DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461 (11) 206 670

Int.Cl.³ 3(51) C 07 D295/08

FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

WP C 07 D/ 2381 295 (22) 15.03.82 (45) 01.02.84

VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT";DD;
HAACK, HORST,DR. DIPL.-CHEM.;VOIGT, DIETRICH,DR. DIPL.-CHEM.;WERNER, WILFRIED;DD;
siehe (72)
VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP 4220 LEUNA 3

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON N-(BETA-HYDROXYETHYL-)PIPERAZIN

Verfahren zur Herstellung von N-(β-Hydroxyethyl-)piperazin durch kontinuierliche Umsetzung Ethylenoxid mit in einem inerten Lösungsmittel gelösten Piperazin, wobei das gasförmige lenoxid in feinverteilter Form in die Piperazinlösung eingebracht wird und das so entstandene ktionsprodukt laminar durch ein Reaktionsrohr strömt. Durch diese Art der Reaktionsführung er notwendige Piperazinüberschuß für hohe Ausbeuten an N-(β-Hydroxyethyl-)piperazin ng.

VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht" Leuna, den 9. 2. 1982

LP 81 144

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von N-(ß-Hydroxyethyl-)piperazin

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(ß-Hydroxyethyl-)piperazin (HEP) durch Umsetzung von Piperazin (DEDA) mit Ethylenoxid (EO).

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, HEP durch die Umsetzung von DEDA mit EO herzustellen, die Synthese von HEP aus DEDA und Ethylenchlorhydrin bzw. DEDA und Ethylsulfat hat demgegenüber keine technische Bedeutung. Die Reaktion zwischen DEDA und EO wird diskontinuierlich in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt und liefert neben dem erwünschten Reaktionsprodukt HEP auch das schwierig und nur im geringem Umfang verwertbare N,N'-Bis-(ß-hydroxyethyl-)piperazin (BHEP). Zur Verbesserung der Selektivität der Umsetzung zwischen DEDA und EO wurden deshalb schon mehrere Möglichkeiten vorgeschlagen. So ist es bekannt, mit einem DEDA-Überschuß gegenüber EO von 4,0 (Mol) (US-PS 2.574.407, US-PS 2.508,653), oder 1,6-1,7 (Mol) (DE-OS 1.954.546, DE-OS 1.955,558) zu arbeiten, wobei die HEP-Ausbeute

15.MRZ.1982*996604

in Abhängigkeit vom DEDA-Überschuß zwischen max. 75 Mol-% und 50 Mol-% schwankt, mindestens 20 Mol-% BHEP werden allerdings auch bei hohen DEDA-Überschüssen erhalten.

Weiterhin ist bekannt, daß durch die Menge und die Art des Lösungsmittels Einfluß auf die Ethoxylierung genommen werden kann. So wurden Verhältnisse zwischen dem Lösungsmittel und DEDA von 6,0 (Ma.-T.) (J. amer. chem. Soc. 76 (1954), 1126-37), 2,0 (DE-OS 1.954.546) oder auch 1,45 (US-PS 2.542.260, US-PS 2.508.652) angewandt, wobei aber ebenfalls auch bei großen Verdünnungen als maximale HEP-Ausbeute nur 75 Mol-% erreicht werden. Mit polaren Lösungsmitteln, wie beispielsweise Propylglykol, ist es möglich, mit einem verhältnismäßig niedrigen DEDA-Überschuß (1,6-1,7 Mol DEDA/Mol EO) HEP-Ausbeuten zwischen 65 und 67 Mol-% zu erreichen. (DE-OS 1.954.546), während in Ethanol (J. amer. chem. Soc. 66 (1944), 293-6) und Methanol (Med. Prozess SSSR 1964, 18, 17-21) die HEP-Ausbeuten 70 % ebenfalls nicht überschreiten. Auch extrem niedrige Reaktionstemperaturen mit entsprechend verlängerten Reaktionszeiten erbringen keine Selektivitätsverbesserung (J. amer. chem. Soc. 76 (1954), 1126-37).

