



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258333

(11) B<sub>1</sub>

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 D 295/02

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 13. 08. 86  
(21) PV 5970-86.G

(40) Zveřejněno 17. 12. 87  
(45) Vydáno 28. 02. 89

(75)  
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc.,  
MRÁZOVÁ CECYLIA Mgr.,  
VOLF JIŘÍ ing. CSc.,  
KONDELÍK PATR ing. CSc.,  
DOHNAL VLADIMÍR ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob izolace morfolinu z vodné morfolinové frakce reakční směsi z hydrogenací diethylenglykolu

Způsob izolace morfolinu z vodné morfolinové frakce reakční směsi z hydrogenací diethylenglykolu kontinuální rektifikací spočívá v tom, že se surová vodná morfolinová směs rektifikuje na souboru tří kolon, na první koloně s účinností 20 až 50 teoretických pater se za atmosférického tlaku oddělí voda a většina nečistot, přičemž se v destilačním zbytku ponechává 2 až 15 % hmot. vody, zbytek se vede do druhé kolony, kde se oddělí zbývající voda, přičemž se destilát vrací do první kolony, destilační zbytek ze druhé kolony se nastříkuje do třetí kolony, která má účinnost 20 až 30 teoretických pater a pracuje za tlaku 5 až 20 kPa a na níž se jako hlavový produkt získá čistý morfolin, destilační zbytek se v podílu 50 až 100 % vrací do surové reakční směsi aminace diethylenglykolu, 0 až 50 % destilačního zbytku se zbaví většiny nečistot a získaný surový morfolin se vrací do první kolony.

Vynález se týká izolace morfolinu kontinuální rektifikací reakční směsi, získané hydrogenační aminací diethylenglykolu.

Morfolin se používá k přípravě sulfonamidického urychlovače vulkanizace kaučuku, při výrobě optických zjasňovacích prostředků, pesticidů aj.

Morfolin se v současné době vyrábí především hydrogenační aminací diethylenglykolu. Reakce probíhá hydrogenačně-dehydrogenačním mechanismem za přítomnosti kovových katalyzátorů v atmosféře vodíku. Jako katalyzátor se aplikuje především nikl s různými příměsemi, jako je měď, oxid chromitý aj. Aminace diethylenglykolu je uskutečňována buď v kapalně fázi za tlaku 2 až 30 MPa, nebo v plynné fázi za tlaku 0,1 až 1 MPa při teplotě 180 až 250 °C.

Vedle morfolinu vzniká při hydrogenační aminaci celá řada vedlejších produktů a výtěžek na zreagovaný diethylenglykol se pohybuje v rozmezí 60 až 93 %, obvykle 70 až 80 %. Z reakční směsi se nejdříve odděluje amoniak a pak se obvykle směs rozdělí na nízkovroucí a vysokovroucí podíl: nízkovroucí podíl obsahuje vodu, morfolin /t.v. 128 °C/, 2-metoxyethanol /124 °C/, 2-metoxyethylamin /95 °C/, N-methylmorfolin /115 °C/, N-ethylmorfolin /138 °C/, C-methylmorfolin /134 °C/. Vysokovroucí podíl obsahuje diethylenglykol /245 °C/, 2-/2-aminoetoxy/ethanol /223 °C/, který je meziproduktem při tvorbě morfolinu, 2-/N-morfolino/etoxyethanol, 2,2'-di-/N-morfolino/diethylether, 3-morfolinon a mnoho dalších látek.

Izolace čistého morfolinu z níževroucí frakce reakční směsi není jednoduchá pro blízké teploty varu a tvorbu azeotropických

směsí. Vodu od morfolinu je možné oddělit účinnou rektifikací, někdy se používá vysolení morfolinu pomocí hydroxidu sodného. Největší potíže představuje oddělení 2-metoxyethanolu a C-methylmorfolinu od morfolinu. Bylo zjištěno, že 2-metoxyethanol tvoří s morfolinem azeotropickou směs s maximem teploty varu a známý je azeotrop 2-metoxyethanolu s vodou /t.v. za atmosférického tlaku 99,9 °C, obsah 2-metoxyethanolu 15 % hmot./. Při rektifikačním oddělování vody od morfolinu má tedy voda tendenci vynášet 2-metoxyethanol vrchem kolony, zatímco morfolin jej zase extrahuje a zadržuje ve spodu kolony. Rozdělení 2-metoxyethanolu mezi destilát a destilační zbytek závisí na mnoha faktorech, především na složení nástřiku, účinnosti kolony aj.

