



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

254480

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 02 12 85
(21) PV 8765-85

(40) Zveřejněno 14 05 87
(45) Vydáno 15 09 88

(51) Int. Cl.⁴

C 02 F 1/04,
C 02 F 1/58.

(75)
Autor vynálezu

PAULECH JOZEF ing., KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
DOBROTKA PAVEL RNDr., CHRENOVEC, GUBA GUSTÁV ing. CSc.,
PAULECHOVÁ MÁRIA, PRIEVIDZA, HOLČÍK JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob oddeľovania vody z vodných roztokov morfolínu

Spôsob iddelovania vody z vodných roztokov morfolínu, pri ktorom sa dosiahne podstatne vyššej účinnosti než pri rektifikácii, takže obsah morfolínu v oddeľenej vodnej fáze je nižší ako 0,2 % hmot. Zmes obsahujúca morfolín a vodu sa azeotropicky rektifikuje za prítomnosti aspoň jedného C₄ až C₇ - alkoholu. C₄ a C₅ -alkoholy sa pridávajú v množstve odpovedajúcom ich rozpustnosti v prítomnej vode zo zmesi, C₆ a C₇ -alkoholy sa pridávajú vo viacnásobnom množstve. Pary z hlavy kolóny sa vedú do konzenzátoru a kondenzát sa privádza do fázovej deličky, z ktorej spodná vrstva s obsahom max. 0,2 % hmot. morfolínu sa odvádza a alkoholová fáza sa vedie späť na hlavu kolóny ako reflux. Destilačný zvyšok obsahuje prakticky všetok morfolín a max. 2 % hmot. vody alebo morfolínu a C₆ - alebo C₇ - alkohol, ktorý sa rozdelí na morfolínovú a alkoholovú frakciu rektifikáciou.

Vynález sa týka spôsobu oddeľovania vody z vodných roztokov morfolínu, prípadne obsahujúcich aj neprchavé látky, pri ktorom sa dosiahne podstatne vyššej účinnosti než pri rektifikácii, takže obsah morfolínu v oddelenej vodnej fáze je nižší než 0,2 % hmot.

Vodné roztoky morfolínu možno zakoncentrovávať rektifikáciou, ktorá si však vyžaduje vysokoúčinnú kolónu a veľký refluxný pomer, čím proces sa stáva ne hospodárnym. V patente NSR č. 2 405 911 sa preto doporučuje primárne alebo sekundárne amíny, ku ktorým patrí aj morfolín, izolovať z vodného organického roztoku destiláciou alebo extrakciou za prítomnosti oxidu uhličitého. Reakciou oxidu uhličitého s primárnymi alebo sekundárnymi amínmi sa znižuje ich prchavosť, zatiaľ čo prchavosť vody a ostatných organických zlúčenín ostáva nezmenená. Znižuje sa tiež ich rozpustnosť v organických rozpúšťadlách.

Rektifikácia za prítomnosti oxidu uhličitého má síce nižšie nároky na účinnosť kolóny a na refluxný pomer, avšak ako sa uvádza v patentovom spise, pri delení sa vyžaduje fúkať do delenej zmesi také množstvo oxidu uhličitého, aby bol pomer $G_{CO_2} : G_{para} = 1,8$ až $2,5$, pričom destilát - voda obsahuje 0,1 % morfolínu a destilačný zbytok 99,2 % morfolínu. Kolóna má 15 teoretických etáží nad vstupom CO_2 . Nevýhodou tohto procesu je nutnosť cirkulácie veľkého prúdu oxidu uhličitého, čo si vyžaduje veľké investície a prevádzkové náklady. Plyný oxid uhličitý zhoršuje tiež prestup tepla pri kondenzácii destilátu.

Podľa patentu USA č. 2 776 972 sa morfolín získava zo zriedeného vodného roztoku pomocou alkalického hydroxidu, s ktorým po zmiešaní sa vytvoria dve fázy, jedna obsahujúca v podstate všetok morfolín a druhá pozostávajúca z relatívne zriedeného alkalického roztoku. Po oddelení fáz, morfolínová fáza sa ďalej spracováva destiláciou a hydroxidová fáza sa použije na neutralizáciu reakčného roztoku obsahujúceho morfolínsulfát a kyselinu sírovú. Pri realizácii tohto spôsobu na získanie morfolínu z vodných roztokov vzniká nový problém, ako spracovať a využiť relatívne koncentrovaný roztok hydroxidu, ak nie je preň použitie. Tiež ďalšie zakoncentrovávanie morfolínovej fázy destiláciou je málo účinné, veď práve preto sa hľadajú nové a účinnejšie spôsoby.

