

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 101600

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.07.76 (P. 191052)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 16.01.78

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1979

Int. Cl². C07C 91/04
//C07C 89/02

Twórcy wynalazku: Wojciech Jerzykiewicz, Zbigniew Krasnodębski, Bronisław Atamańczuk,
Henryk Szewczyk, Elżbieta Dębska, Ludwik Frychel
Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”,
Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania alkilodwu(2-hydroksyetylo)amin

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkilodwu(2-hydroksyetylo)amin otrzymanych w wyniku reakcji amin tłuszczowych z tlenkiem etylenu.

Związki te o ogólnym wzorze $R-N \begin{matrix} CH_2CH_2OH \\ CH_2CH_2OH \end{matrix}$ w którym R jest łańcuchem węglowodorowym, są surowcem używanym do produkcji kationowych środków powierzchniowo-czynnych.

Znany jest sposób wytwarzania hydroksyalkiloamin otrzymanych w wyniku reakcji tlenku etylenu z aminami tłuszczowymi. Hydroksyalkiloaminy otrzymuje się również w wyniku reakcji odpowiednich chlorków lub bromków alkilowych z dwuetanoloaminą.

Z amerykańskiego opisu patentowego nr 2689263 znany jest sposób otrzymywania hydroksyalkiloamin w wyniku reakcji amin o ogólnym wzorze $RR'NH$ z 1,2-alkilotlenkami w temperaturze od 50 do 150°C w obecności kationowo-czynnej żywicy, przy czym jeden z rodników aminy może być łańcuchem węglowodorowym zawierającym od 8 do 18 atomów węgla, a drugi rodnik może być grupą metylową albo atomem wodoru, zaś 1,2-alkilotlenki zawierają do 4 atomów węgla.

Hydroksyalkiloaminy otrzymane w wyniku reakcji tlenku etylenu z aminami tłuszczowymi wytwarzane są w warunkach ogólnie stosowanych przy reakcjach oksyetylowania to jest pod ciśnieniem rzędu kilku atmosfer z zastosowaniem katalizatora lub bez niego. W reakcjach polietoksyłowania najczęściej stosowanymi katalizatorami są wodorotlenki potasowców, oprócz nich na mniejszą skalę stosuje się także inne katalizatory o słabszym działaniu katalitycznym, takie jak proste aminy trzeciorzędowe czy węglany. Katalizatory kwaśne, do których należą mocne kwasy nieorganiczne BF_3 , $SnCl_4$ używane są w mniejszym stopniu, ponieważ prowadzą do powstawania wielu produktów ubocznych a równocześnie wykazują działanie korodujące.

Optymalna temperatura procesu oksyetylowania w małym stopniu zależy od własności chemicznych produktu poddawanego polietoksyłowaniu; na ogół produkty o dłuższych łańcuchach hydrofobowych wymagają nieco wyższych temperatur.

Wzrost temperatury sprzyja szybkości reakcji, co z kolei prowadzi jednak do ciemnej barwy produktu. Zazwyczaj stosuje się temperaturę oksyetylowania w granicach 150–170°C.

Wzrost ciśnienia sprzyja szybkości reakcji, ciśnienie, które zapewnia dostatecznie dużą szybkość reakcji a równocześnie nie wymaga stosowania skomplikowanych urządzeń wynosi najczęściej od 1–4 at.

Oksyetylowanie amin tłuszczowych w kierunku otrzymania alkilodwu(2-hydroksyetylo)amin zazwyczaj prowadzi się w temperaturze 150–180°C pod ciśnieniem 3–5 atm bez katalizatora lub stosując katalizatory alkaliczne w ilości od 0,1–0,2%.

Istota wynalazku polega na prowadzeniu reakcji wyższych pierwszorzędowych amin z tlenkiem etylenu w obecności dwu(2-hydroksyetylo)aminy użytej w ilości 3–15% wagowych w stosunku do masy aminy.

