



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

200 834

(11) (B1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 06 09 78

(21) PV 5771-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 91/04 ✓

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 02 83

(75)

Autor vynálezu PETRUS TEODOR ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby alkanolamínov

1

Vynález sa týka spôsobu výroby alkanolamínov, s výhodou etanolamínov a izopropanolamínov z príslušného alkylénoxidu a amoniaku.

Alkanolamíny sú dôležité organické produkty používané v rôznych priemyselných odvetviach. Z chemického hľadiska vykazujú alkanolamíny vlastnosti amínov a alkoholov. Priemyselne sú vyrábané predovšetkým dve hlavné skupiny alkanolamínov, a to etanolamíny a izopropanolamíny, pričom hlavný podiel z celkovej výroby predstavujú etanolamíny. Sú to monoetanolamín, dietanolamín a trietanolamín.

Je známe, že alkanolamíny priemyselne sú vyrábané reakciou alkylénoxidu s vodným roztokom amoniaku. Ako alkylénoxidy sa v priemyselnej praxi používajú predovšetkým 1,2 alkylénoxidy s dvoma alebo troma atómami v molekule, t.j. etylénoxid a propylénoxid.

Je tiež známe, že pri reakcii alkylénoxidu s amoniakom vzniká zmes mono-, di- a trialkanolamínu, pričom ich pomer závisí od molárneho pomeru amoniaku ku alkylénoxidu použitom pri reakcii. Typický spôsob výroby alkanolamínov reakciou alkylénoxidu s vodným roztokom amoniaku je popísaný v patente GB - 760215.

Pretože pomer jednotlivých alkanolamínov, vznikajúcich pri syntéze, ktorý je jednoznačne určený použitým molárnym pomerom amoniaku : alkylénoxid, neodpovedá potrebám, bolo nutné hľadať nové spôsoby výroby alkanolamínov, ktoré umožnia výrobu jednotlivých alkanolamínov v súlade s meniacimi sa potrebami.

Za súčasného stavu techniky problém modifikácie výroby alkanolamínov tak, aby výroba jednotlivých alkanolamínov odpovedala ich spotrebe, možno v podstate riešiť dvoma cestami.

Prvá cesta je oxyalkylenácia mono alebo dialkanolamínu v bezvodom prostredí na trialkanolamín alebo oxyalkylenácia monoalkanolamínu na dialkanolamín. Oxyalkylenácia sa uskutočňuje na samostatnom zariadení rôznej konštrukcie diskontinuálnym i kontinuálnym spôsobom pri teplotách od 30°C do 200°C a tlakoch do 3,5 MPa.

US patent 2 602 819 popisuje prípravu trietanolamínu z mono alebo dietanolamínu s etylénoxidom v bezvodom prostredí a bez prítomnosti amoniaku pri teplote max. do 100°C. Podľa NSR patentu 2 307 902 možno pripraviť trietanolamín kontinuálnym spôsobom z mono- alebo dietanolamínu v bezvodom prostredí a bez prítomnosti amoniaku reakciou s etylén-oxidom pri teplote 110°C až 180°C, pričom čas reakcie je limitovaný na max. 2 hod. a syntéza sa uskutočňuje najmenej v dvoch, resp. troch reakčných priestoroch. NSR patent 2 547 328 popisuje kontinuálny spôsob prípravy dialkanolamínov, podľa ktorého v prvom reaktore prebieha syntéza monoalkanolamínu z alkylénoxidu a vodného roztoku amoniaku pri teplote 40 až 150°C a tlaku 2,1 až 14,6 MPa a po oddelení monoalkanolamínu z reakčnej zmesi ako produkt vychádzajúci z hlavy monoalkanolamínovej kolony sa tento privádza do druhého reakčného priestoru, kde v bezvodom prostredí a bez prítomnosti amoniaku pri teplote 40 až 200°C a tlaku 0,35 až 3,5 MPa reaguje s alkylénoxidom na dialkanolamín.

Druhú cestu riešenia predstavujú spôsoby, pri ktorých regulácia jednotlivých produktov sa uskutočňuje vracaním častí vyrobeného mono alebo dialkanolamínu naspäť do reakčného systému. Pri vracaní monoalkanolamínu naspäť do reakčného systému, znižuje sa výroba di- a trialkanolamínu. Vracaný monoalkanolamín reakciou amoniaku s alkylén-oxidom podstatnejšie neovplyvňuje a reaguje s alkylénoxidom za vzniku di- a trialkanolamínu. Množstvo di- a trialkanolamínu vznikajúce z monoalkanolamínu, podobne ako u reakcie amoniaku s alkylénoxidom, závisí od molárneho pomeru amoniak : alkylénoxid v reakčnej zmesi. Tento spôsob je popísaný v USA patente 2 622 099.

