



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 149 509

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	149 509	(44)	15.07.81	Int. Cl. ³ 3(51) C 07 C 85/02 C 07 C 87/20
(21)	WP C 07 C / 219 822	(22)	21.03.80	

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
- (72) Deckert, Hans-Christoph; Schiering, Dieter, Dr. Dipl.-Ing.;
Voigt, Dietrich, Dr. Dipl.-Chem.; Werner, Wilfried, DD
- (73) siehe (72)
- (74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3
-

(54) Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen

(57) Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen direkt aus Ammoniak und Ethylenoxid durch Umsetzung in einem Druckreaktor mit gestaffelter Temperaturführung für die Reaktion von Ammoniak mit Ethylenoxid und für die Aminierung von Monoethanolamin. Das Reaktionsprodukt ist ein Polyamingemisch.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

LP 8009

Titel der Erfindung:

Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen

Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen aus Ethylenoxid und Ammoniak.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyethylenpolyamine, insbesondere Diethylentriamin (DETA), werden bisher im wesentlichen als Nebenprodukte der Synthese von Ethylendiamin (EDA), entweder bei der Umsetzung von Ethylenchlorid mit Ammoniak (Ullman; Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 7, S. 374 ff.) oder bei der Aminierung von Monoethanolamin (MEA) (US-PS 3 766 184, US-PS 3 270 059), erhalten. Der Anfall an Polyethylenpolyaminen ist dabei von der Menge des hergestellten EDA abhängig und nicht beliebig frei einstellbar, beispielsweise durch die Wahl der Reaktionsbedingungen.

IP 8009

Andere bekannte technische Lösungen zur Synthese von Polyethylenpolyaminen gehen von EDA und/oder MEA aus. So sind DETA und auch höhere Polyamine durch Transaminierung von EDA (DE-OS 2 439 275) zugänglich. Weiterhin sind Polyamine durch die Aminierung von MEA mit EDA oder einem anderen Di- oder Polyamin herstellbar (US-PS 3 714 259). Varianten zu solchen Verfahren sind auch solche Synthesen wie die Umsetzung von EDA mit Ethylenglykol (US-PS 4 044 053, DE-AS 1 172 268) oder die Umsetzung von Ethylenoxid (EO) mit EDA zu N-(β -Hydroxyethyl-)ethylendi- und -polyaminen und anschließender Umsetzung der Hydroxyverbindung mit Ammoniak (DE-OS 2 652 148).

Diese Verfahren zur Synthese von Polyethylenpolyaminen stimmen darin überein, daß bei ihnen als Ausgangsprodukte Folgeprodukte des Ethylenoxids, entweder mit Ammoniak, Aminen oder Wasser hergestellt, verwendet werden. Es sind also immer 2 bis 3 Syntheseschritte notwendig, die eine Nebenproduktbildung und eine energieintensive Aufarbeitung der Reaktionsgemische einschließen.

Die bisher bekannten technischen Lösungen zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen liefern diese entweder nur als Nebenprodukte der EDA-Synthese oder durch einen mindestens 2, meist 3 Synthesestufen umfassenden Prozeß aus Ethylenoxid. Die Verfügbarkeit von Polyethylenpolyaminen ist deshalb einerseits mit dem Ethylendiaminbedarf gekoppelt oder mit einem hohen technischen und ökonomischen Aufwand verbunden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf einfache und nur wenig aufwendige Weise Polyethylenpolyamine direkt aus Ethylenoxid und Ammoniak herzustellen, ohne die sich dabei bildenden Zwischenprodukte zu