Sposób wytwarzania według wynalazku polega na tym, że do autoklawu ciśnieniowego zawierającego aminę pierwszorzędową o łańcuchu alkilowym zawierającym 8–22 atomów węgla oraz ewentualnie katalizator alkaliczny wprowadza się dodatkowo 3–15% alkilodwu(2-hydroksyetylo)aminy w stosunku do masy aminy najkorzystniej zamierzonego produktu reakcji to jest takiej jaka powstanie w reakcji aminy pierwszorzędowej z tlenkiem etylenu w temperaturze 120–200°C pod ciśnieniem 2–10 atm.

Korzystnie jest sposobem według wynalazku wytwarzać alkilodwu(2-hydroksyetylo)aminy w wyniku reakcji 1 mola pierwszorzędowej aminy tłuszczowej o łańcuchu alkilowym zawierającym 16–22 atomów węgla z 2 mólami tlenu etylenu w obecności 5–10% wagowych alkilodwu(2-hydroksyetylo)aminy posiadającej łańcuch alkilowy taki jak użyta amina. Proces prowadzić można w obecności katalizatora alkalicznego użytego w ilości do 0,2% wagowego w stosunku do masy reagentów w temperaturze 120–200°C wprowadzając tlenek etylenu pod ciśnieniem 2–10 atm.

Wprowadzona sposobem według wynalazku alkilodwu(2-hydroksyetylo)amina korzystnie taka jaka powstanie w wyniku reakcji pozwala na skrócenie czasu reakcji o 30–40% przy niższej temperaturze reakcji, co ma istotny wpływ na barwę końcowego produktu, gdyż pozwala otrzymać produkt o jasnej barwie, który nie wymaga już odbarwienia, co skraca cykl produkcyjny oraz podnosi jego wydajność.

Wprowadzona w sposobie według wynalazku alkilodwu(2-hydroksyetylo)amina spełnia rolę inicjatora reakcji w początkowym stadium, wtedy gdy nie ma jeszcze produktu reakcji, tak zainicjowana reakcja w późniejszym etapie przebiega szybciej i z większą wydajnością amin trzeciorzędowych niż ma to miejsce w przypadku prowadzenia reakcji w obecności tylko katalizatora silnie alkalicznego, takiego jak wodorotlenek sodu czy potasu. Prowadzenie zaś reakcji otrzymywania alkilodwu(2-hydroksyetylo)amin w obecności typowych prostych amin trzeciorzędowych, które stosowane bywają rzadko w procesach oksyetylacji nie przyspiesza procesu a przeciwnie wymaga długiego czasu reakcji, wysokich temperatur co w efekcie prowadzi do bardzo ciemnej barwy produktu.

Przykład I. Do reaktora o pojemności 200 cm³ wyposażonego w mieszadło, termometr, ciśnieniomierz, urządzenie grzewcze i chłodzące, dozownik tlenu etylenu, załadowano 78 gram aminy oleinowej oraz 7,8 grama aminy oleinowej oksyetylowanej dwoma mólami tlenu etylenu, włączono mieszadło a następnie podgrzano zawartość reaktora do temperatury 140°C po czym w czasie 89 minut wdozowane pod ciśnieniem 2 atm 26,5 g tlenu etylenu. Po ochłodzeniu zawartości reaktora uzyskano 112 g produktu o barwie jasnej i zawartości amin trzeciorzędowych około 100%. Prowadzenie procesu w tych samych parametrach bez udziału katalizatora alkalicznego oraz bez dodatku alkilodwu(2-hydroksyetylo)aminy trwa od 115 do 125 minut, uzyskany produkt jest ciemniejszy a zawartość amin trzeciorzędowych wynosi 85–90%.

