



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239445 ✓

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 C 97/02

(22) Přihlášeno 15 08 84  
(21) PV 6196-84

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 16 04 87

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA; PAVLAS PAVEL ing., OSTRAVA;  
PETRÁŠ FRANTIŠEK ing., HAVÍŘOV; LUBOJACKÝ JAROMÍR ing., JISTEBNÍK;  
NEUWIRTH IVO ing., OSTRAVA

(54) Způsob společné výroby isopropylaminu a diisopropylaminu

Způsob společné výroby podle vynálezu spočívá v tom, že se z reakční směsi aminace acetonu vyizoluje isopropylamin, jehož část se disproportionuje na niklovém katalyzátoru v plynné fázi za přítomnosti vodíku za stejného tlaku jako při aminaci acetonu a po kondenzaci diisopropylaminu ochlazením se plynná směs isopropylaminu, vodíku a amoniaku zavádí do reakční směsi z aminace acetonu, se kterou se společně zpracuje.

Oba produkty jsou výchozí látky k syntéze herbicidů a používají se při výrobě gumárenských chemikálií a povrchové aktivních látek.

Vynález se týká způsobu společné výroby isopropylaminu a diisopropylaminu z acetonu. Oba produkty jsou výchozí látky k syntéze herbicidů, dále se používají při výrobě gumárenských chemikálií, povrchově aktivních látek a jiné.

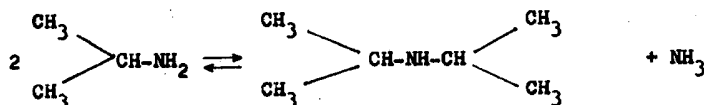
Isopropylamin se vyrábí hydrogenační aminací 2-propanolu nebo acetonu. Postup podle čs. pat. 131 353 produkuje isopropylamin hydrogenační aminací acetonu v plynné fázi na niklovém katalyzátoru při 100 až 150 °C a tlaku 300 až 800 kPa s molárním poměrem vstupující reakční směsi aceton :  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2$  = 1 : 4 až 5 : 4 až 5. Podle tohoto vynálezu se také energeticky výhodným způsobem recykluje přebytečný amoniak a vodík. Uvedený postup zdokonaluje vynález podle čs. AO 185 962 podle něhož se aminace acetonu resp. 2-propanolu vede s molárním poměrem aceton /2-propanol/ :  $\text{H}_2$  :  $\text{NH}_3$  = 1:2,5 až 6:2,5 až 6 dvoustupňově tak, že se v prvním stupni udržuje teplota 120 až 180 °C a ve druhém 90 až 130 °C. Druhý stupeň je s výhodou adiabatický. Další vynález podle čs. AO 201 060 doplňuje schema aminace uvedených dvou vynálezů o paralelní reaktor na zpracování odpadající směsi diisopropylaminu a isopropylalkoholu.

Při hydrogenační aminaci acetonu nebo 2-propanolu vzniká vždy jisté množství diisopropylaminu avšak jeho izolace z reakční směsi je dost obtížná. Diisopropylamin tvoří s vodou azeotropickou směs o bodu varu 70 °C s obsahem 9,5 % vody, avšak tento azeotrop se velmi obtížně odděluje od isopropylaminu a isopropylalkoholu. Isopropylamin se sice značně liší bodem varu, avšak vzhledem ke své polaritě se velmi těžko totálně odděluje ze směsi obsahujících vodu. Isopropylalkohol tvoří s vodou rovněž azeotropickou směs, která se liší od azeotropické směsi diisopropylamin-voda v bodu varu jen o 10 K. Azeotropická směs diisopropylamin-voda se při teplotě 60 °C dělí na dvě vrstvy, přičemž organická obsahuje 4,3 % vody. Stačí však malý obsah isopropylaminu nebo isopropylalkoholu a destilát zůstává homogenní. Jestliže se směs přece jen rozdělí, je třeba k odvodnění organické fáze oddestilovat 50 % získaného koncentráta jako azeotrop /US 3 850 760/. Jinou možností oddělení vody z diisopropylaminové vrstvy je přidavek hydroxidu sodného /US 2 348 683/. V tom případě je však třeba nějak zpracovat odpadní roztok hydroxidu sodného obsahujícího organické látky. Jiné metody izolace diisopropylaminu ze směsi s isopropylalkoholem a vodou jsou založeny na azeotropické rektifikaci za přídavku nepolárních organických látek. Podle brit. 685 620, 687 171, 695 804 se ke směsi vody, diisopropylaminu a isopropylalkoholu přidá uhlovodík, který tvoří společně s vodou a alkoholem ternární azeotrop s nízkým bodem varu a alkohol se tak oddělí jako první frakce. Potom se odebírá azeotropická směs diisopropylamin-voda. Podle US 2 512 585 se pracuje podobně, avšak ve druhé fázi rektifikace se získá destilát, který se dělí na vodnou a organickou fázi a organická fáze se pak rozdělí další rektifikací na čistý diisopropylamin a azeotropickou přísadu.