Spôsob výroby a izolácie morfolínu je predmetom aj čs. patentu č. 146 401. Morfolín podľa neho sa získa kondenzačnou reakciou dietanolamínu, pomocou nadbytku kyseliny sírovej. Vzniknutý morfolín po uvoľnení neutralizáciou hydroxidom sodným sa izoluje azeotropickou destiláciou za použitia organického rozpúšťadla alebo zmesi rozpúšťadiel miešateľných s morfolínom a s výhodou miešateľných s vodou, s teplotou varu aspoň $10^\circ C$ pod teplotou varu morfolínu a tvoriacich azeotropickú zmes s vodou, o teplote varu aspoň $10^\circ C$ pod teplotou varu rozpúšťadla, ako je napr. benzén, cyklohexán, trichlóretylén.

Podľa údajov uvedených v príklade 5 destilácia sa robí bez kolóny za použitia azeotropického nástavca. Pri azeotropickej destilácii s benzénom, v oddelenej vode je okolo 3 % morfolínu, pri destilácii s toluénom je v oddelenej vode až 10 až 11 % morfolínu a pri destilácii s trichlóretylénom obsah morfolínu v oddelenej vode je 2 až 3 %. Takéto oddeľovanie vody od morfolínu je nedostatočné, vodu nemožno vypustiť z ekologických dôvodov do odpadných vôd a predstavuje tiež značnú stratu na výrobných nákladoch.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob oddeľovania vody z vodných roztokov morfolínu, prípadne obsahujúcich aj neprchavé látky, podľa tohto vynálezu, pri ktorom zmes obsahujúca morfolín a vodu sa azeotropicky rektifikuje v kolóne za prítomnosti aspoň jedného z C_4 až C_7 alkoholov, pričom C_4 a C_5 alkoholy sa pridávajú do delenej zmesi v množstve odpovedajúcom rozpustnosti týchto alkoholov v prítomnej vode vo zmesi, C_6 - a C_7 alkoholy sa s výhodou pridávajú do delenej zmesi morfolínu a vody vo viacnásobnom množstve než odpovedá rozpustnosti v prítomnej vode, spravidla do 50 % celkového množstva morfolíno-vodnej zmesi, pary z hlavy kolóny sa vedú do kondenzátora a kondenzát, s výhodou po ochladení, sa privádza do fázovej deličky, z ktorej spodná vodná fáza, nasýtená alkoholom, obsahujúca do 0,2 % hmot. morfolínu sa odvádza zo systému na ďalšie spracovanie alebo použitie a alkoholová fáza sa vedie späť na hlavu kolóny ako reflux, spodkový produkt kolóny - destilačný

zbytok, obsahuje prakticky všetok morfolín, a max. 2 % hmot. vody alebo morfolín a C_6 - alebo C_7 - alkohol, ktorý sa rozdelí na morfolínovú a alkoholovú frakciu rektifikáciou.

Z rovnovážnych údajov kvapalina - para zmesi voda - morfolín vyplýva, že relatívna prchavosť vody klesá so stúpajúcou koncentráciou vody, a preto je obtiažnejšie pri rektifikácii získať na hlave kolóny čistú vodu /resp. nižší obsah morfolínu v destiláte než 0,1 % hmot./, ako na spodku kolóny čistý morfolín /resp. nižší obsah vody v destilačnom zbytku než 0,1 % hmot./. Tz ekologických a ekonomických dôvodov je však žiadúce, aby destilát, ak sa má vypustiť do opadných vôd, obsahoval menej než 0,1 % hmot. vody.

Je známe, že prídavkom tretej zložky do zmesi voda - morfolín je možno relatívnu prchavosť vody zvýšiť. Stane sa tak napr. prídavkom látky tvoriacej s vodou azeotropickú zmes s min. teplotou varu. Pri homologickej skupine látok ovplyvnenie relatívnej prchavosti vody vzhľadom k morfolínu je tým väčšie, čím pridaná látka /azeotropické médium/ má nižšiu teplotu varu. To má však aj negatívny dôsledok, totiž tým klesá obsah vody v parnej fáze a stúpa obsah azeotropického média.

Ešte viac než teplota varu azeotropického média relatívnu prchavosť vody ovplyvní povaha látky, jej polarita, schopnosť vytvárať vodíkové mostíky, resp. reagovať na nestále zlúčeniny, ktoré sa pri teplote varu rozkladajú na pôvodne látky. Zistili sme, že takéto vlastnosti majú alkoholy, z ktorých výhodné sú najmä tie, ktoré majú obmedzenú rozpustnosť s vodou, tvoria s ňou azeotropickú zmes s relatívne vysokým obsahom vody a refluxovaním alkoholickéj fázy z kondenzátu pár z hlavy kolóny zaisťujú dobré delenie vody a morfolínu v kolóne.