IP 8009

isolieren oder abzutrennen und somit zu einer effektiven und ökonomischen Herstellung zu gelangen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, die Umsetzung von Ethylenoxid und NH_3 so zu führen, daß sowohl die Bildung von Ethanolaminen als auch deren Umsetzung, ebenfalls mit Ammoniak, zu Polyethylenpolyaminen in einem Reaktionsschritt erreicht werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen aus Ethylenoxid und Ammoniak bei erhöhtem Druck und in Gegenwart von Wasserstoff gelöst, indem Ethylenoxid zunächst mit Ammoniak bei einer Temperatur von 343 bis 423 K, vorzugsweise zwischen 383 und 403 K, in einer mit inertem Material gefüllten Reaktionszone kontinuierlich zu Ethanolaminen umgesetzt und diese dann in einer sich unmittelbar anschließenden weiteren, mit einem Hydrierkatalysator gefüllten Reaktionszone bei 423 bis 523 K, vorzugsweise bei 453 bis 483 K, aminiert werden.

Zweckmäßig werden das Ethylenoxid und wasserfreies, flüssiges Ammoniak von unten in den Druckreaktor eingeführt und setzen sich hier beim Aufwärtssteigen in dem Reaktor in einer Schicht inertem Materials zu Ethanolaminen um. An diese erste Reaktionszone im Reaktor schließt sich eine zweite Zone an, ebenfalls mit inertem Material gefüllt, in der sich die für die folgende Reaktionszone gewünschte Temperatur einstellt. In dieser oberen Reaktionszone befindet sich ein Hydrierkatalysator, an dem die Aminierungsreaktion stattfindet.

IP 8009

Die Abmessungen der einzelnen Zonen in dem Reaktor richten sich nach dem Durchsatz und dem gewählten Temperaturregime. Die Zone für die Umsetzung des Ethylenoxids mit Ammoniak kann wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit des EO kurz bemessen sein, ca. 15 % der Reaktorlänge, während die Zone für die Einstellung der Reaktionstemperatur für die Aminierung entsprechend dem Unterschied zu der Umsetzungstemperatur von EO mit Ammoniak sowie dem Wärmegewinn bei der Umsetzung von EO mit Ammoniak ausgelegt werden muß. Diese Zone kann bis zu 60 % der Reaktorlänge erfordern. Die sich daran anschließende Aminierungszone mit dem Hydrierkatalysator erfordert ca. 30 bis 50 % der Reaktorlänge. Nach oben, zum Reaktor^{aus}gang hin, ist der Hydrierkatalysator mit einer kurzen Schicht inerten Materials (ca. 5 % der Reaktorlänge) abgedeckt.

Für die einzelnen Reaktionszonen werden bevorzugt getrennte Heiz- bzw. Kühlkreisläufe vorgesehen.

Die EO-Einleitung in den Reaktor erfolgt vorzugsweise über ein ca. 50 bis 150 mm in den Reaktor hineinragendes Rohr, um zu gewährleisten, daß sich das EO immer mit überschüssigen, in flüssiger Phase befindlichen Ammoniak umsetzen kann, während das Ammoniak direkt am unteren Ende des Reaktors dosiert wird.

Das Verhältnis zwischen Ammoniak und EO beträgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren 5 bis 50 zu 1 Mol, vorzugsweise wird ein Ammoniaküberschuß von 8 bis 15 Mol gegenüber EO angewendet.

Um den Einsatz von frischem Ammoniak zu verringern, kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Teil des aus dem Reaktor austretenden Reaktionsproduktes, nach Kühlung und Kondensation des Ammoniaks, zusammen mit dem frischen Ammoniak in den Reaktor zurückgeführt werden. Es läßt sich damit nicht nur die Menge

IP 8009

des notwendigen frischen Ammoniaks reduzieren, sondern auch die Exothermie der Umsetzung von EO mit Ammoniak besser beherrschen und die Ausbeute, insbesondere an höheren Polyaminen, erhöhen.

Die Temperatur in den einzelnen Zonen des Reaktors wird so geregelt, entweder durch Kühlung oder Beheizung, daß in dem Bereich der Umsetzung von EO mit Ammoniak eine Temperatur von 343 bis 423 K, vorzugsweise von 383 bis 403 K, im Bereich des Hydrierkatalysators eine solche von 423 bis 523 K, vorzugsweise von 453 bis 483 K, eingehalten wird. Die Reaktionswärme bei der Umsetzung von EO mit Ammoniak kann dabei bereits zum Aufheizen des Reaktionsgemisches auf die erforderliche Aminierungstemperatur mit genutzt werden.