So gelingt es mit den bekannten Verfahren zur Herstellung von HEP nur unter Verwendung sehr hoher DEDA-Überschüsse und hohen Verdünnungen sowie der Anwendung von polaren, hochsiedenden Lösungsmitteln, in der Regel einer Kombination dieser Maßnahmen, ca. 70 bis max. 75 Mol-% HEP bei der Einwirkung von EO auf DEDA zu erhalten. Neben dem Zwangsanfall beträchtlicher Mengen BHEP tritt als weitere Belastung dieser Verfahren ein erheblicher Kreislauf von DEDA und Lösungsmittel auf, der hohe Energiekosten verursacht.

Die bekannten Verfahren werden diskontinuierlich in einem Rührkessel unter Einbringen von EO in die Lösung von DEDA ausgeführt. In der Patentschrift DE-OS 1.954.546 wird auch erwähnt, daß die Reaktion zwischen EO und DEDA in einem polaren Lösungsmittel in einer mit Füllkörpern beschickten Kolonne kontinuierlich ausge-

führt werden kann. Die Arbeitsweise in einer solchen Einrichtung führt praktisch zu der gleichen Rückvermischung wie die im Rührkessel, so daß keine Verbesserung der Selektivität der Ethoxylierung eintritt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Umsetzung von DEDA und EO in einem Lösungsmittel so durchzuführen, daß hohe HEP-Ausbeuten mit einem geringen DEDA-Überschuß und einer geringen Verdünnung der Reaktionspartner durch das Lösungsmittel erreicht werden können und damit eine rationelle, wenig Energie erfordernde HEP-Herstellung mit einem niedrigen BHEP-Anfall möglich ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, EO und DEDA unter solchen Bedingungen zusammenzubringen, daß die Ethoxylierungsreaktion nahezu selektiv unter Bildung von HEP mit einer geringfügigen Bildung von BHEP abläuft und darüber hinaus die zu recyclisierenden Mengen DEDA und Lösungsmittel gering bleiben.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von HEP aus EO und DEDA erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Strom von in Form kleinster Gasbläschen vorliegenden EO kontinuierlich in einem Strom von in einem inerten Lösungsmittel gelösten Piperazin verteilt wird und daß das so gebildete Reaktionsgemisch laminar ein temperiertes Reaktionsrohr durchströmt, ohne daß Gasblasen durch Siedevorgänge entstehen.

Zum Erreichen eines quantitativen Umsatzes zwischen EO und DEDA und zur Gewährleistung der erfindungsgemäß notwendigen laminaren Strömung ist eine Belastung des Reaktionsrohres von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, v/vh, bezogen auf die einzusetzende DEDA-Lösung, und ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Reaktionsrohres von 20 bis 120, vorzugsweise 40 bis 70, erforderlich.

Das Reaktionsrohr ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Doppelmantel versehen, durch das zur Aufrechterhaltung des notwendigen Temperaturregims im Gegenstrom zu dem Reaktionsgemisch ein geeignetes Kühlmedium, beispielsweise Wasser, fließt, das die Reaktionswärme der Umsetzung zwischen DEDA und EO aufnimmt und gleichzeitig zur Beheizung des EO-Verdampfers genutzt wird.

Die Reaktionstemperatur für das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich in weiten Grenzen einstellen, beispielsweise zwischen 325 und 400 K. Die maximale Reaktionstemperatur wird aber durch den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bestimmt, sie muß zur Gewährleistung der laminaren Strömung unterhalb des Siedepunktes des Lösungsmittels in der verwendeten DEDA-Lösung liegen. Bei Verwendung von beispielsweise Methanol als Lösungsmittel und einer DEDA-Konzentration von 50 Ma.-% kann die Reaktionstemperatur bei ≤ 353 K liegen.