Pri vracaní dialkanolamínu naspäť do reakčného systému dosiahne sa zníženie výroby di- a zvýšenie výroby trialkanolamínu. Spôsob výroby alkanolamínov s vracaním dialkanolamínu naspäť do reakčného systému popisuje USA patent 2 622 073.

Z uvedeného vyplýva, že podľa súčasného stavu techniky vracaním mono- alebo dietanolamínu a odpovedajúcou zmenou molárneho pomeru amoniak : etylénoxid pri syntéze, možno dosiahnuť také zloženie výroby, ktoré je v súlade s požiadavkami odberateľov.

Z uvedeného tiež vyplýva, že modifikácia zloženia produktov znamená zvyšovanie nákladov na výrobu o náklady spojené sa spätným vracaním mono- alebo dietanolamínu a i regeneráciou amoniaku, najmä ako vo výrobnnej skládke je značný podiel monoetanolamínu.

Obeone teda platí, ako pre prípad kontinuálnej výroby etanolamínov, tak pre diskontinuálnu oxyetyláciu mono- alebo dietanolamínu, že podľa známych postupov modifikácia zloženia výroby podľa požiadaviek odberateľov sa prejaví vo zvýšení nákladov, ktoré sú dané nevýhodami vracania alebo oxyetylácie mono- alebo dietanolamínu. Ako základné nevýhody možno uviesť:

- a) Mono- alebo dietanolamín je nutné izolovať ako čisté produkty, to znamená zníženie kapacity zariadenia o množstvo vracaného etanolamínu a tým i zníženie výroby produktov pre odbyt.
- b) Spotreba energií na jednotku tovaru sa zvýši o podiel spotreby energií na zvýšenú výrobu vracaného produktu.
- c) Spotreba energií sa zvýši i z dôvodu vyššieho molárneho prebytku amoniaku, ktorý sa prejaví v zvýšení množstva vracaného amoniaku a vody.
- d) U diskontinuálnej oxyetylácie k uvedeným nevýhodám v bodoch a) až c) pristupuje ešte potreba kompletného oxyetylačného zariadenia, včítane jeho obsluhy.

Ako ďalšia nevýhoda oxyalkylenácie v bezvodom prostredí a to ako pri kontinuálnom tak i pri diskontinuálnom postupe, popri potreby samostatného oxyalkylenačného zariadenia, je tvorba značnejších množstiev nežiadúcich vedľajších produktov, vznikajúcich následnou reakciou trialkanolamínu s etylénoxidom.

Úlohou vynálezu je nájsť taký spôsob výroby alkanolamínov, ktorý umožní modifikáciu zloženia výroby efektívnejším spôsobom a bez oxyalkylenácie časti vyrobeného mono- alebo dietanolamínu v bezvodom prostredí na samostatnom oxyalkylenačnom zariadení.

Uvedné nevýhody odstraňuje spôsob výroby alkanolamínov, s výhodou etanolamínov a izopropanolamínov reakciou vodného roztoku amoniaku s 1,2 alkylénoxidom s dvoma alebo tromi atómami uhlíka podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že reakcia sa uskutočňuje pri teplote 20 až 160°C a tlaku 0,01 až 5 MPa v dvoch oddelených reakčných stupňoch, pričom v prvom stupni sa uskutočňuje reakcia pri molárnom pomere amoniak : alkylénoxid 1 až 25 : 1 a časť reakčnej zmesi alebo celá reakčná zmes z prvého stupňa sa privádza do druhého reakčného stupňa, v ktorom táto reaguje s alkylénoxidom v množstve 0,02 až 1,05 mol alkylénoxidu na 1 mol vodíka viazaného na dusík.

V porovnaní s jednostupňovou syntézou, používanou u známych postupov a kde pomer vznikajúcich alkanolamínov je jednoznačne daný požitým molárnym pomerom amoniak : alkylénoxid, spôsob výroby podľa tohoto vynálezu umožňuje optimalizáciu vedenia procesu pomocou troch premenných, a to:

- molárnym pomerom amoniak : alkylénoxid v prvom reakčnom stupni,
- množstvom alkylénoxidu dávkovaného do druhého reakčného stupňa,
- množstvom reakčnej zmesi, privádzanej na následnú reakciu s alkylénoxidom do druhého reakčného stupňa.

Navrhovaný nový spôsob výroby alkanolamínov umožňuje použiť na modifikáciu zloženia výroby i ďalšie premenné, a to ešte aj vracanie mono- alebo trietanolamínu alebo

i zmesi alkanolamínov naspäť do druhého reakčného stupňa.

