює краще коли процес виконується безперервно, як показано у французькому 1,315,348, британському 1,211,547 чи US 4,725,421 патентах

У всіх цих патентах реакція проводиться в насадочній дистиляційній колоні або краще все ж таки у тарілчастій колоні, що знаходиться під тиском в межах від 2 до 25 бар та донною температурою від 150°C до 200°C

Коли процес виконується з чистим азином, який одержаний, наприклад, з гідразин пдрату та метил етил кетону, то фактично знайдено, що дотримуючись відповідно цих патентів, розбавлені розчини гідразин пдрату отримують з гарними виходами

В цій колоні азин гідролізують та гідразин пдрат відділяється від метил етил кетону. Ці умови відомі. Спеціаліст в даній області легко визначить кількість тарілок чи висоту наповнення колоні так само як і необхідні кількості азіну та води. Розчини, які містять 30 або навіть до 45% по масі гідразин пдрату, отримуються внизу колоні. Це молярне співвідношення води до азіну при наповненні цієї колоні є по крайній мірі більше, ніж стехіометричне, та бажане від 5 до 8. Дно колоні знаходиться при температурі від 150°C до 200°C, та бажано від 175°C до 190°C. Тиск залежить від температур кипіння азіну, води та реагенту, що несе карбонільну групу. Такий гідроліз представлений у US 4,725,721

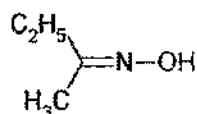
Спеціаліст в даній області може легко визначити, відповідно до числа тарілок або висоти наповнення, місце притоку азіну та води, зрошення колоні, природу азіну і таке інше, та частину колоні в якій утримується максимальна концентрація оксиму. Тому що легше позбутися від оксиму в точці його максимальної концентрації. Вилучення можна виконувати безперервно або по частинам,

точка відділення потрібна, щоб запобігти накопиченню оксиму в цій колоні, так як його присутність викликає розклад гідразин пдрату

Реакція на стадії (a) продукує азин з вмістом оксиму до 2% по масі

Концентруванню оксиму, більшому ніж 15% по масі, перешкоджають на тарілках або в частинах колоні з його максимальною концентрацією

Наприклад, коли операцію виконують з метил етил кетон азином отриманим в результаті окислення перекисом водню відповідно до патентів EP 70,155, EP 399,866, EP 518,728 або EP 487,160, спостерігається, що цей азин забруднений, і при цьому включає кількість оксиму, що варіюється в межах від 0.1 до 1% метил етил кетон оксиму



температура кипіння якого 151°C при атмосферному тиску, у порівнянні з 161°C для метил етил кетон азіну. Неможливо розділити ці дві сполуки методом дистиляції. За допомогою операції рециркуляції рівень оксиму може підніматись навіть до декількох відсотків

Заявник знайшов, що промислово азин з вмістом оксиму може бути введений в гідролізну колонку та що цей оксим, завдяки утворенню азеотропу з водою, має знаходитись в колонці на проміжному рівні між гідразин пдратом та метил етил кетоном, тому є можливим досить легко відділити його через бокову відповідну трубку. В цьому випадку заявник також знайшов, якщо рівень оксиму піднімається в колоні, то одночасно спостерігається зростання відсотку розкладу гідразин пдрату. Цей розклад пов'язаний з присутністю оксиму, як показано в прикладах

Приклад 1

В колоні, зроблений з 316 L нержавіючої сталі з висотою 3м та діаметром $\phi = 70\text{мм}$, яка обладнана 40 тарілками, кожна 80мм, що складається з перфорованого напівсферичного ковпачку діаметром $\phi = 27\text{мм}$. В кожному напівсферичному ковпачку 14 отворів діаметром $\phi = 2\text{мм}$. Робочий об'єм рідини, що утримується тарілкою, дорівнює 33мл. Його можна варіювати зміною висоти бар'єра тарілки

Ця колонна оснащена термopарами на тарілках № 3, 6, 10, 13, 15, 19, 26, 28, 31 та 37, а також зверху та знизу колоні. Отвори відповідних трубок оснащені клапанами на тарілках № 3, 10, 19, 26, 31 та 37

Реагенти можна ввести на рівні тарілок 5, 8, 12, 19, 22, 26 та 34. Інтенсивність зрошення колоні встановлюється за допомогою прекалібраційного ротаметра. Постачання тепла в основу колоні забезпечується шляхом електричного нагрівання. Ствол колоні адіабатично ізолювано шаром гарячого повітря, отриманого електричним нагріванням, для зрівноваження температури всередині та зовні колоні

Реагенти подаються через дозуючі насоси

Холодильник наповнюється циркулюючим гарячим маслом, що підтримує температуру між 130 та 140°C

Порядок виконання наступний

400см³ подвійно дистильованої води розмішують в бойлері (об'ємом 800см³) колоні. Після повної герметизації апарату починають нагрівання, дозволяючи тиску піднятися до 8 бар. Потім, коли вода підніметься в колону, видаляють неактивні матеріали при постійному тиску 8 бар. Коли рівень бойлера досягне 200см³, починають подавати воду на 34-й тарілці, для того, щоб підтримувати утворення рівню водного баласту в колоні зі швидкістю 645г на 1 год. 15 хв. Коли температура досягне 162°C на 19-й тарілці, починають ввід азіну на 26-й зі швидкістю 543г 82,4% розчину азіну (3,2 моль) на 1 год. 30 хв. Виведення неактивних матеріалів проводиться при постійному тиску 8 бар. Починають орошення колоні, і залишають її при повному зрошенні до тих пір, поки рідина флегми не стане гомогенною. Потім починають ввід реагентів, так само, як і видалення зверху та знизу колоні. Процес виконують при зрошенні 1. Азин представлений у вигляді суміші з метил етил кетон з швидкістю 275,4г/год (82,4% азіну та 3% оксиму МЕК) та подвійно дистильовану воду зі швидкістю 289г/год. Температура зверху колоні

встановлюється на рівні 148°C, в той час як донна температура на рівні 180 - 181°C. При стаціонарних умовах знизу колоні виводять безбарвний водний 35% (по масі) розчин гідразин гідрату зі швидкістю 200г/год. Після декількох десятків годин роботи колоні вміст оксиму на 26 тарілці складає 14,5%. 20мл суміші азіну, гідразину, оксиму та води видаляють з цієї тарілки кожні п'ять годин. З верхньої частини колоні видаляють азеотроп МЕК - вода, який, після охолодження до нормальної температури, представляє собою органічну фазу (300г/год), що містить 86,5% метил етил кетону та водну фазу (55г/год), що містить 20% МЕК.

Приклад 2

Процедура проводиться як і в першому прикладі, але з метил етил кетон азином без вмісту оксиму. Видалення не виконують. Спостерігається подібний результат.

Приклад 3 (не відповідає винаходу)

Процедура проводиться як в прикладі 1, але видалення з тарілки 26 не проводиться. Знайдено, що розчин гідразин гідрату, видалений знизу колоні, містить лише 31% по масі гідразин гідрату.