Der Druck bei der Umsetzung von EO mit Ammoniak zu Polyethylenpolyaminen muß so hoch sein, daß in allen Reaktionszonen des Reaktors eine flüssige Phase aufrechterhalten bleibt, vorzugsweise wird bei Drücken von 12 bis 25 MPa gearbeitet.

Entsprechend der Art der gewünschten Polyamine, insbesondere des Grades des Austausches der Hydroxyl- gegen die Aminogruppe wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Belastung des Hydrierkatalysators gewählt. Sie kann zwischen 0,5 bis 3,0 v/vh, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 v/vh, Flüssigprodukt betragen.

Als inertes Material für die Umsetzung von EO mit Ammoniak können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren alle sowohl mit EO, Ammoniak als auch den dabei entstehenden Produkten nicht in Reaktion tretende Substanzen verwendet werden, beispielsweise Raschigringe aus Glas, Sattelkörper aus Porzellan oder anderen keramischen Materialien.

LP 8009

Als Aminierungskatalysator können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hydrieraktive Übergangsmetalle enthaltende Katalysatoren verwendet werden. Diese hydrieraktiven Elemente können einzeln, aber auch im Gemisch mit und ohne Trägermaterial vorliegen. Besonders geeignete Hydrierkatalysatoren sind solche, die Co, Ni, Cu und Cr, vorzugsweise auf einen Träger aufgebracht, enthalten.

Zur Aufrechterhaltung der Wirksamkeit des Katalysators wird eine Wasserstoffströmung im Reaktor aufrechterhalten. Diese sollte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren 20 bis 200 NL H₂/h und Mol EO, vorzugsweise 30 bis 70 NL/h H₂ pro Mol EO, betragen. Dieser Wasserstoff kann sowohl am unteren Ende des Reaktors, zusammen mit den anderen Reaktanten oder auch unmittelbar unter der Zone des Hydrierkatalysators in den Reaktor eingebracht werden.

Der Ammoniak wird vorzugsweise wasserfrei eingesetzt, aber ein Wassergehalt des Ammoniaks wie auch der anderen Einsatzprodukte beeinträchtigt das Ergebnis der Polyaminsynthese nicht.

Das Reaktionsprodukt der Polyaminsynthese besteht aus DETA, Triethylentetramin, Hydroxyethylethyldiamin, MEA, Diethanolamin, Piperazin, Aminoethylpiperazin und wenig Triethanolamin. Auf bekannte Weise läßt es sich durch Destillation in die einzelnen Amine zerlegen. Dabei anfallende, nicht im gewünschten oder notwendigen Umfang verwertbare Produkte können mit oder anstelle des im Kreislauf geführten Reaktionsproduktes der Polyaminsynthese in den Reaktor zurückgeführt werden.

IP 8009

Ausführungsbeispiele

Die Umsetzung von EO mit Ammoniak zu Polyethylenpolyaminen wurde kontinuierlich in einem Druckreaktor mit einer Länge von 1500 mm und einem Durchmesser von 30 mm durchgeführt. Zur Temperaturmessung war in diesem Reaktor eine Thermoelementhülse (\varnothing 4 mm) mit einem ziehbaren Thermoelement zentral angeordnet. Der Reaktor war von unten nach oben gefüllt mit: Siebstuhl (100 mm), Porzellansattelkörper (\varnothing 2 - 3 mm, 1000 mm), Hydrierkatalysator (8 Ma-% NiO, 8 Ma-% CoO, 3 Ma-% CuO und 1,5 Ma-% Cr_2O_3 auf Al_2O_3 , 220 ml, 350 mm) und wiederum Porzellansattelkörper (\varnothing 2 - 3 mm, 50 mm). Der den Reaktor umgebende Heizmantel war in 4 nahezu gleich große, getrennt betreibbare Heizzonen unterteilt und ermöglichte eine Temperaturstaffelung über die Länge des Reaktors.