Pri navrhovanom spôsobe výroby alkanolamínov v dvoch samostatných reakčných stupňoch, zapojených za sebou, v prvom stupni sa uskutočňuje len syntéza alkanolamínov reakciou roztoku amoniaku s alkylénoxidom a v druhom reakčnom stupni uskutočňuje sa modifikácia zloženia výroby oxyalkylenáciou reakčnej zmesi, prichádzajúcej z prvého reakčného stupňa. V druhom reakčnom stupni prebieha jednak reakcia alkylénoxidu s mono a dialkanolamínom, a tiež i reakcia alkylénoxidu s amoniakom, použitom v prvom stupni v prebytku. To znamená, že v druhom reakčnom stupni sa okrem modifikácie zloženia výroby dosahuje i ďalšie čiastkové zvýšenie koncentrácie reakčného roztoku, a to nielen v dôsledku oxyalkylenácie mono a dialkanolamínu, ale i v dôsledku reakcie amoniaku s alkylénoxidom, ktorej výsledkom je vznik ďalšieho množstva alkanolamínov.

Porovnaním so súčasným stavom techniky, pri navrhovanom spôsobe výroby alkanolamínov dosiahne sa výrazné zníženie alebo i úplné odstránenie vracania mono alebo dialkanolamínov ako hotových produktov naspäť do výrobného procesu, i zníženie množstva regenerovaného amoniaku a vody vo vzťahu na jednotku výroby, a tým i ďalšie zníženie spotreby energií a veľkosti aparátov pre oddelovanie amoniaku a vody z reakčnej zmesi a ich spätné vracanie do výrobného procesu. Prednosti dvojstupňovej syntézy sa teda výrazne prejavujú vo zvýšenej výrobe zariadenia a znížení nákladov na výrobu, a to predovšetkým pri zameraní výroby na nižší obsah monoalkanolamínu a vyšší obsah trialkanolamínu. Okrem toho pri reakcii alkylénoxidu s mono a dialkanolamínom, v prítomnosti vodného roztoku amoniaku v druhom reakčnom stupni, neprejaví sa alkalita trialkanolamínu v takej miere ako v bezvodom prostredí a tým sa potlačí i nežiadúca tvorba éterov trialkanolamínu.

Vynález bližšie vysvetľujú príklady.

Príklad 1

Výroba etanolamínov sa uskutočňuje kontinuálnym spôsobom reakciou vodného roztoku amoniaku a etylénoxidu v dvoch oddelených reakčných stupňoch. Do prvého reakčného stupňa sa kontinuálne dávkuje vodný roztok amoniaku o konc. 28 % hmotn. a etylénoxid v molárnych pomeroch amoniak : etylénoxid 5:1. Teplota pri reakcii je udržiavaná na 35 až 40°C a tlak na 0,15 až 0,2 MPa. Pri reakcii amoniaku s etylénoxidom vzniká v prvom stupni zmes etanolamínov v pomere 38 % hmotn. monoetanolamínu, 33,3 % hmotn. dietanolamínu a 28,7 % hmotn. trietanolamínu. Zriedený vodný roztok etanolamínov, vznikajúci v prvom reakčnom stupni, obsahuje okrem etanolamínov i rozpustný amoniak, použitý pri reakcii s etylénoxidom v prebytku. Reakčná zmes odchádzajúca z prvého stupňa sa rozdeľuje na dve časti. Jedna časť v množstve 55 % objem. sa privádza do druhého reakčného stupňa a druhá časť v množstve 45 % objem. sa do zariadenia vedie na oddelenie a regeneráciu amoniaku a vody.

V druhom reakčnom stupni pri teplote 40°C a tlaku 0,01 MPa sa uskutočňuje kontinuálna reakcia etylénoxidu s amoniakom, monoetanolamínom a dietanolamínom, obsiahnutých v reakčnej zmesi, privádzanej z prvého stupňa. Dávkovanie etylénoxidu je kontinuálne

v množstve 0,92 mol na 1 mol vodíka viazaného na dusík v amoniaku, mono- a dietanolamíne.

Reakčná zmes, vznikajúca v druhom reakčnom stupni, je vodný roztok zmesi etanolamínov v pomere 11 % hmotn. mono-, 14 % hmotn. di- a 75 % hmotn. trietanolamínu a amoniak, použitý pri reakcii v prebytku. Vodný roztok odchádzajúci z druhého reakčného stupňa sa privádza do zariadenia na oddelenie a regeneráciu amoniaku a vody.

Príklad 2

Postup podobne ako v príklade 1. V prvom reakčnom stupni prebieha reakcia pri molárnom pomere amoniak : etylénoxid 2:1. Reakčný roztok obsahuje zmes etanolamínov v pomere 20 % hmotn. mono-, 20,7 % hmotn. di- a 59,3 % hmotn. trietanolamínu.

Celé množstvo reakčnej zmesi, vznikajúcej v prvom reakčnom stupni, sa privádza do druhého reakčného stupňa, kde táto reaguje s etylénoxidom v množstve 0,99 mol etylénoxidu na 1 mol vodíka viazaného na dusík. Reakčný roztok, vznikajúci v druhom reakčnom stupni, obsahuje zmes etanolamínov v pomere 5,2 % hmotn. mono-, 7,5 % hmotn. di- a 86,9 % hmotn. trietanolamínu.