Reakční směs z aminace diethylenglykolu obsahuje větší nebo menší množství C-methylmorfolinu. Vznik tohoto produktu při aminaci diethylenglykolu není zatím v literatuře popsán. Pravděpodobně se jedná o 3-methylmorfolin. Zejména při parofázním procesu aminace může být tato látka hlavním vedlejším produktem. Tato látka tvoří s vodou azeotropickou směs s minimální teplotou varu s obsahem jen asi 2 až 3 % organické látky. Rovnováha kapalina-pára binární směsi morfolin-C-methylmorfolin nebyla dosud proměřena. Při rektifikačním oddělování vody od morfolinu se C-methylmorfolin dělí mezi destilát a destilační zbytek podobně jako 2-metoxyethanol.

N-Methylmorfolin a N-ethylmorfolin tvoří s vodou výrazné azeotropické směsi s minimální teplotou varu a oba tyto aminy přecházejí bez problémů kvantitativně do vodného destilátu. Oddestilovaná voda obsahuje též všechny nízkovroucí zplodiny hydrogenolýzy jako je methanol, ethanol, ethylamin, 2-metoxyethylamin aj.

Hlavní obtíží izolace čistého morfolinu ze surové vodné morfolinové směsi je tedy odstranění 2-metoxyethanolu a C-methylmorfolinu. Technický morfolin nabízený různými firmami je znečištěn právě těmito dvěma látkami a záleží na způsobu aminace diethylenglykolu, která z nich převažuje.

V literatuře je popsáno rektifikační oddělování vody od morfolinu v atmosféře oxidu uhličitého, přičemž oxid uhličitý stále cirkuluje rektifikační kolonou v hmotnostním poměru cca 2 díly oxidu na 1 díl vodní páry /NSR 2 405 911, 1974/. Oxid uhličitý snižuje relativní těkavost primárních a sekundárních aminů a proto se voda snáze separuje a není třeba tak účinné kolony jako při prosté rektifikaci. Hlavní nevýhodou tohoto postupu je současné snížení relativní těkavosti C-methylmorfolinu, který zůstává obsažen v patovém produktu, tj. v surovém morfolinu a dále přechází i do čistého morfolinu. Při dělení vody od morfolinu pomocí hydroxidu sodného zůstává též C-methylmorfolin kvantitativně v organické vrstvě. V tomto případě obsahuje organická vrstva i všechny N-ethylmorfolin, který se prostou rektifikací od morfolinu špatně separuje.

Uvedené nevýhody a problémy řeší způsob izolace morfolinu z vodně morfolinové frakce reakční směsi z hydrogenační aminace diethylenglykolu kontinuální rektifikací, vyznačený tím, že se surová vodně morfolinová směs rektifikuje na souboru tří kolon, na první koloně s účinností 20 až 50 teoretických pater se za atmosférického tlaku oddělí voda a většina nečistot, přičemž se v destilačním zbytku ponechává 2 až 15 % hmot. vody, zbytek se vede do druhé kolony, kde se oddělí zbývající voda, přičemž destilát se vrací do první kolony, destilační zbytek ze druhé kolony se nastříkuje do třetí kolony, která má účinnost 20 až 40 teoretických pater a pracuje za tlaku 5 až 20 kPa a na níž se jako hlavový produkt získá čistý morfolin, destilační zbytek se v podílu 50 až 100 % vrací do surové reakční směsi aminace diethylenglykolu, 0 až 50 % destilačního zbytku se zbaví většiny nečistot a získaný surový morfolin se vrací do první kolony.

