



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

219194

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 12 05 80

(21) (PV 3273-80)

(40) Zverejnené 28 05 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³

C 07 D 295/02

(75)

Autor vynálezu

MIKULA FRANTIŠEK ing., HRUŠOVSKÝ MIKULÁŠ prof. dr. ing. DrSc.,
ILAVSKÝ JÁN doc. ing. CSc., MRAVEC DUŠAN doc. ing. CSc.,
ČIHOVÁ MILINA ing. CSc., VOJTKO JÁN ing. CSc.,
REPÁŠOVÁ IRENA ing., PETRO MILAN ing. CSc., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby morfolínu a zariadenie na prevádzanie tohoto spôsobu

Vynález spadá do odboru organickej technológie. Rieši spôsob prípravy morfolínu a zariadenie na prevádzanie tohoto spôsobu. Do reakčného produktu po dehydratácii, rozpusteného v pridávanom rozpúšťadle sa privádza prchavá báza s výhodou amoniak, úplne alebo čiastočne rozpustená v pridávanom rozpúšťadle a to v mólovom pomere prchavej bázy ku diatanolamínu 0,1 až 20 : 1, pri teplote -50 až 150 °C. Potom sa oddelí príslušný kryštalický síran a z kvapalného podielu sa morfolín oddelí od ostatných zložiek, s výhodou destiláciou, pričom destilačný zvyšok sa môže pridávať ku diatanolamínu na dehydratáciu. Spôsob sa uskutočňuje v reaktore vsádkou, polokontinuálnou alebo kontinuálnou, v ktorom je umiestnený sýtič smerujúci ku dnu kotla a to rovný alebo špirálovite stočený.

Vynález sa týka spôsobu výroby morfolínu a zariadenia na prevádzanie tohoto spôsobu.

Morfolín sa vyrába dehydratáciou dietanolamínu pomocou olea pri teplote 200 až 235 °C (USA pat. spis č. 2 777 846). Surový reakčný produkt sa neutralizuje 30%-ným roztokom hydroxidu sodného a izoluje destiláciou. Podľa autorského osvedčenia č. 125202 sa dehydratácia dietanolamínu uskutočňuje pomocou olea pri teplote 150 až 250 °C počas 30 až 120 minút. Morfolín sa izoluje zo surového reakčného produktu po jeho neutralizácii vodným roztokom hydroxidu draselného, rektifikáciou vodného roztoku morfolínu. Podľa autorského osvedčenia č. 146401 sa morfolín pripravuje s dietanolamínu pomocou kyseliny sírovej pri teplote 165 až 170 °C pri pomere dietanolamín : kyselina sírová = 1 : 1,2 až 1 : 1,8 tak, že dietanolamín sa pridáva do kyseliny sírovej a reakčná voda sa odstraňuje za zníženého tlaku. Morfolín sa uvoľní pomocou hydroxidu sodného a izoluje sa azeotropickou destiláciou.

Vynález v ďalšom uvedený, popisuje spôsob výroby morfolínu z dietanolamínu a olea dehydratáciou za zvýšenej teploty za miešania, ktorého podstatou je, že do reakčného produktu po dehydratácii, rozpusteného v pridávanom rozpúšťadle, ktorým môže byť jedna alebo viac rozpúšťadiel, s výhodou izopropylalkohol, etylalkohol, metylalkohol sa privádza prchavá báza s výhodou amoniak, úplne alebo čiastočne rozpustná v pridávanom rozpúšťadle a to v mólovom pomere prchavej bázy s výhodou amoniaku ku dietanolamínu 0,1 až 20 : 1, s výhodou 0,1 až 10 : 1, pri teplote -50 až 150 °C, s výhodou -10 až +85 °C, ďalej sa oddelí príslušný kryštalický síran a z kvapalného podielu sa morfolín oddelí od ostatných zložiek, s výhodou destiláciou, pričom destilačný zvyšok sa s výhodou môže pridávať ku dietanolamínu na dehydratáciu.