Príklad 3

Postup podobne ako v príklade 1. Ako východiskový 1,2 alkylénoxid sa použije propylénoxid. V prvom reakčnom stupni prebieha reakcia pri molárnom pomere amoniak : propylénoxid 4:1 a pri teplote 65°C a tlaku 0,4 až 0,5 MPa. Reakčný roztok obsahuje zmes izopropanolamínov v pomere 48 % hmotn. mono-, 12,5 % hmotn. di- a 39,5 % hmotn. triizopropanolamínu. 60 % objemových reakčného roztoku sa privádza do druhého reakčného stupňa a 40 % objemových sa vedie do zariadenia na oddelenie a regeneráciu amoniaku a vody.

V druhom reakčnom stupni pri teplote 60 až 65°C a tlaku 0,2 až 0,3 MPa sa uskutočňuje kontinuálne reakcia propylénoxidu s amoniakom, monoizopropanolamínom, obsiahnutých v reakčnej zmesi privádzanej z prvého stupňa. Dávkovanie propylénoxidu je kontinuálne v množstve 0,66 mol na 1 mol vodíka viazaného na dusík.

Reakčnú zmes, vznikajúcu v druhom reakčnom stupni, tvorí vodný roztok zmesi izopropanolamínov v pomere 14 % hmotn. mono-, 46 % hmotn. di- a 40 % hmotn. triizopropanolamínu.

Príklad 4

Postup podobne ako v príklade 1. Do prvého reakčného stupňa sa dávkuje kontinuálne vodný roztok amoniaku o konc. 37 % hmotn. a etylénoxid v molárnych pomeroch amoniak : etylénoxid 8:1. Teplota pri reakcii je udržiavaná na 148°C a tlak na 4,7 MPa. Reakčný roztok obsahuje zmes etanolamínov v pomere 50 % hmotn. mono-, 31 % hmotn. di- a 19 % hmotn. trietanolamínu.

60 % objemových z množstva reakčnej zmesi, vznikajúcej v prvom reakčnom stupni, sa privádza do druhého reakčného stupňa, kde táto pri teplote 147°C a tlaku 4,5 MPa reaguje s etylénoxidom v množstve 0,62 mol etylénoxidu na 1 mol vodíka viazaného na dusík. Reakčný roztok vznikajúci v druhom reakčnom stupni obsahuje zmes etanolamínov

200 834

v pomere 17 % hmotn. mono-, 37 % hmotn. di- a 45 % hmotn. trietanolamínu.

Príklad 5

Postup podobne ako v príklade 1. Do prvého reakčného stupňa sa dávkuje kontinuálne vodný roztok amoniaku o konc. 33 % hmotn. a etylénoxid v molárnych pomeroch amoniak : etylénoxid 25:1. Teplota pri reakcii je udržiavaná na 153°C a tlak na 4,8 MPa. Reakčný roztok obsahuje zmes etanolamínov v pomere 88 % hmotn. mono-, 8,5 hmotn. di- a 3,5 % hmotn. trietanolamínu.

30 % objemových z množstva reakčnej zmesi, vznikajúcej v prvom reakčnom stupni, sa privádza do druhého reakčného stupňa, kde táto pri teplote 153°C a tlaku 4,8 MPa reaguje s etylénoxidom v množstve 1 mol etylénoxidu na 1 mol vodíka viazaného na dusík. Reakčný roztok vznikajúci v druhom reakčnom stupni obsahuje zmes etanolamínov v pomere 4,8 % hmotn. mono-, 7,1 % hmotn. di- a 88,1 % hmotn. trietanolamínu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby alkanolamínov, s výhodou etanolamínov a izopropanolamínov, reakciou vodného roztoku amoniaku s 1,2 alkylénoxidom s dvoma alebo troma atómami uhlíka vyznačený tým, že reakcia sa uskutočňuje pri teplote 20 až 160°C a tlaku 0,01 až 5 MPa v dvoch oddelených reakčných stupňoch, pričom v prvom stupni sa uskutočňuje reakcia pri molárnom pomere amoniak : alkylénoxid 1 až 25 : 1 a časť reakčnej zmesi alebo celá reakčná zmes z prvého stupňa sa privádza do druhého reakčného stupňa, v ktorom táto reaguje s alkylénoxidom v množstve 0,02 až 1,05 mol alkylénoxidu na 1 mol vodíka viazaného na dusík.
2. Spôsob výroby alkanolamínov podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že do druhého reakčného stupňa sa z deliaceho systému privádza monoalkanolamín alebo dialkanolamín alebo ich zmes.