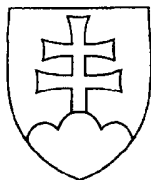


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285700

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2006):

C07C 209/00

- (21) Číslo prihlášky: **1753-2002**
(22) Dátum podania prihlášky: **12. 5. 2000**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **7. 6. 2007**
Vestník ÚPV SR č.: **6/2007**
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky:
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority:
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **1. 4. 2003**
Vestník ÚPV SR č.: **4/2003**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **30. 5. 2007**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/SK00/00008**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO01/85667**

(73) Majiteľ: **Duslo, a. s., Šaľa, SK;**
VUCHT, a. s. Bratislava, Bratislava, SK;
Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, CZ;

(72) Pôvodca: **Pašek Josef, Praha, CZ;**
Koubek Josef, Praha, CZ;
Sandtner Stanislav, Modra, SK;
Dlouhý Ivan, Praha, CZ;
Kozma Július, Bratislava, SK;
Škubla Pavol, Šaľa, SK;

(74) Zástupca: **Bachratá Magdaléna, Mgr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby alifatických amínov**

(57) Anotácia:
Alifatické amíny sa získavajú kontinuálnou adíciou amoniaku na alkény v plynnej fáze v prítomnosti heterogénneho alebo homogénneho katalyzátora pri tlaku 2 až 8 MPa. Syntézny systém pozostáva z dvoch vzájomne prepojených a podmienených sekcií a deflegmátora, pričom v prvej, separačnej sekcii vybavenej zostavou na zväčšenie povrchu medzifázového kontaktu plynu a kvapaliny sa z reakčnej zmesi oddeľuje koncentrát amínu od zmesi alkénov a amoniaku, ktoré sa z deflegmátora prvej sekcie recyklujú spolu s čerstvými východiskovými látkami vo forme plynu cez predohrievač do druhej, reakčnej sekcie vyplnenej katalyzátorom, kde alkén čiastočne zreaguje s amoniakom na amín a reakčná zmes opúšťajúca druhú sekciiu sa chladí v chladiacej zóne a vracia sa do prvej sekcii, pričom z vyhrievaného spodku prvej sekcii odchádza koncentrát surového amínu, ktorý sa ďalej čistí.

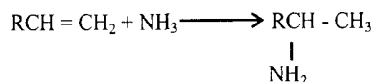
SK 285700 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby alifatických aminorov adíciou amoniaku na alkény.

Doterajší stav techniky

Väčšina alifatických aminorov sa vyrába amináciou alkoholov, prípadne amináciou karbonylových zlúčenín. Iba v posledných rokoch sa pri výrobe začína uplatňovať adícia amoniaku na alkény podľa schémy:



Reakcia je exotermická, pričom so zvyšujúcou sa teplotou klesá rovnovážna konštanta. Preto sa hľadajú aktívne katalyzátory, ktoré by poskytli dostatočnú reakčnú rýchlosť aj pri teplote 200 až 250 °C, keď je rovnovážna konverzia alkénu na amín predsa len priaznivejšia.

Zvyšujúci sa tlak pochopiteľne zvyšuje rovnovážnu konverziu alkénu na amín a vo väčšine aktuálnych prác a patentov sa uvádza tlak vyšší ako 2 MPa a v niektorých prípadoch až 70 MPa.

Reakčná rýchlosť závisí od aktivity katalyzátora, ale aj do reaktivity alkénu. Veľmi reaktívny je izobutén, propén reaguje pomalšie a najnižšiu aktivitu má etylén. Zatiaľ čo izobutylén reaguje s amoniakom na zeolitovom katalyzátore dosť rýchlo už pri teplote 250 °C, etylén vyžaduje teplotu okolo 350 °C.

Ako homogénne a heterogénne katalyzátory adície amoniaku na alkény sa skúšali mnohé látky. Najvyššia pozornosť bola venovaná katalyzátorom zeolitového typu. Z US 4 307 250 a US 4 075 002 sú ako katalyzátory známe zeolity typu Y a X vrátane rôznych modifikácií, ktoré sa uplatňujú pri týchto reakčných podmienkach:

tlak	2,06 až 41,3 MPa
teplota	200 až 450 °C
mólový pomer NH ₃ /alkén	0,2 až 20.

