ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

249445
(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 07 B 63/00

(22) Přihlášeno 16 09 85
(21) PV 6564-85

(40) Zveřejněno 14 08 86

(45) Vydáno 15 04 88

(75)
Autor vynálezu

NOVROCÍK JAN ing. CSc., NOVROCÍKOVÁ MARTA ing.,
MALÍK MILOŠ ing., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ
KOTOLKOVÁ SVATAVA, ZAŠOVÁ, MACEK VLADIMÍR ing., LITVÍNOV

(54) Způsob izolace 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu

Způsob izolace 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu z těžkých podílů odpadajících při výrobě isobutanolu oxonací propylenu s následnou hydrogenací.

Jeho podstatou je, že se uvedené těžké podíly podrobí krystalizaci při teplotě +45 °C až -20 °C, přičemž se jako krystalický podíl získá 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diol.

Matečný louh z této krystalizace se extrahuje vodnou suspenzí kyseliny fumarové v molárním poměru 2 : 1 až 3,5 : 1, vztaženo na obsažený triisobutylamin. Produktem této extrakce je roztok kvarterní triisobutylamonné soli kyseliny fumarové, který se následně sytí plynným čpavkem za vzniku vodného roztoku fumaranu a triisobutylaminového koncentrátu.

Vynález řeší způsob izolace 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu z těžkých podílů odpadajících při výrobě isobutanolu oxonací propylenu s následnou hydrogenací.

Pro výrobu speciálních polyesterových pryskyřic, speciálních změkčovadel, jako je trimetylpentandiolisobutyrát i výrobu syntetických mazacích olejů se používá 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu, který se dosud připravuje aldolizací isobutyraldehydu. Tato příprava je značně nákladná a vznikají obtížně likvidovatelné odpadní vody.

Triisobutylamin se používá k výrobě průmyslových kvarterních amionových solí a k výrobě antikorozních přísad. V průmyslovém měřítku se triisobutylamin získává synteticky reakcí aldehydů, či alkoholů a amoniakem.

Reakce probíhá v teplotním rozmezí 350 až 500 °C za tlaku 0,98 až 14,7 MPa za katalytického působení oxidu a fosforečnanu hlinitého a vede ke směsi primárních, sekundárních a terciárních aminů. Složení výsledné reakční směsi je závislé na povaze výchozího alkoholu, poměru alkoholu a amoniaku a reakčních podmínkách.

Z butanolu reakcí s amoniakem na niklovém hydrogenačním katalyzátoru při 180 °C vzniká směs aminů obsahující rovněž triisobutylamin (US patent č. 2 365 721). Nevýhodou těchto technologií je jejich energetická náročnost, jednoúčelnost a náročná izolace hlavních produktů vzhledem k vznikající široké reakční směsi. Je tedy snahou získat tyto aminy z dosud nevyužívaných odpadů z velkokapacitních oxonačních jednotek.

Oxonací propylenu se získává směs n- a isobutyraldehydu, které se dále hydrogenují na směs n- a isobutanolu a směs obou alkoholů se destilačně dělí, případně se směs obou aldehydů nejprve destilačně zpracuje na jednotlivé aldehydy, které se posléze zpracují hydrogenačně.

Současně s hydrogenací aldehydů probíhá i reakce alkoholů i aldehydů se čpavkem přítomným v určité koncentraci ve vodíku použitém k hydrogenaci. Tato reakce vede zejména ke vzniku triisobutylaminu. Dále probíhají i aldolizační reakce, které v případě isobutyraldehydu vedou ke vzniku 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diolu a kyseliny isomáselné, resp. jejich esterů s tímto diolem, či jinými alkoholy přítomnými v reakční směsi.

Současně probíhají i acetalizační reakce vedoucí ke vzniku diacetalů a hemiacetalů. Hydrogenace aldehydů a oxonace se provádí v kapalné fázi v axiálním reaktoru s katalyzátorem uloženým v jedné nebo více vrstvách při teplotách do 200 °C a tlaku 3 až 12 MPa. Aktivní složkou katalyzátoru je nikl s přídavkem aktivátorů, tj. sloučenin manganu, chromu, a mědi, nanesený na křemelině. K hydrogenaci je možno použít i Raneyova niklu.

