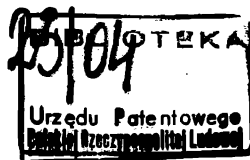


Opublikowano dnia 15 grudnia 1962 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46293

Kl. 12 q. 1/01
Kl. internat. ~~B-01~~ C 07c

VEB Farbenfabrik Wolfen*)

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania etylenoiminy

Patent trwa od dnia 11 marca 1960 r.

Pierwszeństwo: 17 sierpnia 1959 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że etylenoiminę otrzymuje się z monoetanoloaminy poprzez chlorowodorek β -chloroetyloaminy. Proces ma przy tym przebieg wielostopniowy. W pierwszym stopniu z monoetanoloaminy i suchego chlorowodoru otrzymuje się chlorowodorek monoetanoloaminy. Otrzymany produkt reaguje w drugim stopniu w postaci stałej albo stopionej z chlorkiem tionylu z wytworzeniem chlorowodoru β -chloroetyloaminy. Po usunięciu nadmiaru chlorku tionylu i gazowych produktów reakcji jak SO_2 i HCl , produkt rozpuszcza się w małej ilości wody i wprowadza do wodorotlenku sodu ogrzanego do temperatury 60—65°C. Wydzieloną etylenoiminę oddestylowuje się i ewentualnie poddaje polimeryzacji z dodatkiem kwasu w ilości potrzebnej do katalizy.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są dr Friedrich Wolf, inż. Martin Ehrlich i Dieter Warnecke.

Szczególnie niekorzystne jest przy tym postępowanie przy reakcji chlorowodoru monoetanoloaminy z chlorkiem tionylu. Do reakcji z chlorkiem tionylu przeważnie stosuje się chlorowodorek monoetanoloaminy w postaci stałej. W warunkach technicznych otrzymuje się produkt w postaci stałego krystalicznego płacka, wskutek czego przenoszenie materiału i wymiana ciepła kształtują się nader niekorzystnie. Ponieważ chlorek tionylu stosuje się w stanie nie-rozcieńczonym, występuje przy tym na granicy faz znaczny nadmiar chlorku tionylu, co powoduje duży spadek wydajności wskutek niepożądanych reakcji ubocznych.

Stwierdzono obecnie, że można prowadzić reakcję z wydajnością co najmniej 70%, jeżeli wodny roztwór chlorowodoru monoetanoloaminy podda się destylacji azeotropowej w próżni z obojętnym rozpuszczalnikiem, zwłaszcza chlorobenzenem, a powstałą po usunięciu wody zawiesinę chlorowodoru monoetanoloaminy w

obojętnym rozpuszczalniku podda reakcji z chlorkiem tionylu, po czym z produktu reakcji jętnego rozpuszczalnika, a resztę nieoddestylowanego rozpuszczalnika usunie po rozpuszczeniu produktu reakcji w wodzie na drodze destylacji azeotropowej i dalej postąpi w znany sposób.

Monoetanolaminę w postaci 50%-owego wodnego roztworu poddaje się reakcji z płynącym w przeciuprądzie gazowym chlorowodorem w celu wytworzenia chlorowodoru. Z roztworu chlorowodoru usuwa się w próżni kwas solny i wodę, a uzyskany chlorowodorek rozpuszcza się w wodzie, po czym poddaje azeotropowej destylacji w próżni w obecności chlorobenzenu, mieszając przy tym energicznie. Chlorowodorek monoetanolaminy w postaci drobnokrystalicznej wydziela się przy tym w nadmiarze chlorobenzenu. Ilość potrzebnego chlorobenzenu jest około sześć razy większa od ilości wody. Następnie do zawiesiny chlorowodoru monoetanolaminy w chlorobenzenu dodaje się 140–150% teoretycznej ilości chlorku tionylu i mieszaninę poddaje reakcji. Po skończonej reakcji oddestylowuje się chlorek tionylu wraz z główną częścią chlorobenzenu, zaś resztki chlorobenzenu usuwa się na drodze destylacji azeotropowej po uprzednim rozpuszczeniu produktu w wodzie. Rozpuszczony chlorowodorek β -chloroetyloaminy wprowadza się mieszając do nadmiaru gorącego wodorotlenku sodu i utworzoną etylenoiminę natychmiast oddestylowuje razem z wodą. Uzyskuje się około 40%-ową etylenoiminę, którą poddać można polimeryzacji niezwłocznie bez niebezpieczeństwa wybuchu w odbieralniku, przy zastosowaniu chłodnicy zwrotnej i przy stałym doprowadzaniu CO_2 .