Na H-mordenite ako katalyzátore sa pri teplote 300 až 320 °C, tlaku 5 MPa a molovom pomere NH₃/izobutén 3,95 v jednotlivých pokusoch dosahovala konverzia izobutylénu 15 až 26 %, selektivita konverzie na terc.butylamin bola však relatívne nízka, keď dosahovala 24 až 72 %. Vedľajšie produkty nie sú v uvedených patentových spisoch definované a pravdepodobne ide o oligoméry izobutylénu. V EP 0305 564 A1 je opísaný zeolitový katalyzátor, zbavený časti hliníka, ktorý má vyššiu aktivitu aj selektivitu, keď pri teplote 220 až 260 °C, tlaku 5 MPa a molovom pomere NH₃/izobutylén = 4 poskytuje konverziu 3,8 až 13,6 %.

V DE 33 26 579 A1 je opísaný spôsob prípravy aminorov amináciou alkénov v prítomnosti katalyzátora pentasilového typu. Výhodou tohto katalyzátora v porovnaní s typom Y je vyššia selektivita a nižšia tvorba uhľkatých usadenín, a to pri relatívne malom prebytku amoniaku. Za optimálny sa považuje tlak 30 MPa a najvyššia konverzia izobutylénu 12 % sa dosiahla pri teplote 330 °C, tlaku 59 MPa a molovom pomere NH₃/izobutylén = 1,5. Pri aminácii izobutylénu spôsobom podľa DE 33 27 000 A1 na katalyzátore na báze boralitu sa pri molovom pomere NH₃/izobutylén = 1,5, teplote 300 °C a tlaku 30 MPa dosiahla konverzia izobutylénu 17,3 %.

Použitie alkalických kovov a ich hydridov ako katalyzátorov adície amoniaku na alkény je opísané v US 2 501

556, pričom sa odporúča pracovať pri tlaku najmenej 50 MPa a teplote 100 až 250 °C. Použitie vzácnych kovov VIII. skupiny, najmä paládia na nosiči ako katalyzátorov aminácie alkénov, je známe z US 3 412 158. Použitie homogénnych katalyzátorov na báze roztokov komplexov ruténia a železa pri príprave alifatických a aromatických aminorov adíciou amoniaku na olefiny pri teplote 100 až 250 °C a tlaku 0,1 až 83 MPa je opísané v EP 0039 061 B1, ale výsledky pokusov sú vyhodnotené iba kvantitatívne. Použitie amóniumhalogenidov ako katalyzátorov uvedenej reakcie je známe z EP 0200 923 A2 a organických katexov z US 4 536 602. Vhodné sú však len tepelne stáله typy na báze fluórových zlúčenín. Zdá sa, že iné typy katalyzátorov adície amoniaku na olefiny nemôžu konkurovať zeolitom. Zeolity majú vynikajúcu termickú stabilitu a ľahko sa regenerujú vzduchom pri teplote 400 až 500 °C. Niektoré homogénne katalyzátory majú korozívne účinky, zatiaľ čo zeolity sú prakticky inertné.

Vo väčšine patentovej literatúry, týkajúcej sa prípravy aminorov zeolitmi katalyzovanou adíciou amoniaku na olefiny, sa odporúča viesť uvedenú reakciu pri relatívne vysokom tlaku. Napríklad v DE 33 26 579 A1 a DE 33 27 000 A1 sa uvažuje s tlakom v rozsahu 4 až 70 MPa, ale odporúča sa tlak 20 až 30 MPa. Pri nižšom tlaku napríklad 5 MPa (US 4 307 250, US 4 375 002, EP 0305 564 A1) sa dosiahne konverzia alkénu na amín okolo 10 % iba pri vysokom prebytku amoniaku. Reakčná zmes sa ochladením skvapalní a nezreagované východiskové látky sa oddelia rektifikáciou. Pri vyššom prebytku amoniaku sa musí na 1 kg vyrobeného aminu odpariť i viac ako 10 kg amoniaku, ktorý má vysoké výparné teplo. Pri tlaku 30 MPa sa dosiahne podobná konverzia izobutylénu aj pri molovom pomere NH₃/izobutylén = 1,5. Vysokotlaková aparatura je však veľmi drahá a pri nastrekovaní kvapalín do vysokého tlaku sa spotrebuje mnoho energie na pohon čerpadiel.