Hydrogenaci aldehydů je možno provést i v plynné fázi, přičemž katalyzátor obsahující nikl je uložen v trubkovém reaktoru s vnějším odvodem tepla. Aldehydy jsou v tomto případě hydrogenovány v teplotním rozsahu 80 až 180 °C a při tlaku do 0,5 MPa. Hydrogenované produkty se zpracovávají raktifikací, čímž se získává n- a isobutanol v technickém stupni čistoty.

Vedle těchto hlavních produktů odpadají z výroby níževroucí a výševroucí podíly obsahující vedlejší produkty, jako jsou aminy, dioly, acetály, hemiacetály, estery a étery. Množství zejména výševroucích produktů závisí jednak na typu použitého katalyzátoru, jeho aktivitě, selektivitě a délce nasazení v hydrogenačním reaktoru, jednak na koncentraci amoniaku ve vodíku použitém k hydrogenaci.

Dosud byly vedlejší produkty z hydrogenace používány jako topný olej nebo jako složka topných olejů. Triisobutylamin lze isolovat z těžkých podílů z výroby isobutanolu rektifikací na zařízení o účinnosti nad 10 theoretických pater podle československého AO 228 975,

přičemž však dochází k částečnému tepelnému rozkladu některých komponent a tyto rozkladné produkty se v určitých případech koncentrují do triisobutylaminu a oddělují se jako samostatná vrstva.

Popsané nevýhody řeší způsob zpracování izolace 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu z těžkých podílů, odpadajících při výrobě isobutanolu jako destilační zbytek po oxonaci propylenu a následné hydrogenaci podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se uvedené těžké podíly podrobí krystalizaci při teplotě +45 °C až -20 °C, s výhodou při teplotě +30 °C až -15 °C, přičemž se jako krystalický podíl získá 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diol.

Matečný louh z této krystalizace se extrahuje vodnou suspenzí kyseliny fumarové v molárním poměru 2 : 1 až 3,5 : 1, s výhodou v molárním poměru 2,1 : 1 až 2,4 : 1, vztaženo na obsažený triisobutylamin. Z hlediska výtěžku je výhodné opakované provedení extrakce triisobutylaminu.

Produktem této extrakce je roztok kvarterní triisobutylamonné soli kyseliny fumarové, který se následně po případném oddestilování obsažených lehkých podílů sytí plynným čpavkem za vzniku vodného roztoku fumaranu amonného a triisobutylaminového koncentrátu s obsahem hlavní složky 90 až 92 % hmotnostních.

Tento koncentrát je možno dále rektifikovat rozdělit na předkap s destilačním rozmezím do 175 °C, na I. vedlejší frakci s destilačním rozmezím 175 až 185 °C, kterou je výhodné vracet na přepracování k matečnému louhu po odloučení 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu krystalizací z výchozí suroviny na II. vedlejší frakci s destilačním rozmezím 185 až 190 °C, kterou je výhodné vracet zpět do triisobutylaminového koncentrátu určeného k rektifikačnímu zpracování na hlavní triisobutylaminovou frakci s destilačním rozmezím 190 až 191 °C a na destilační zbytek.

Průmyslová výroba 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu izolací podle vynálezu je technicky i ekonomicky výhodnější ve srovnání se syntetickými postupy i se samotnou rektifikací těžkých podílů z výroby isobutanolu. Způsobem podle vynálezu se získají mimo triisobutylaminu ještě další dva technicky použitelné produkty (2,2,4-trimetylpentan-1,3-diol a fumaran amonný).