Nejllepším způsobem separace obou inkriminovaných nečistot od morfolinu je rektifikace s vodou. Podle vynálezu je oddělení 2-metoxyethanolu a C-methylmorfolinu spolu s vodou usnadněno jednak ponecháním 2 až 15 % hmot. vody v patovém produktu první kolony, jednak zvýšením koncentrace obou nečistot v nástřiku do první kolony tím, že se recykluje destilační zbytek ze třetí

kolony. Pokud by se na první koloně oddestilovala veškerá voda, pak destilát obsahuje jen málo obou jmenovaných nečistot. Bez recykláže destilačního zbytku ze třetí kolony do první kolony se spolu s vodou oddělí mnohem méně nečistot než kolik jich vzniká při aminaci diethylenglykolu; například obsah 2-metoxyethanolu ve vodním destilátu je přibližně přímo úměrný jeho obsahu v nástřiku do první kolony.

Při oddestilování vody na druhé koloně, jejíž účinnost není příliš důležitá a není proto ve vynálezu vyznačena, se zajistí požadovaný obsah vody v morfolinu obvykle pod 0,5 % hmot. Z energetického hlediska je výhodné zavádět destilát ze druhé kolony ve formě par do první kolony.

Účinnost první /vodní/ kolony je 20 až 50 teoretických pater, s výhodou 30 až 40 teoretických pater. Pro omezení průniku morfolinu do oddestilované vody se pracuje s refluxním poměrem 1,8 až 4, s výhodou 2 až 3. Oddestilovaná voda obsahuje 1 až 2 % hmot. metoxyethanolu a 0,5 až 2 % hmot. C-methylmorfolinu a pokud nebyly jiné snadno těkavé látky předběžně odstraněny, pak přecházejí také do vodného destilátu.

Třetí /morfolinová/ kolona pracuje za vakua, s výhodou při 7 až 12 kPa, tedy s teplotou hlavy kolony 58 až 67 °C. Snížení tlaku usnadňuje separaci 2-metoxyethanolu od morfolinu a současně snižuje obsah morfolinu v azeotropické směsi. Snížení tlaku má mírně negativní vliv na separaci C-methylmorfolinu od morfolinu. Oddělení obou nečistot tak, aby se získal morfolin obsahující méně než 0,5 % hmot. příměsí, vyžaduje účinnost rektifikace 20 až 40 teoretických pater s výhodou 25 až 35 teoretických pater a refluxní poměr 1 až 4. Přitom se obě klíčové nečistoty zakoncentrují ve spodku kolony na 10 až 30 % hmot. /dohromady/.

Podíl destilačního zbytku, který se vrací do reakční směsi a tedy dále na první kolonu, závisí na složení surové reakční směsi, tj. na selektivitě, hydrogenační aminace diethylenglykolu. Pokud je hlavní nečistotou 2-metoxyethanol a C-methylmor-

folinu je jen málo /procesy aminace v kapalně fázi/, je možné vracet do reakční směsi všechn nebo téměř všechn destilační zbytek. Přesný podíl destilačního zbytku vracený do reakční směsi je nutné určit experimentálně pro dané zařízení spolu se seřazením refluxních poměrů a v souladu s požadavky na čistotu morfolinu.

Obvykle je nutné část destilačního zbytku ze třetí kolony zpracovat tak, aby se oddělila většina 2-metoxyethanolu a C-methylmorfolinu a teprve takto získaný surový morfolin je možné vrátit do reakční směsi nebo přímo do první kolony. Zbytek je možné přečistit mnoha způsoby, jak fyzikálními, prostou nebo azeotropickou rektifikací nebo kombinací fyzikálních metod s chemickými. Takto zpracovávaného destilačního zbytku je relativně malé množství, 2 až 15 % hmot. na vyráběný morfolin a tato část rafinace nemůže tedy příliš ovlivnit celkové náklady izolace morfolinu. Ze zbytku je například možné odrektifikovat většinu morfolinu na účinné vsádkové koloně a oddestilovaný morfolin vrátit do reakční směsi nebo přímo do první kolony, destilační zbytek obsahující nejvýše 50 % hmot. morfolinu je odpadem. S vyšším výtěžkem morfolinu, avšak s větší spotřebou tepla je možné oddělit morfolin od 2-metoxyethanolu a C-methylmorfolinu rektifikací s vodou. K destilačnímu zbytku ze třetí kolony, který obsahuje 60 až 85 % morfolinu se přidá 5 až 10ti-násobné množství vody a rektifikuje se s refluxním poměrem 2 až 3 na koloně s účinností kolem 30 teoretických pater, přičemž obě nečistoty destilují s vodou a jako destilační zbytek zůstává surový morfolin. 2-Metoxyethanol je možné odstranit také destilací zneutralizovaného destilačního zbytku ze třetí kolony; ze solí se aminy uvolní hydroxidem sodným. Takto ovšem nelze odstranit C-methylmorfolin.