Przykład II. Do reaktora opisanego w przykładzie I załadowano 52 g aminy stearynowej, 0,034 g KOH i 5,2 g aminy stearynowej, oksyetylowanej 2 mólami tlenu etylenu. Proces oksyetylacji prowadzono w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 5 atm, czas dozowania tlenu etylenu wynosił 23 minuty. Otrzymano 73,5 g produktu zawierającego 97% amin trzeciorzędowych. Prowadzenie procesu w tych samych warunkach nie bez dodatku aminy oksyetylowanej trwa też około 23 minut, otrzymany produkt jest ciemny a zawartość amin trzeciorzędowych wynosi około 65%.

Przykład III. Do reaktora opisanego w przykładzie I załadowano 52 g aminy łojowej, 1,6 g aminy oleinowej oksyetylowanej 2 mólami tlenu etylenu. Tlenek etylenu dozowano w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 10 atm. Czas oksyetylacji wynosił 21 minut, tlenu etylenu wdozowano 18,2 g. Otrzymano 71,5 g jasnego produktu zawierającego 98% amin trzeciorzędowych. Prowadzenie procesu w tych samych warunkach ale bez dodatku aminy oksyetylowanej trwa około 29 minut, otrzymuje się produkt ciemny a zawartość amin trzeciorzędowych wynosi około 80%.

Przykład IV. Do reaktora opisanego w przykładzie I załadowano 52 g aminy oleinowej oraz 7,8 g aminy oleinowej oksyetylowanej dwoma mólami tlenu etylenu. Reakcję oksyetylacji prowadzono w temperaturze 120°C pod ciśnieniem 7 atm. Wdozowano 18,2 g tlenu etylenu w czasie 26 minut. Otrzymany

jasny produkt zawierał 98% amin trzeciorzędowych, podczas gdy produkt wytwarzany bez dodatku aminy oksyetylowanej był ciemny i zawierał do 75% amin trzeciorzędowych a proces trwał około 32 minuty.

Przykład V. Do reaktora jak w przykładzie I załadowano 52 g aminy oleinowej, 5,2 g aminy oleinowej oksyetylowanej dwoma molami tlenu etylenu oraz 0,037 g NaOH. Oksyetylację prowadzono w temperaturze 160°C i pod ciśnieniem 5 atm. Wduszowano 22 g tlenu etylenu w czasie 34 min. Otrzymano 78 g jasnego produktu zawierającego 100% amin trzeciorzędowych. Prowadzenie procesu w tych samych warunkach ale bez dodatku aminy oksyetylowanej trwa również około 35 minut, otrzymuje się jednak produkt ciemny zawierający około 60% amin trzeciorzędowych.

Przykład VI. Do reaktora opisanego w przykładzie I załadowano 52 g aminy oleinowej, 2,8 g aminy oleinowej oksyetylowanej dwoma molami tlenu etylenu. Oksyetylowanie prowadzono w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 8 atm. Wduszowano 25,6 g tlenu etylenu w czasie 20 minut. Otrzymano 79 g jasnego produktu zawierającego 100% amin trzeciorzędowych. Prowadzenie procesu w tych samych warunkach ale bez dodatku aminy oksyetylowanej trwa około 28 minut, otrzymany produkt jest ciemny i zawiera do 80% amin.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania alkilodwu(2-hydroksyetylo)amin otrzymanych w reakcji wyższych amin pierwszorzędowych z tlenkiem etylenu w temperaturze podwyższonej, pod zwiększonym ciśnieniem z ewentualnym dodatkiem do 0,2% wodorotlenku sodu lub potasu, z n a m i e n n y t y m, że reakcję tlenu etylenu z aminą zawierającą w łańcuchu alifatycznym od 8 do 22 atomów węgla prowadzi się w temperaturze 120–200°C pod ciśnieniem rzędu 2–10 atm w obecności alkilodwu(2-hydroksyetylo)aminy użytej w ilości 2–15% wagowych w stosunku do masy aminy pierwszorzędowej.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się alkilodwu(2-hydroksyetylo)aminę stanowiącą produkt reakcji.