Podstatou zariadenia na prevádzanie spôsobu podľa vynálezu je reaktor vsádkový, polokontinuálny alebo kontinuálny tvorený kotlom s miešadlom, chladiacim plášťom, výpustným ventilom s chladičom alebo bez chladiča, ktorého podstata je, že v reaktore je umiestnený sýtič smerujúci ku dnu kotla a to rovný alebo špirálovite stočený. Zariadenie pracuje obvyklým spôsobom; v sýtiči smerujúcom ku dnu sa privádzaný amoniak resp. jeho výparné teplo, do rozpúšťadla používa na chladenie procesu uvoľňovania morfolínu. Zariadenie je na obrázku a pozostáva z kotla 1 s dnom 7, s miešadlom 2, chladiacim plášťom 3, výpustným ventilom 4, spätným chladičom 5, pričom sýtič 6 smerujúci ku dnu kotla 7 na obrázku je rovný.

Výhodou spôsobu podľa tohoto vynálezu je podstatné zjednodušenie separačného postupu oproti predchádzajúcim spôsobom. Neutralizáciou surového reakčného produktu v organickom rozpúšťadle sa získa kryštalický, dobre filtrovateľný síran, napríklad síran amónny, takže sa dá od kvapalného podielu prakticky úplne oddeliť bežnými separačnými metódami. Z organických rozpúš-

ťadiel je výhodné použiť etylalkohol, prípadne metylalkohol, v ktorých je surový reakčný produkt veľmi dobre rozpustný. Tieto rozpúšťadlá sa dajú pomerne ľahko oddeliť od morfolínu pri destilačnom spracovaní filtrátu, čo súvisí so značným bodom varu delených látok. Rozpúšťadlo sa vráti do procesu a destilačný zvyšok sa môže sčasti pridávať k dietanolamínu vstupujúcemu na dehydratáciu. Výhodou navrhovaného spôsobu výroby morfolínu je tiež využitie výparného tepla amoniaku pri neutralizácii surového reakčného produktu v zariadení, vybavenom príslušenstvom, s výhodou výparným hadom, čo prináša značnú úsporu energie, najmä v porovnaní s predchádzajúcimi spôsobmi. V týchto postupoch sa na neutralizáciu kyseliny sírovej používali vodné roztoky alkalických hydroxidov a pri izolácii morfolínu bolo potrebné odparovať značné množstvo vody.

Navrhovaný spôsob výroby morfolínu vyžaduje podstatne jednoduchšie oddelenie morfolínu a tým aj jednoduchšie zariadenie, ako je tomu pri predchádzajúcich postupoch, ktoré vyžadujú pomerne pracnú izoláciu morfolínu z jeho vodných roztokov.

Pri navrhovanom spôsobe podľa tohoto vynálezu nevznikajú odparné vody, čo je dôležité z ekologického hľadiska.

Ďalej uvedené príklady bližšie objasňujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do 165 g 30 % olea umiestneného v 500 ml sklenenej banke, opatrenej miešadlom, spätným chladičom a deliacim lievikom sa za účinného premiešavania a chladenia reakčnej zmesi pridalo postupne v priebehu 45 min. 100 g dietanolamínu a reakčná zmes sa potom udržiavala pri teplote 190 °C po dobu 1 hodiny.

Po ochladení surového reakčného produktu na teplotu 20 °C sa k nemu pridalo 300 ml etanolu a vytvorený roztok sa nasycoval za premiešavania plynným amoniakom pri teplote +20 °C, až do prealkalizovania reakčnej zmesi. Vytvorený kryštalický síran amónny sa odfiltroval za zníženého tlaku a na filtri premyl trikrát po 100 ml etanolu. Získaný kvapalný podiel sa analyzoval plynovou chromatografiou. Obsahoval 56 g morfolínu, čo zodpovedá výťažku 68 % na východiskový dietanolamín. Z filtrátu sa destiláciou oddelil etanol a morfolín a ostalo 33 g pevného destilačného zvyšku, ktorý je možné sčasti pridať k dietanolamínu vstupujúcemu na dehydratáciu.

Príklad 2

Uskutočnila sa dehydratácia 100 g dietanolamínu 30 % oleom v množstve 165 g pri teplote 180 °C po dobu 1,5 h v zariadení podľa postupu ako je uvedené v príklade 1.