Triisobutylamin pro další průmyslové využití je většinou možno použít přímo v podobě tributylaminového koncentrátu po rozkladu kvarterní soli kyseliny fumarové s obsahem 90 až 92 % hmotnostních hlavní složky bez rektifikace. Pro speciální případy se provádí ještě rektifikace podle vynálezu, výhodou však je to, že se obdrží triisobutylamin podstatně vyšší kvality, ve výrazně vyšším výtěžku a s vynaložením nižších energetických nákladů.

Praktické provedení izolace 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu a triisobutylaminu popisují následující příklady:

P ř í k l a d 1

Násada 1 000 g těžkých podílů z výroby isobutanolu, obsahující podle analýzy 20,2 % hmotnostních 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu, 65 % hmotnostních triisobutylaminu a 1,4 % hmotnostní diisobutyl-n-butylaminu, vyhřátá na minimálně 45 °C, byla za míchání ochlazována rychlostí 0,2 °C/min na teplotu 29,6 °C, kdy došlo ke vzniku prvních krystalů diolu.

Poté bylo chlazení směsi urychleno na 0,5 °C/min, směs byla vychlazena z výchozí teploty 45 °C na konečnou teplotu 12 °C během 150 min. Vyloučené krystaly byly odsáty, promyty 80 ml benzenu, vysušeny na vzduchu, čímž bylo získáno 142 g krystalu s obsahem 99 % hmotnostních 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu. Matečný louh o hmotnosti 850 g, obsahující 76,5 % hmotnostních triisobutylaminu, 5,2 % hmotnostních 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu

a 1,7 % hmotnostních diisobutyl-n-butylaminu, byl během 15 min. vkapán do suspenze 472,7 g kyseliny fumarové v 1 222 ml vody vyhřáté na 80 °C a předložené v čtyřhrdlé baňce opatřené míchadlem, teploměrem, zpětným vodním chladičem a kapačkou.

Směs byla míchána při teplotě 90 až 100 °C po dobu 120 minut. Poté byla reakční směs ochlazena na 50 °C a organická fáze oddělena. Vodná vrstva byla sycena při 30 až 40 °C plynným čpavkem do pH 7,5. Následně byla oddělena spodní vodná vrstva a z horní vrstvy bylo získáno 459 g triisobutylaminu s obsahem 91,4 % hmotnostních hlavní složky.

P ř í k l a d 2

Násada 1 000 g těžkých podílů z výroby isobutanolu stejného složení jako v příkladu 1 byla podrobena krystalizaci a získaný matečný louh extrakci vodou suspenzí kyseliny fumarové postupem podle příkladu 1. Získaná organická fáze o hmotnosti 164 g s obsahem 50,5 % hmotnostních triisobutylaminu a 0,3 % hmotností diisobutyl-n-butylaminu však byla zpracována opakovanou extrakcí směsí 91,1 g kyseliny fumarové a 235,5 ml vody.

Olejová fáze o hmotnosti 67 g s obsahem 18,1 % hmotnostních triisobutylaminu byla oddělena, vodné fáze obou extrakcí byly spojeny a vydestilováno z nich bylo celkem 230,8 g destilátu, jenž se po ochlazení rozdělil na 106,1 g horní organické vrstvy a 124,7 g vodné fáze.

Složení organické vrstvy: 54,5 % hmotnostních triisobutylaminu, 28 % hmotnostních isobutanolu, 9,2 % hmotnostní isobutyraldehydu, 1,4 % hmotnostní isobutylisobutyrátu. Destilační zbytek byl ochlazen na 30 až 40 °C a sycen plynným čpavkem až pH vodné fáze činilo 7,5. Takto bylo získáno 521,0 g triisobutylaminu s obsahem 92,2 % hmotnostních hlavní složky.

Triisobutylamin byl podroben rektifikaci při atmosférickém tlaku na destilačním zařízení o účinnosti 8 theoretických pater (reflux nastaven na hodnotu 1 : 10). Bylo tak získáno 29,2 g frakce vroucí v rozpětí 70 až 175 °C (obsah triisobutylaminu 1,0 % hmotnostní), 2,2 g frakce vroucí v rozpětí 175 až 185 °C (obsah triisobutylaminu 67,8 % hmotnostních), 13,9 g frakce vroucí v rozpětí 185 až 190 °C (obsah triisobutylaminu 91,0 % hmotnostních), 437,6 g hlavní frakce s obsahem 98,0 % hmotnostních triisobutylaminu a 28,3 g (tj. 5,4 %) destilačního zbytku obsahujícího 32,2 % triisobutylaminu.