Syntéza terc-butylamínu pri tlaku 30 MPa je opísaná aj v: Hoelderich, W.F. et al: „Synthesis of intermediate and fine chemicals on heterogeneous catalysts with respect to environmental protection“ Catal. Today, vol. 38, no. 2, 1997, str. 227-233, XP002161264. Kvôli nadmerne vysokému tlaku táto syntéza zvyšuje požiadavky na energiu (je veľmi náročná na spotrebu energie).

Podstata vynálezu

Teraz sa zistilo, že alifatické aminy je možné vyrábať adíciou amoniaku na alkény postupom podľa vynálezu, ktorý odstraňuje vysokú spotrebu tepla známych postupov. Podstata spôsobu prípravy alifatických aminorov z amoniaku a alkénov v plynnej fáze s použitím homogénnych alebo heterogénnych katalyzátorov spočíva v tom, že syntézny systém pozostáva z dvoch vzájomne prepojených a podmienených sekcií a jednej chladiacej zóny (deflegmátor), ktoré pracujú pri prakticky rovnakom tlaku 2 až 8 MPa, pričom v prvej – separačnej - sekcii vybavenej zostavou na zväčšenie povrchu medzifázového kontaktu plynu a kvapaliny sa z reakčnej zmesi oddeľuje koncentrát surového aminu od zmesi alkénu a amoniaku, ktoré sa z kondenzátora prvej sekcie recyklujú spolu s čerstvými východiskovými látkami vo forme plynu cez predohrievač do druhej – reakčnej - sekcii, vyplnenej katalyzátorom, kde alkén čiastočne zreaguje s amoniakom na amín a reakčná zmes opúšťajúca druhú sekcii sa chladí v chladiacej zóne a vracia sa do prvej sekcii, pričom z vyhrievaného spodku prvej sekcii odchádza koncentrát aminu, ktorý sa ďalej čistí.

Syntézu amínov z alkénov a amoniaku v systéme dvoch vzájomne podmienených zón pracujúcich pri prakticky rovnakom tlaku podľa vynálezu je možné uskutočniť len v relatívne úzkom rozmedzí tlaku 2 až 8 MPa. Termín prakticky rovnaký tlak predpokladá, že rozdiely tlaku v sekciách sú spôsobené len tlakovou stratou aparátov a potrubí. Horná hranica pracovného tlaku je daná blízkosťou kritického tlaku amoniaku, resp. jeho zmesi s alkénom. Funkcia prvej, separačnej sekcie je totiž podmienená existenciou plynnej a kvapalnej fázy vedľa seba. Kritický tlak amoniaku je 11,2 MPa, kritický tlak napr. izobutylénu je 4,0 MPa. V separačnej sekcii sa len malá časť amínov môže oddeliť za tlaku systému jednoduchou parciálnou kondenzáciou. Obsah amínov v zmesi vystupujúcej zo separačnej sekcie (katalytická) je totiž limitovaný rovnováhou a predstavuje len 1 až 3 % mol. amínu. Konverzia alkénov na amín je za podmienok vynálezu 3 až 10 % a obsah amínu je ďalej znížený prebytkom amoniaku. Výhodne sa preto podľa vynálezu zvyšuje účinnosť separácie amínu z plynnej zmesi pomocou zostavy, ktorá zväčšuje povrch medzifázového kontaktu plynu a kvapaliny, pričom plyn a kvapalina pretekajú prvou, separačnou, sekciiu protiprúdne. Vhodnou zostavou sú ventilové, klobúčikové alebo sieťové etáže, sypané alebo orientované výplne sú pri tlaku blízkom kritickému málo účinné.

Protiprúdny tok kvapaliny a plynu v separačnej sekcii je možné zaistiť parciálnou kondenzáciou nezreagovanej časti východiskovej zmesi alkénu a amoniaku vo vrchnej časti separačnej sekcie, prípadne tiež privádzaním čerstvých kvapalných reaktantov do jej vrchnej časti. Vhodná separačná účinnosť separačnej sekcie vyjadrená počtom rovnovážnych stupňov plyn-kvapalina je 10 až 30.