Surový reakčný produkt sa po ochladení na 20 °C rozpustil v 350 ml metanolu a pri teplote -5 °C sa prítomná kyselina sírová neutralizovala plynným amoniakom v zariadení, až do prealkali-

zovania, čím sa uvoľnili prítomné amíny z ich síranov. Vzniknutý síran amónny sa za zníženého tlaku odfiltroval a na filtri štyrikrát po 1,50 ml metanolu.

Analyticky sa zistilo, že filtrát obsahuje 59 g morfolínu, čo zodpovedá 71 % výťažku vzťahovaného na východiskový dietanolamín. Filtrát sa rozdestiloval na metanol a morfolín. Pevný destilačný zvyšok sa získal v množstve 28 g.

Príklad 3

Surový reakčný produkt získaný dehydratáciou 100 g dietanolamínu pôsobením 165 g 30 olea podľa postupu ako bolo uvedené v príklade 1 sa spracoval podľa nasledovného postupu:

Do neutralizátora (varianta e.) – výkres (príloha) sa predložil etanolickej roztok surového reakčného produktu (použila sa 300 ml etanolu) a do výparného hadu, ktorý je umiestnený v neutralizátore, sa privádzal kvapalný amoniak takou rýchlosťou, aby teplota pri neutralizácii neprestúpila 20 °C. Neutralizácia sa uskutočňovala za premiešavania reakčnej zmesi, až do jej úplného prealkalizovania. Vytvorený kryštalický síran amónny sa odfiltroval za zníženého tlaku a na filtri sa premyl trikrát po 50 ml etanolu. Takto sa získal filtrát, ktorý obsahoval 58,2 g morfolínu (stanovené plynovou chromatografiou). Toto množstvo morfolínu zodpovedá 70,3 % výťažku v prepočte na východiskový dietanolamín. Z filtrátu sa nenáročnou destiláciou oddelil etanol, morfolín a pevný destilačný zvyšok v množstve 25 g.

Príklad 4

Surový reakčný produkt získaný podľa postupu uvedeného v príklade 1 sa ochladil na 25 °C a pridalo sa k nemu 350 ml cyklohexanolu. Vytvorený roztok sa nasycoval metylamínom pri teplote +10 °C až do úplného zneutralizovania prítomných hydrosíranov a kyseliny sírovej. Vytvorený síran metylamínu sa odfiltroval a na filtri premyl 40 ml cyklohexanolu. Získaný kvapalný podiel o hmotnosti 440 g obsahoval 12 % hmot. morfolínu, čo je 52,8 g morfolínu a zodpovedá 63,7 % výťažku v prepočte na východiskový dietanolamín. Z filtrátu sa vákuovou destiláciou postupne oddelil morfolín, cyklohexanol a zostalo 30 g pevného destilačného zvyšku.

Príklad 5

Dehydratácia dietanolamínu oleom o koncentrácii 10 % voľného SO_3 sa uskutočnila tak, že v prvej fáze sa pripravil dietanolamínsulfát postupným pridaním 162 g 10 % olea k 100 g dietanolamínu za miešania pri teplote 20 až 70 °C počas 1 hod. V druhej fáze sa reakčná zmes vyhriala na 180 °C a pri tejto teplote sa udržiavala po dobu 2,0 hod. Po ochladení sa rozpustila v 250 g 2-propanolu a v priebehu 3 hod. sa neutralizovala plynným amoniakom v zariadení typu pri teplote 35 °C.

Vytvorený síran amónny sa odfiltroval za zníženého tlaku pomocou vodnej výevy a na filtri premyl trikrát po 100 g 2-propanolu. Vo filtráte sa stanovilo plynovou chromatografiou 58,8 g morfolínu, čo zodpovedá 71 % výťažku v prepočte na východiskový dietanolamín.