Die Reaktionspartner EO, NH_3 und, wenn vorgesehen, das im Kreislauf zu führende Reaktionsprodukt bzw. Teile desselben wurden über Einspritzpumpen dosiert, wobei das NH_3 und das Kreislaufprodukt unmittelbar am unteren Ende des Reaktors dosiert wurden, während das EO aus einem 100 mm am unteren Ende in den Reaktor eingeführten Rohr austrat. Der Wasserstoff wurde am unteren Ende des Reaktors zusammen mit dem Ammoniak in den Reaktor eingeführt. Die Reaktionsprodukte wurden am oberen Ende des Reaktors über einen Abscheider und ein Entspannungsventil entnommen.

Während der Ausführung der Reaktion wurde in Abständen von 1 h der Temperaturverlauf über die Länge des Reaktors kontrolliert und, wenn notwendig korrigiert.

Das flüssige Reaktionsprodukt enthielt neben verschiedenen Aminen noch Wasser (ca. 15 Ma-%) und NH_3 (ca. 5 Ma-%), seine Zusammensetzung wurde gaschromatographisch ermittelt.

IP 8009

Die zu den Beispielen 1 bis 3 gehörenden Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Umsetzung von EO mit NH₃ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Beispiel	1	2	3
Einsatzprodukte			
EO ml/h (Mol/h)	150 (3)	120 (2,4)	150 (3)
NH ₃ ml/h (Mol/h)	669 (24)	803 (28,8)	1250 (45)
Kreislaufprodukt ml/h	-	-	100
mit MEA (Ma-%)			71
EDA			6
DEDA			20
H ₂ O			3
H ₂ NI/h	40	35	40
Temperaturregime (von unten nach oben) K			
100 mm	353	368	378
300 mm	383	393	401
1100 mm	453	463	465
1300 mm	456	475	469
Druck MPa	20	18	15
Umsatz EO %	quant.	quant.	quant.
Selektivität der Umsetzung des EO (Mol-%)			
MEA	34,6	15,8	24,6
DEA	10,8	12,1	10,3
TEA	1,5	3,2	2,8
EDA	11,9	8,3	9,4
DETA	15,2	21,6	20,8
TETA	1,6	6,2	4,8
HBEDA	12,1	9,6	14,0
DEDA	7,8	10,2	6,8
AEP	2,3	5,6	4,9
HEP	0,8	2,1	0,5

IP 8009

EO = Ethylenoxid
MEA = Monoethanolamin
DEA = Diethanolamin
TEA = Triethanolamin
EDA = Ethylendiamin
DETA = Diethylentriamin
TETA = Triethylentetramin
DEDA = Piperazin
AEP = N-(β -Aminoethyl-)piperazin
HEEDA = N-(β -Hydroxyethyl-)ethylendiamin
HEP = N-(β -Hydroxyethyl-)piperazin

LP 8009

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Polyethylenpolyaminen aus Ethylenoxid und Ammoniak bei erhöhtem Druck und in Gegenwart von Wasserstoff, gekennzeichnet dadurch, daß Ethylenoxid zunächst mit Ammoniak bei einer Temperatur von 343 bis 423 K, vorzugsweise zwischen 383 und 403 K, in einer mit inertem Material gefüllten Reaktionszone kontinuierlich zu Ethanolaminen umgesetzt und diese dann in einer sich unmittelbar anschließenden weiteren, mit einem Hydrierkatalysator gefüllten Reaktionszone bei 423 bis 523 K, vorzugsweise bei 453 bis 483 K, aminiert werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß ein Teil des aus der Reaktionszone austretenden Reaktionsgemisches nach Kühlung und Kondensation des Ammoniaks zusammen mit frischem Ammoniak in die Reaktionszone zurückgeführt wird.