Reakčná sekcia syntézy z alkénu a amoniaku obsahuje akýkoľvek katalyzátor, ktorý urýchľuje adíciu amoniaku na alkén pri tlaku podmienenom funkciou separačnej sekcie, t. j. 2 až 8 MPa. Reakčná teplota sama osebe vynález nepodmieňuje, musí však byť taká, aby s daným katalyzátorom poskytla prakticky využiteľnú rýchlosť tvorby amínu. Spodná hranica teploty 220 °C je limitovaná kinetikou, horná hranica 320 °C je limitovaná dosiahnuteľnou rovnovážnou konverziou pod tlakom systému. Ďalšou podmienkou na voľbu teploty je plynná forma zmesi opúšťajúcej reakčnú sekciiu.

Systémom syntézy amínov podľa vynálezu cirkuluje relatívne veľké množstvo plynných reaktantov, pričom zo spodu separačnej sekcie sa odťahuje kvapalnú koncentrát surového amínu, ktorý sa ďalej čistí obvyklým spôsobom. Surový amín obsahuje určité množstvo východiskových látok, t. j. alkénov a amoniaku. Cirkulácia plynnej zmesi sekciou sa zaisťuje vhodným kompresným strojom, ktorý je schopný pracovať pri teplote 80 až 120 °C. Pri nižšej teplote by reaktanty kondenzovali. Vzhľadom na to, že tlaková strata oboch sekcií a chladiacej zóny býva len 3 až 10 %, počítané na tlak syntézy, je spotreba energie na cirkuláciu reaktantov veľmi nízka. Pri obvyklých podmienkach syntézy amínov z alkénov a amoniaku pri tlaku 20 až 30 MPa sa síce dosiahne vyššia konverzia alkénu, ale kvapalnú reakčnú zmes sa musí v separačnej linke rektifikovať a izolované východiskové látky sa recyklujú v kvapalnej fáze. Reaktanty sa teda odparujú dvakrát: najprv v rektifikačných kolónach, potom pred vstupom do reaktora. Naproti tomu spotreba tepla na spodku separačnej sekcie syntézy amínov podľa vynálezu je veľmi nízka a nízka je i spotreba energie na vnútornú cirkuláciu plynných reaktantov. Náklady na energiu pri syntéze podľa vynálezu sú len asi polovičné v porovnaní s bežnými postupmi. Vďaka nízkej spotrebe energie pri syntéze amínov podľa vynálezu je možné pra-

covať i s veľmi nízkou konverziou alkénov v reakčnej sekcii, čo je významné pri aminácii menej reaktívnych alkénov, ako je propylén a etylén.

Zariadenie na prácu pri tlaku 2 až 8 MPa je podstatne lacnejšie než zariadenie na bežnú syntézu amínov pri tlaku 20 až 30 MPa.

Istú úlohu v syntéze amínov podľa vynálezu hrá molárny pomer $\text{NH}_3/\text{alkén}$, ktorý je určený typom alkénu. Čím vyššia je teplota varu alkénu, tým vyšší molárny pomer treba použiť. S rastúcim prebytkom amoniaku sa na jednej strane zvyšuje rovnovážna konverzia alkénov na amín, na druhej strane sa zvyšuje množstvo reaktantov cirkulujúcich systémom separačnej a reakčnej sekcie. V prípade aplikácie kyslík heterogénnych katalyzátorov silná sorpcia amoniaku znižuje rýchlosť adície. Napr. pri reakcii izobutylénu na terc. butylamín s použitím zeolitov ZSM-5 v reakčnej sekcii systému a pri tlaku 4 MPa sa pri molárnom pomere $\text{NH}_3/\text{izobutylén} = 4$ dosiahne o 30 % nižšia rýchlosť tvorby amínu než pri pomere 2. Pri postupe podľa vynálezu leží optimálny molárny pomer $\text{NH}_3/\text{izobutylén}$ na vstupe do reakčnej sekcie práve v rozmedzí 2 až 4.