Jiné způsoby dělení diisopropylaminu a isopropylalkoholu jsou založeny na extrakci. Alkohol lze při vyšší teplotě vyextrahovat vodou /US 2 713 597/, tento postup je však vhodný jen pro směs obsahující méně než 20 % alkoholu. Výtěžek extrakce se zvýší přidávkem parafinických uhlovodíků /US 2 527 017/.

Izolace diisopropylaminu z reakční směsi hydrogenační aminace 2-propanolu nebo acetonu není nikdy kvantitativní a část se ho spolu s isopropylalkoholem vrací do aminace. Například při hydrogenační aminaci acetonu podle již uvedených vynálezů vzniká v průměru 5 % hmot. diisopropylaminu, izolačními postupy se ho však otázka zpracování vedlejších produktů, protože isopropylalkohol je nutné tak jako tak vracet do aminace.

Je popsán postup výroby diisopropylaminu disproportionací isopropylaminu v plynné fázi na niklových katalyzátorech při teplotě 110 až 190 °C za tlaku 0,1 až 1 MPa za přítomnosti vodíku. Při tomto postupu se získá diisopropylamin prostý vody a alkoholu a jeho izolace je relativně snadná.



Problémem tohoto způsobu výroby diisopropylaminu je využití odpadního amoniaku obsahujícího organické látky a dále separace nezreagovaného isopropylaminu, která vyžaduje tlakovou rektifikaci.

Uvedené nevýhody postupů výroby diisopropylaminu odstraňuje způsob společné výroby isopropylaminu a diisopropylaminu hydrogenací aminací acetonu podle vynálezu vyznačený tím, že se z reakční směsi aminace acetonu vyzluhuje isopropylamin a jeho část se disproportionuje na niklovém katalyzátoru v plynné fázi za přítomnosti vodíku za stejné tlaky jako při aminaci acetonu a po kondenzaci diisopropylaminu se plynná směs isopropylaminu, vodíku a amoniaku zavádí do reakční směsi z aminace acetonu, se kterou se společně zpracuje.

Způsobem společné výroby isopropylaminu a diisopropylaminu v jednom zařízení podle vynálezu se využije vznikající amoniak a také vodík používaný při disproportionaci k potlačení dehydrogenačních reakcí k aminaci acetonu. O to méně se připeuští vodíku a amoniaku do aminace acetonu. Obě plyny jsou tak jako tak při aminaci acetonu zapotřebí.

S výhodou se při acetonu i disproportionaci isopropylaminu na diisopropylamin pracuje s jedním typem katalyzátoru. Vhodný je nikl na nosičích jako jsou oxid hlinitý, křemičitý nebo chromitý. Za tlaku syntézy obou aminů 300 až 800 kPa se při disproportionaci isopropylaminu pracuje při teplotě 140 až 200 °C, s výhodou 140 až 160 °C a se zatížením 150 až 500 g isopropylaminu na 1 litr katalyzátoru za hodinu. Rovnovážná konverze primárního aminu na sekundární amin je 70 %, za popsaných podmínek se dosahuje konverze 40 až 70 %.

Vzhledem k rozdílu v bodech varu mezi isopropylaminem a diisopropylaminem 50 K je možné získat vysokoprocentní koncentrát sekundárního aminu parciální kondenzací reakčního produktu disproportionace. Ještě lepšího rozdělení se dosáhne, jestliže se plynná reakční směs z disproportionace isopropylaminu kondenzuje za současné rektifikace. I na koloně s nízkou účinností se získá koncentrát obsahující minimálně 95 % hmot. diisopropylaminu a nez kondenzovaný podíl s deflegmátorem obsahující vodík, amoniak a nezreagovaný isopropylamin se zavádí do reakční směsi z aminace acetonu. •

Z koncentráту diisopropylaminu se rektifikací získá přední podíl obsahující primární amin, malé množství acetonu a isopropylalkoholu a něco diisopropylaminu a tato frakce se vrací do reakční směsi z aminace acetonu. Hlavní frakce je diisopropylamin s čistotou minimálně 99 %, většinou přes 99,5 %. Hlavní nečistotou je isopropylidenisopropylamin v koncentraci 0,1 až 0,4 % a stopy isopropylalkoholu.

Zvláště výhodná je kombinace uvedeného vynálezu s již citovanými vynálezy podle čs. pat. 131 353, čs. AO 185 962 a čs. AO 201 060.

## Příklad 1

Aceton /vstup A/ spolu s vodíkem /vstup B/ se vede do odpařovače /1/ a před vstupem do trubkového katalytického reaktoru /2/ se mísí s recyklovanými plyny. Na vstupu do reaktoru /2/ má směs následující molární složení : aceton :  $\text{NH}_3$  :  $\text{H}_2$  : inert = 1:4:3:1 a tlak 450 kPa. Reaktor je naplněn katalyzátorem obsahujícím 40 % niklu na oxidu hlinitém a zařízení katalyzátoru je 300 kg acetonu na 1 m<sup>3</sup> katalyzátoru za hodinu. Kolem kontaktních trubek vše voda při 110 °C.