Als Lösungsmittel können für das erfindungsgemäße Verfahren alle gegenüber EO und DEDA inerten Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Ethanol und Propylglykol, verwendet werden. Aus ökonomischen Gründen sollte das herangezogene Lösungsmittel über ein ausreichendes Lösevermögen für DEDA und wegen der Recyclisierung über einen nicht zu hoch liegenden Siedepunkt verfügen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden DEDA-Lösungen von hoher Konzentration verwendet, beispielsweise 30 bis 60 Ma.-%, vorzugsweise 45 bis 55 Ma.-%, in Methanol als Lösungsmittel.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber EO notwendige DEDA-Überschuß ist gering, so beträgt für HEP-Ausbeuten von ≥ 85 Mol-% das DEDA/EO-Verhältnis 1,0 bis 1,8 (Mol), vorzugsweise 1,3 bis 1,6.
Bei Kombination der für die Ethoxylierung geeignetsten Bedingungen, wie Temperatur und Belastung sowie DEDA/EO-Verhältnis, sind HEP-Ausbeuten von ≥ 90 Mol-% möglich.

Das EO ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in Form von kleinsten Gasbläschen, verteilt über den gesamten Querschnitt der das Reaktionsrohr durchströmenden DEDA-Lösung, in das Reaktionsgemisch einzubringen. Beispielsweise können zur Verteilung des EO-Stromes gesinterte Glasplatten oder Lochplatten verwendet werden. Zweckmäßig wird das EO am Boden des Reaktionsrohres zugeführt und die DEDA-Lösung unmittelbar seitlich über den EO-Austrittsöffnungen über mehrere über den Umfang des Reaktionsrohres verteilte Eintrittsöffnungen.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte, HEP, geringe Mengen BHEP, überschüssiges DEDA und das Lösungsmittel enthaltende Reaktionsgemisch wird auf bekannte Weise durch Destillation getrennt, wobei zweckmäßigerweise das überschüssige DEDA zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert wird und dieses Destillat nach Zusatz von frischem DEDA sofort in die Ethoxylierung zurückgeführt wird.

Ausführungsbeispiele 1-4

Die Ethoxylierung von DEDA mit EO wurde in einem senkrecht stehenden Doppelmantelreaktionsrohr durchgeführt, Abmessungen Länge 1200 mm, Innendurchmesser 20 mm. Am Boden war das Reaktionsrohr mit einer Glasfritte (G-2) abgeschlossen, durch die das gasförmige EO zugeführt wurde. Die DEDA-Lösung in Methanol wurde unmittelbar über der Glasfritte an zwei sich gegenüberliegenden Stellen in das Reaktionsrohr eingebracht. Über das Doppelmantelrohr wurde das Reaktionsgemisch beim Start der Reaktion auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht, bei laufender Ethoxylierung wurde durch das im Doppelmantelrohr umgewälzte Wasser die Reaktionswärme abgeführt. Die Temperaturkontrolle erfolgte durch in der Mitte des Reaktionsrohres angebrachte Thermoelemente in einer Entfernung von 200, 400 und 800 mm über der Eintrittsstelle der DEDA-Lösung. Als Reaktionstemperatur wird die 200 mm oberhalb der Eintrittsstelle der DEDA-Lösung gemessene Temperatur ausgewiesen.

Die umzusetzenden Reaktionspartner wurden mit Dosierpumpen zum Reaktionsrohr gefördert, die DEDA-Lösung direkt in den Reaktor, das EO zunächst in einen Verdampfer, der mit dem aus dem Reaktormantelrohr austretenden Wasser beheizt würde, und dann wurden die EO-Dämpfe zu der Fritte am Boden des Reaktionsrohres geführt.

Das Ethoxylierungsprodukt wurde am oberen Ende des Reaktors entnommen und entweder direkt in die Destillationskolonne zur Rückgewinnung des Lösungsmittels und des überschüssigen DEDA eingespeist oder nach Kühlung zwischengelagert.