Teplota varu alkoholov pre voľbu azeotropického média nie je rozhodujúca. Môžu to byť alkoholy s teplotou varu nižšou, rovnakou alebo vyššou než je teplota varu morfolínu. Teplota varu alkoholu, resp. jeho relatívna prchavosť vzhľadom k morfolínu má však význam pre voľbu pracovného postupu azeotropickej rektifikácie.

Tie alkoholy, ktoré majú rovnakú /alebo blízku/ teplotu varu ako morfolín alebo rektifikáciou sa nedajú od morfolínu oddeliť, pridávajú sa ako azeotropické médium do delenej zmesi morfolínu a vody iba v takom množstve, aby sa stačili zo systému totálne odvieť v rozpustenej alebo aj čiastočne emulgovateľnej forme vo vodnej fáze, ktorá sa odoberá z kolóny ako destilát. Sú to C_4 - a C_5 -alkoholy, ktoré treba pridávať ako azeotropické médium na delenie zmesi morfolín - voda v množstve odpovedajúcom iba idtiahnutému množstvu s destilátorom - vodnou fázou. Potom destilačný zbytok je prostý alkohol a môže sa považovať za produkt.

C_6 - alkoholy a vyššie majú vyšiu teplotu varu než morfolín, ktorý sa dá od nich oddeliť pomerne ľahko rektifikáciou.

Tieto alkoholy vytvárajú s vodou azeotropickú zmes s relatívne vysokým obsahom vody a nízkym obsahom alkoholu /1-hexanol-voda 75 % hmot. vody, 1-oktanol-voda 90 % hmot. vody/, preto je výhodnejšie pridávať ich ako azeotropické médium do zmesi morfolín + voda vo väčšom množstve než odpovedá rozpustnosti v odťahovej vode ako destilát. Týmto spôsobom pri kontinuálnej azeotropickej rektifikácii alkohol steká celou kolónou až do varáka, zvyšuje efekt rektifikácie v spodnej časti kolóny a kompenzuje takto znížený efekt vo vrchnej časti kolóny, vyvolaný zníženým refluxom alkoholickéj fázy. Priaznivý vplyv sa prejavuje aj pri diskontinuálnej azeotropickej rektifikácii, nakoľko vo varáku znižuje relatívnu prchavosť morfolínu. Spodkový produkt kolóny /alebo varákový/ nie je však v tomto prípade čistý morfolín, ale zmes morfolínu a alkoholu, ktorá sa ľahko rozdelí rektifikáciou.

Spôsob oddeľovania vody z vodných roztokov morfolínu podľa vynálezu možno použiť v kontinuálnom alebo diskontinuálnom usporiadaní ako sa to ilustruje v nasledovných príkladoch.

P r í k l a d 1 /porovnávací/

Do 4. článku kontinuálnej rektifikačnej kolóny, pozostávajúcej z 8 článkov vnútorného priemeru 100 mm, výšky 1 000 mm, naplnených keramickými Raschigovými krúžkami 10 x 10 mm, sa nastrekuje predohriata zmes 50 % hmot. vody a 50 % hmot. morfolínu. Teplo na oddestilovanie vody zo zmesi sa dodáva do cirkulačného varáku regulovane vykurovaného nepriamou parou. Pary, vystupujúce z hlavy kolóny torálne kondenzujú v spätnom kondenzátore a horúci kondenzát sa delí v elektromagneticky regulovanom deliči refluxu na destilát a reflux, ktorý sa vracia späť na hlavu kolóny. Refluxný pomer pri rektifikácii je 2,3. Destilačný zbytok sa kontinuálne odoberá z varáka cez sifónový prepád do zásobníka destilačného zbytku. Po ustálení chodu kolóny sa odoberú vzorky destilátu a destilačného zbytku, ktoré vykazujú nasledovné zloženie: destilát 98,2 % hmot. vody, 1,8 % hmot. morfolínu; destilačný zbytok 91,2 % hmot. morfolínu a 8,8 hmot. % vody.

P r í k l a d 2

Na tejže kolóne ako v príklade 1, sa robí azeotropická rektifikácia. Do kolóny sa naskrekuje zmes 46 % hmot. vody, 50 % hmot. morfolínu a 4 % hmot. 1-butanolu. Kondenzát vzniklý kondenzáciou pár z hlavy kolóny sa vedie cez dochladzovač do fázovej deličky, kde sa rozdelí na spodnú vodnú fázu a vrchnú butanolovú fázu. Vodná fáza sa kontinuálne odvádza do zásobníka destilátu a butanolová fáza na hlavu kolóny ako reflux. Obsah morfolínu vo vodnej fáze je 0,02 % hmot. a v destilačnom zbytku 99,2 % hmot.