Príklad 6

100 g dietanolamínu sa zneutralizovalo za miešania a intenzívneho chladenia oleom v množstve 158 g (obsah voľného SO_3 28,5 %) pri teplote 50 °C v priebehu 1 hod. na dietanolamínsulfát, ktorý sa potom zahrieva na 180 °C za premiešavania počas 1,5 hod. Po ochladení sa k reakčnej zmesi pridalo 300 g 2-propanolu a vzniknutý roztok sa neutralizoval plynným amoniakom za premiešavania v zariadení typu pri teplote 50 °C. Síran amónny, ktorý je v 2-propanole nerozpustný, sa potom oddelil filtráciou za zníženého tlaku a na filtri premyl štyrikrát 2-propanolom dávkami po 50 g. V spojenom filtráte sa stanovilo 63,4 g morfolínu, čo predstavuje 76,8 % výťažok (teoretického množstva).

Príklad 7

100 g dietanolamínu sa zneutralizovalo za miešania a intenzívneho chladenia 158 g olea (obsah voľného SO_3 28,5 %) pri teplote 50 °C v priebehu 1 hod. na dietanolamínsulfát, ktorý sa potom udržiaval na teplote 130 °C za stáleho miešania 1,5 h.

Po skončení dehydratácie sa reakčná zmes ochladila na teplotu 20 °C, pridalo sa k nej 500 g metanolu a táto zmes sa vychladila na teplotu -50 °C za neustáleho chladenia a miešania v zariadení typu f.) sa pridával do tejto zmesi plynný NH_3 počas 2 hodín až do trvalej alkalickéj reakcie. Síran amónny sa potom oddelil filtráciou za zníženého tlaku a premyl 5× po 100 g metanolu. V spojenom filtráte sa stanovilo 63,9 g morfolínu, čo predstavuje 77,4%-ný výťažok teoretického množstva.

Príklad 8

100 g dietanolamínu sa zneutralizovalo za miešania a intenzívneho chladenia 158 g olea (s obsahom 38,5 % voľného SO_3) pri teplote 50 °C v priebehu 1 hod. na dietanolamín sulfát, ktorý sa potom udržiaval pri teplote 190 °C po dobu 2 hodín.

K reakčnej zmesi sa po ochladení na teplotu 150 °C pridalo 300 g cyklohexanolu a začal sa privádzať plynný NH_3 v priebehu 2 hodín až do alkalickéj reakcie. Reakčná zmes sa ochladzovala odparovaním zmesi morfolínu s cyklohexanolom, nakoľko aparátúra bola opatrená spätným chladičom. Vylúčený $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sa po skončení privádzania čpavku vákuovo odfiltroval, premyl 4× po 100 cm³ cyklohexanolu a v spojených filtrátoch sa stanovilo 61,5 g morfolínu, čo predstavovalo 74,5 % teoretického množstva.

1. Spôsob výroby morfolínu z dietanolanu a olea dehydratáciou za zvýšenej teploty a miešania vyznačený tým, že do reakčného produktu po dehydratácii, rozpustného v pridávanom rozpúšťadle, ktorým môže byť jedna alebo viac rozpúšťadiel, s výhodou izopropylalkohol, etylalkohol, metylalkohol sa privádza prchavá báza, s výhodou amoniak, úplne alebo čiastočne rozpustená v pridávanom rozpúšťadle a to v mólovom pomere prchavej bázy, s výhodou amoniaku, ku dietanolamínu 0,1 až 20 : 1, s výhodou 0,1 až 10 : 1, pri teplote -50 až 150 °C, s výhodou -10 až $+85$ °C,

ďalej sa oddelí príslušný kryštalický síran a z kvaľného podielu sa morfolín oddelí od ostatných zložiek, s výhodou destiláciou, pričom destilačný zbytok sa s výhodou môže pridávať ku dietanolamínu na dehydratáciu.

2. Zariadenie na prevádzanie spôsobu podľa bodu 1, ktorým je reaktor vsádkový, polokontinuálny alebo kontinuálny tvorený kotlom s miešadlom, chladiacim plášťom, výpustným ventilom s chladičom alebo bez chladiča, vyznačený tým, že sýtič (6) smerujúci ku dnu kotla (7) je rovný alebo špirálovite stočený.

1 výkres