Frakce vroucí v rozpětí 175 až 185 °C byla přidána k těžkým podílům z výroby isobutanolu, z nichž byl vykrystalizován 2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol a frakce vroucí v rozpětí 185 až 190 °C přidána zpět do 91,2 % triisobutylaminu k rektifikaci.

P ř í k l a d 3

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladě 1 s tím rozdílem, že 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diol byl oddělen krystalizací teplotním rozsahu 45 až -20 °C, čímž bylo získáno 164,6 g (tj. 16,5 % násady) 99,0 % 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu. Výtěžek a složení ostatních produktů je stejné jako v příkladu 1.

P ř í k l a d 4

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladu 2 s tím rozdílem, že k rektifikaci bylo použito destilačního zařízení o účinnosti 80 teoretických pater. V teplotním rozmezí 190 až 191 °C byla jímána frakce obsahující 99,0 % hmotnostních triisobutylaminu ve výtěžku 93 % hmotnostních na obsah složky v rektifikované surovině.

Příklad 5

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány způsobem uvedeným v příkladu 2 s tím rozdílem, že k extrakci triisobutylaminu bylo použito suspenze 415,7 g kyseliny fumarové v 1 070 ml vody. Po sycení vodného extraktu čpavkem bylo získáno 492 g triisobutyl aminu v kvalitě 91,4 % hmotnostních.

Příklad 6

Těžké podíly z výroby isobutanolu byly zpracovány uvedeným způsobem v příkladu 2 s tím rozdílem, že k extrakci triisobutylaminu bylo použito suspenze 727,7 g kyseliny fumarové v 1 880 ml vody. Po sycení vodného extraktu čpavkem bylo získáno 532 g triisobutylaminu v kvalitě 91,3 % hmotnostních.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace 2,2,4-trimetylpentan-1,3 diolu a triisobutylaminu z těžkých podílů odpadajících při výrobě isobutanolu oxonací propylenu s následnou hydrogenací, vyznačující se tím, že se uvedené těžké podíly podrobí krystalizaci při teplotě +45 až -20 °C, s výhodou při teplotě +30 až -15 °C, přičemž se jako krystalický podíl oddělí 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diol, získaný matečný louh se extrahuje vodnou suspenzí kyseliny fumarové v molárním poměru 2 : 1 až 3,5 : 1, s výhodou v molárním poměru 2,1 : 1 až 2,4 : 1, vztaženo na obsažený triisobutylamin, za vzniku kvarterní triisobutylamonné soli kyseliny fumarové, která se následně sytí čpavkem za vzniku vodného roztoku fumaranu amonného a triisobutylaminového koncentrátu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se triisobutylaminový koncentrát raktifikačně rozdělí na předkap a destilačním rozmezím 70 až 175 °C, na I. vedlejší frakci s destilačním rozmezím 175 až 185 °C, která se vrací k přepracování k matečnému louhu po oddělení 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu krystalizací z výchozí suroviny, na II. vedlejší frakci s destilačním rozmezím 185 až 190 °C, která se vrací zpět k rektifikačnímu zpracování triisobutylaminového koncentrátu, na hlavní frakci s destilačním rozmezím 190 až 191 °C a na destilační zbytek.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2 vyznačující se tím, že se extrakce triisobutylaminu kyselinou fumarovou z matečného louhu po krystalizačním oddělení 2,2,4-trimetylpentan-1,3-diolu provede opakovaně.

4. Způsob podle bodu 1 až 3 vyznačující se tím, že se z vodného roztoku triisobutylamonné soli kyseliny fumarové před sycením čpavkem oddestilují přítomné lehké podíly.