P r í k l a d 3

Podobným spôsobom a na tejže aparatuře ako v príklade 2 sa robí azeotropická rektifikácia s tým rozdielom, že miesto 1-butanolu sa použije 2-metyl-1-propanol. Obsah morfolínu vo vodnej fáze je 0,005 % hmot. a v destilačnom zbytku 99,6 % hmot.

P r í k l a d 4

Laboratórna kontinuálna azeotropická rektifikácia zmesi voda-morfolín za prítomnosti technického 3-metyl-1-butanolu. Kolóna má vnútorný priemer 30 mm, výšku 2 x 350 mm a je naplnená kovovými špirálkami $\varnothing$ 2,5 mm. Účinnosť kolóny podľa zaťaženia je 20 až 25 teoretických etáží. Použitý alkohol a obsahuje 80 % hmot. 3-metylbutanolu-1-a 20 % hmot. 2-metylbutanolu-1. Pomer vody k morfolínu v nástreku je 1:1 a zmes obsahuje 2,5 % hmot. alkoholu, počítané na množstvo vody. Pri azeotropickej rektifikácii zmes uvedeného zloženia sa predohrieva na 90 °C a rovnomerne sa nastrekuje do stredu kolóny. Po kondenzácii pár odchádzajúcich z hlavy kolóny, vodná fáza sa odoberá ako destilát a alkoholová fáza sa vracia do kolóny ako reflux. Po dosiahnutí rovnováhy destilát obsahuje 0,12 % morfolínu a destilačný zbytok 99,53 % morfolínu.

P r í k l a d 5

Na tejže kolóne v príklade 4 sa urobí diskontinuálna azeotropická rektifikácia zmesi voda-morfolín za prítomnosti 1-hexanolu ako azeotropického média. Do zmesi voda-morfolín sa pridá 16,7 % hmot. 1-hexanolu a zmes v destilačnej banke sa uvedie do varu. Pary stúpajú kolónou, do ktorej zvrchu sa privádza hexanolová fáza ako reflux z azeotropickej destilačnej hlavy. Vodná fáza - destilát, sa odoberá z azeotropickej hlavy po frakciách, v ktorých sa stanovuje obsah morfolínu. Po vydestilovaní vody a zastavení prírastku vodnej fázy azeotropická destilačná hlava sa vymení za normálnu destilačnú hlavu s elektromagnetickou reguláciou refluxného pomeru.

Ďalej sa pokračuje v rektifikácii pri refluxnom pomere 5:1 a ďalej sa odoberá a analyzujú frakcie destilátu.

Výsledky sú nasledovné:

a/ azeotropická rektifikácia

Čís. frakcie	Hmotnosť frakcie /g/	Obsah morfolínu vo frakcii /% hmot./
1	28	0,1
2	24	0,05
3	28	0,02
4	24	0,02
5	24	0,02
6	28	1,00

b/ rektifikácia

Čís. frakcie	Hmotnosť frakcie /g/	Obsah morfolínu vo frakcii /% hmot./
7	10,3	7,24
8	16,5	81,16
9	21,2	97,7
10	34,8	99,9
11	24,4	100,0
12	24,2	99,7
13	5,7	79,3

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob oddeľovania vody z vodných roztokov morfolínu, prípadne obsahujúcich aj nepr-
chavé látky, vyznačujúci sa tým, že zmes obsahujúca morfolín a vodu sa azeotropicky rekti-
fikuje v kolône za prítomnosti aspoň jedného z C_4 - až C_7 -alkoholov, pričom C_4 a C_5 -alkoho-
ly sa pridávajú do delenej zmesi v množstve odpovedajúcom rozpustnosti týchto alkoholov
v prítomnej vode vo zmesi, C_6 a C_7 -alkoholy sa s výhodou pridávajú do delenej zmesi
morfolínu a vody vo viacnásobnom množstve než odpovedá rozpustnosti v prítomnej vode, sprá-
vidla do 50 % celkového množstva morfolíno-vodnej zmesi, pary z hlavy kolóny sa vedú do
kondenzátora a kondenzát, s výhodou po ochladení, sa privádza do fázovej deličky, z kto-
rej spodná vodná fáza, nasýtená alkoholom, obsahujúca do 0,2 % hmot. morfolínu sa odvádza
zo systému na ďalšie spracovanie alebo použitie a alkoholová fáza sa vedie späť na hlavu
kolóny ako reflux, spodkový produkt kolóny - destilačný zbytok, obsahujúci morfolín a max.
2 % hmot. vody alebo morfolín a C_6 - alebo C_7 alkohol, ktorý sa rozdelí na morfolínovú a
alkoholovú frakciu rektifikáciou.