Vysoký prebytok amoniaku je potrebný pri adícii amoniaku na alkény, vriace pri vyšších teplotách. Napr. pri výrobe cyklohexylamínu z cyklohexénu je možné cirkulovať plynné reaktanty z prvej do druhej sekcie pri tlaku 3 MPa len pri molárnom pomere 15 až 20.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Do hornej časti prvej – separačnej – sekcie sa čerpadlom privádzajú izobutylénu (východiskový alkén) a amoniak v kvapalnej forme, ktoré sa spolu s kondenzátom stekajúcim z deflegmátora (chladiaca zóna) miešajú v strednej časti separačnej sekcie s reakčnou zmesou, ochladenou na teplotu 120 °C, ktorá sa do tejto časti privádza z reakčnej sekcie. Separáčná sekcia je vybavená zostavou s účinkom 15 rovnovážnych stupňov, čo spolu s celkovým refluxným pomerom 0,35 postačuje na oddelenie 95 % terc. butylamínu zo zmesi. Plyny vystupujúce z deflegmátora majú teplotu 90 °C, ohrejú sa na 100 °C a pomocou membránového kompresora sa cez predohrievač dopravujú do reakčnej sekcie, naplnenej dvomi litrami zeolitového katalyzátora typu ZSM-5 v tvare výtlakov, kde pri teplote 250 °C a tlaku 3,9 MPa reagujú za vzniku terc. butylamínu. Konverzia izobutylénu na terc. butylamín je 5 % a selektivita je 99,5%. Do separačnej sekcie sa privádza také množstvo čerstvého amoniaku a izobutylénu, aby do reakčnej sekcie vstupovalo 70 mólov izobutylénu a 210 mólov amoniaku za hodinu.

Zo spodku separačnej sekcie, ktorá sa ohrieva na 165 °C, odchádza koncentrát amínu - kvapalnú zmes obsahujúca 50 % terc. butylamínu, približne rovnaké množstvo izobutylénu a len 0,02 % dimérov izobutylénu.

Príklad 2

V tom istom zariadení ako v príklade 1 bola robená syntéza 2-aminopropánu z propylénu a amoniaku pri teplote 320 °C a tlaku 5 MPa. Pri mólovom pomere $\text{NH}_3/\text{propylén} = 4$ bola konverzia alkénov na amín 3 %. Separáčná sekcia syntézneho systému pracovala pri refluxnom pomere 0,25, čo zaisťovalo izoláciu 95 % amínu obsiahnutého v reakčnej zmesi prichádzajúcej z reakčnej sekcie.

Vo vrchnej časti separačnej sekcie bola teplota 95 °C, spodok separačnej sekcie bol vyhrievaný na 134 °C. Zo

spodku separačnej sekcie sa odoberal surový 2-aminopropán, obsahujúci 7 % hmotn. amoniaku a 18 % hmotn. propylénu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy alifatických aminorov adíciou amoniaku na alkény v plynnej fáze, katalyzovanou homogénnymi alebo heterogénnymi katalyzátormi, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že syntézny systém pozostáva z dvoch vzájomne prepojených a podmienených sekcií a deflegmátora, pracujúcich pri prakticky rovnakom tlaku 2 až 8 MPa, pričom v prvej – separačnej - sekcii vybavenej zostavbou na zväčšenie povrchu medzifázového kontaktu plynu a kvapaliny sa z reakčnej zmesi oddeľuje koncentrát amínu od zmesi alkénov a amoniaku, ktoré sa z deflegmátora prvej sekcie recyklujú spolu s čerstvými východiskovými látkami vo forme plynu cez predohrievač do druhej – reakčnej - sekcie, vyplnenej katalyzátorom, kde alkén čiastočne zreaguje s amoniakom na amín a reakčná zmes opúšťajúca druhú sekciu sa chladí v chladiacej zóne a vracia sa do prvej sekcie, pričom z vyhrievaného spodku prvej sekcie odchádza koncentrát surového amínu, ktorý sa ďalej čistí.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že počet uhlíkov v alkéne je 2 až 8.

3. Spôsob podľa nároku 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že alkénom je izobutylén.

4. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v reakčnej sekcii použije heterogénny zeolitový katalyzátor.

5. Spôsob podľa nároku 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v reakčnej sekcii použije zeolitový katalyzátor typu ZSM-5.

6. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa v reakčnej sekcii udržiava teplota 220 až 320 °C.

7. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že mólový pomer amoniaku a alkénu pred vstupom do reakčnej sekcie je 1,5 až 20.

8. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reakčná zmes sa v chladiacej zóne ochladí na teplotu blízku teplote rosného bodu.

9. Spôsob podľa nároku 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reakčná zmes sa v chladiacej zóne ochladí na teplotu blízku teplote rosného bodu výmenou tepla so zmesou recyklovanou zo separačnej sekcie do reakčnej sekcie.

Koniec dokumentu