Sposób według wynalazku stanowi znaczny postęp techniczny, ponieważ bez istotnych dodatkowych technicznych urządzeń prowadzi się reakcję w fazie ciekłej, przez co czas reakcji zostaje obniżony do połowy w porównaniu ze znany sposób.

Przykład I. 369 ml monoetanolaminy przemienia się w chlorowodorek za pomocą przepływającego w przeciuprądzie gazowego chlorowodoru. Następnie z roztworu chlorowodoru usuwa się w próżni kwas solny i wodę, rozpuszcza go w 140 ml wody, dodaje 700 ml chlorobenzenu i mieszając oddestylowuje się azeotropowo wodę w próżni. Do utworzonej zawiesiny chlorowodoru w chlorobenzenu dodaje się w temperaturze 30°C 672 ml chlorku tionylu

i ogrzewa ją przez 4 godziny do temperatury $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Po upływie tego czasu oddestylowuje się chlorobenzen i chlorek tionylu, po czym produkt reakcji po usunięciu śladów SO_2 i HCl rozpuszcza się w wodzie i następnie przeprowadza znany sposób w etylenoiminę.

Przykład II. 30 litrów monoetanolaminy rozcieńcza się 30 litrami wody i przemienia w chlorowodorek analogicznie jak w przykładzie I. Po oddestylowaniu wody i kwasu solnego otrzymany produkt rozpuszcza się w 10 litrach wody i dodaje 100 litrów chlorobenzenu. Następnie mieszając, oddestylowuje się wodę azeotropowo w próżni, przy czym należy przestrzegać aby w kotle pozostawało zawsze 40 litrów chlorobenzenu. Po oddzieleniu wody, chlorobenzen można ponownie użyć do procesu. Po usunięciu całej ilości wody dodaje się 52 litry chlorku tionylu i ogrzewa przez 9 godzin w temperaturze $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Po ukończeniu ogrzewania oddestylowuje się chlorek tionylu i główną ilość chlorobenzenu, zaś resztki chlorobenzenu usuwa się na drodze destylacji azeotropowej po uprzednim rozpuszczeniu produktu reakcji w wodzie.

Przykład III. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie II z tą tylko różnicą, że reakcję z chlorkiem tionylu prowadzi się mieszając przez 16 godzin w temperaturze pokojowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania etylenoiminy przez reakcję chlorowodoru monoetanolaminy i chlorku tionylu w celu uzyskania chlorowodoru β -chloroetylenoaminy i wydzielenie etylenoiminy przez rozpuszczenie chlorowodoru β -chloroetyloaminy w wodzie i ciepłym roztworze ługu sodowego, znamienny tym, że do reakcji z chlorkiem tionylu stosuje się zawiesinę chlorowodoru monoetanolaminy w obojętnym rozpuszczalniku organicznym, wytworzoną przez azeotropową destylację w próżni wodnego roztworu chlorowodoru z obojętnym rozpuszczalnikiem, zwłaszcza chlorobenzenu, po czym z produktu reakcji oddestylowuje się chlorek tionylu i większość rozpuszczalnika, a resztę tego rozpuszczalnika usuwa się po rozpuszczeniu produktu reakcji w wodzie na drodze destylacji azeotropowej, po czym dalej postępuje się w znany sposób.

VEB Farbenfabrik Wolfen

Zastępca: dr Andrzej Au
rzecznik patentowy