V paralelním reaktoru /4/ se zpracovává vratná frakce z kolony /11/ obsahující diisopropylamin, isopropylalkohol, vodu a něco isopropylaminu s použitím stejného katalyzátoru, se stejným složením plynů a za stejného tlaku jako v reaktoru /2/, pouze teplota lázně je 160 °C. Reakční směs z reaktoru /2/ a /4/ se mísí a vede do adiabatického reaktoru /5/, kde při teplotě 100 °C zreaguje zbytek acetonu. Teplota v reaktoru /5/ se upravuje přidávkou studených recyklovaných plynů. Reakční směs ze reaktorem /5/ obsahuje méně než 0,1 % acetonu, 8 % diisopropylaminu, 7 % isopropylalkoholu, zbytek je isopropylamin a reakční voda /vše počítáno na kapalně reaktanty/. Po ochlazení výměnou tepla /6/ a vodou /7/ se směs vede do amoniakové kolony /8/ refluxované stechiometrickým amoniakem /vstup C/, z níž odchází aminační plyny prostě isopropylaminu, které se pomocí kompresoru /9/ vracejí do aminačních reaktorů /2/, /4/, /5/. Kapalná směs ze spodní kolony /8/ zbavená amoniaku se expanduje do kolony /10/, kde se získá čistý isopropylamin /D/ a z destilačního zbytku se na koloně /11/ vydestilují výše vroucí látky především isopropylalkohol a diisopropylamin, které se ve směsi vedou do reaktoru /4/, kde jsou konvertovány na isopropylamin.

Část vyrobeného isopropylaminu /25 %/ je zpracována na diisopropylamin. Nastříkuje se spolu s vodíkem /vstupy G a F/ v molárním poměru amin :  $\text{H}_2$  = 1:1 za tlaku 450 kPa. Reaktor disproportionace /13/ je temperován vodou na 150 °C, zatížení reaktoru je 300 kg aminu za hodinu na 1 m<sup>3</sup> katalyzátoru. Konverze primárního aminu na diisopropylamin na katalyzátoru 40 % hmot. niklu na oxidu hlinitém je 50 %. Plyná reakční směs se zavádí do kondenzační kolony /14/ pracující pod deflegmátorem /15/. Ze spodní kolony se odstraňuje surový produkt s obsahem 96 % diisopropylaminu /H/, z deflegmátoru odchází vodík, amoniak a isopropylamin do chladiče /7/.

Ze surového produktu byl na vsádkové koloně s účinností 20 teoretických pater při refluxním poměru 5 izolován čistý diisopropylamin s koncentrací 99,5 %, který dále obsahoval 0,3 % isopropylidenisopropylaminu, 0,05 % isopropylalkoholu, 0,05 % vody a 0,1 % jiných organických látek.

## Příklad 2

Za podmínek pokusu 1 byly měněny podmínky disproportionace isopropylaminu na diisopropylamin. Byla měněna reakční teplota, tlak a zatížení katalyzátoru. Výsledky shrnuje tabulka I.

Tabulka I

Disproporcionace isopropylaminu na diisopropylamin

| Teplota /°C/ | Tlak /MPa/ | Zatížení<br>kg m <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> | Konverze aminu<br>/%/ |
|--------------|------------|------------------------------------------------|-----------------------|
| 160          | 0,4        | 200                                            | 65                    |
| 160          | 0,4        | 300                                            | 58                    |
| 160          | 0,4        | 500                                            | 54                    |
| 150          | 0,5        | 300                                            | 48                    |
| 150          | 0,5        | 200                                            | 50                    |
| 140          | 0,5        | 300                                            | 43                    |
| 150          | 0,6        | 300                                            | 53                    |

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob společné výroby isopropylaminu a diisopropylaminu hydrogenační aminací acetonu, vyznačený tím, že se z reakční směsi aminace acetonu vyizoluje isopropylamin, jehož část se disproporcionuje na niklovém katalyzátoru v plynné fázi za přítomnosti vodíku za stejného tlaku jako při aminaci acetonu a po kondenzaci diisopropylaminu ochlazením se plynná směs isopropylaminu, vodíku a amoniaku zavádí do reakční směsi z aminace acetonu, se kterou se společně zpracuje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se aminace acetonu provádí při teplotě 100 až 160 °C na katalyzátoru nikl na oxidu hlinitém s molárním poměrem aceton : H<sub>2</sub> : NH<sub>3</sub> = 1:2 až 6:2 až 6 tlaku 300 až 800 kPa a disproporcionace isopropylaminu se provádí na stejném katalyzátoru a za stejného tlaku při teplotě 140 až 200 °C s přidávkou vodíku v poměru amin : H<sub>2</sub> = 1:0,3 až 2.

3. Způsob podle bodu 1 a 2, vyznačený tím, že se kondenzace diisopropylaminu z reakční směsi vzniklé při disproporcionaci provádí za současného rektifikačního dělení isopropylaminu a diisopropylaminu.