Übliche Sicherheitseinrichtungen für den EO-Verdampfer (Sicherheitsventil, Rückschlagklappe) komplettieren die Versuchseinrichtung. Die bei den einzelnen Beispielen angewandten Reaktionsbedingungen und erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Beispiel Nr.		1	2	3	4
Einsatzprodukte					
EO		technisch, Reinheit 99 Ma.-%			
DEDA-Lsg.[1]	Lsgm.	CH_3OH	CH_3OH	CH_3OH	CH_3OH
	DEDA-Konz. Ma.-%	49,4	48,2	50,6	42,3
Reaktionsbedingungen					
Temperatur K		351	349	348	353
Belastung v/vh[2]		2,0	2,8	3,7	3,2
Verhältnis DEDA/EO (Mol)		1,52	1,40	1,79	1,22
Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (Ma.-%)[3]					
DEDA		15,3	13,5	20,1	8,2
HEP		39,4	38,8	35,8	38,8
BHEP		2,2	3,6	0,9	4,1
CH_3OH		43,0	43,4	42,8	48,3
EO		-	-	-	-
Umsatz %	EO	quantitativ			
	DEDA	64,0	67,0	54,6	77,2
Selektivität					
HEP[4]	Mol-%	91,9	87,8	95,6	85,8
HEP/BHEP	(Ma.-T.)	17,6	10,9	39,4	9,36

1) DEDA-Lösung enthält als Verunreinigungen Monoethanolamin, Ethylendiamin und Diethylentriamin bis maximal 0,8 Ma.-%.

2) Belastung bezieht sich auf die DEDA-Lösung.

3) Ermittlung der Zusammensetzung des Reaktionsproduktes gaschromatographisch.

4) Selektivität der HEP-Bildung bezieht sich auf umgesetztes DEDA.

Tabelle : Vergleichsbeispiele

Beispiel Nr.	5	6	7	8
Quelle	US-PS 2.574.407	DE-OS 1.954.546	J.Amer.chem. Soc.76,1126-37 (1954)	J.Org.Chem. 8,338-41 (1943)
Einsatzprodukte				
EO	--- ohne besondere Qualitätsanforderungen			
DEDA Lsgsm.	Methanol	Propyl-glykol	Methanol	Methanol
Konz. Ma.-%	40,8	33,4	16,4 x)	60,3
Reaktionsbedingungen				
Arbeitsweise	diskont.	diskont. kont.	diskont.	diskont.
Temp. K	353	358-363	298	353
Verhältnis DEDA/EO (Mol)	4	1,62	2,11	2,80
Umsatz %				
EO	quant.	quant.	quant.	quant.
DEDA	keine Angaben	74,1	keine Angaben	keine Angaben
Selektivität xx)				
HEP Mol-%	75,0	65,0	72,0	76,0
HEP/BHEP (Ma.-T.)	keine Angaben	2,09	2,84	2,36

x) Einsatz von DEDA • 6 H_2O, Verdünnung des Lösungsmittels durch Wasser bleibt unberücksichtigt

xx) Selektivität bezogen auf umgesetztes DEDA

Zur Zusammensetzung der Reaktionsprodukte liegen keine Angaben vor.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von N-(ß-Hydroxyethyl-)piperazin durch Umsetzung von Piperazin mit Ethylenoxid bei erhöhter Temperatur in einem Lösungsmittel, gekennzeichnet dadurch, daß ein Strom von in Form kleinster Gasbläschen vorliegenden Ethylenoxid kontinuierlich in einem Strom von in einem inerten Lösungsmittel gelösten Piperazin verteilt wird und daß das so gebildete Reaktionsgemisch laminar ein temperiertes Reaktionsrohr durchströmt, ohne daß Gasblasen durch Siedevorgänge entstehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Reaktionsrohr ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von 20 bis 120, vorzugsweise von 40 bis 70, aufweist und daß das Reaktionsrohr mit 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, v/vh, bezogen auf die Piperazinlösung, belastet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Verhältnis zwischen Piperazin und Ethylenoxid 1,0 bis 1,8, vorzugsweise 1,3 bis 1,6, Mol und die Konzentration der Piperazinlösung in einem inerten Lösungsmittel 30 bis 60, vorzugsweise 45 bis 55, Ma.-% betragen.