Pro izolaci morfolinu podle vynálezu je možno použít vodně morfolinovou frakci reakční směsi jako takovou nebo frakci zbavenou snadno těkavých látek jako methanol, ethanol, ethylamin, N-methylamorfolin, N-ethylmorfolin /oba tvoří azeotropy s vodou s minimálním bodem varu/. Jestliže se použije neupravená vodně morfolinová frakce, přejdou všechny jemnované látky

do vodného destilátu první kolony. Z tohoto destilátu je možné tyto látky snadno odehnat rektifikací. Odstraňování snadno těkavých látek ať již v kterékoliv fázi izolace morfolinu nesouvisí s vynálezem a je podmíněno především způsobem likvidace odpadní vody. Pokud se vodní destilát spaluje, nemá smysl těkavé organické látky odstraňovat, v případě biologického čištění to však může být užitečné.

#### Příklad 1

Na soustavě tří kolon zobrazených na přiloženém obrázku se kontinuálně zpracovává jedna tuna vodně morfolinového destilátu reakční směsi za hodinu. Nástrík zahrnující i recyklaž destilačního zbytku má složení proud A: 60 % hmot. morfolin, 40 % hmot. voda, 5 % hmot. 2-metoxyethanol, 1 % hmot. C-methylmorfolin, 2 % hmot. N-alkylmorfoliny, 1 % hmot. jiných těkavých látek a 1 % hmot. málo těkavých výševroucích látek.

Vodní kolona 1 má 60 ventilových pater /asi 35 teoretických pater/ a pracuje s refluxním poměrem 2,3. Nástrík je veden na 10. patro zdola. Ve spodu kolony se udržuje směs obsahující 8 % hmot. vody. Destilát z hlavy kolony obsahuje 0,2 % hmot. morfolinu, 1 % hmot. C-methylmorfolinu, 1,5 % hmot. 2-metoxyethanolu a všechny ostatní snadno těkavé látky.

Destilační zbytek z první kolony se na koloně 2 obsahující 6 m náplně kroužků Pall zbavuje vody do úrovně 0,3 % a vodní destilát obsahující 30 % hmot. morfolinu se vede ve formě par na 15. patro kolony 1. Kolona 2 je refluxována deflegmátorem.

Surový morfolin ze spodu kolony 2 se nastříkuje na kolonu 3, která pracuje za tlaku 8,3 kPa a při teplotě hlavy 60 °C. Kolona má účinnost 30 teoretických pater a refluxní poměr 3. Na koloně se získá morfolin s obsahem 0,05 % hmot. C-methylmorfolinu a 0,3 % hmot. 2-metoxyethanolu /proud B/, ze spodu kolony se odtahuje zbytek, obsahující vedle morfolinu 23 % hmot. 2-metoxyethanolu a 3 % hmot. C-methylmorfolinu, dále 5,5 % hmot. výševroucích látek /proud C/. Z tohoto zbytku se 75% podíl vra-

cí do reakční směsi, čímž se v ní zvyšuje obsah nečistot, a tím se zvyšuje i jejich podíl odcházející s vodou do destilátu kolony 1. Původní reakční směs obsahuje obou inkriminovaných nečistot podstatně méně, než odpovídá uvedenému složení nástřiku do kolony 1.

Čtvrtina destilačního zbytku z kolony 2 se rektifikuje za tlaku 8,3 kPa ve vsádkové koloně. Destilát, tj. morfolin obsahující 3 % hmot. nečistot, se vrací do vodně morfolinové směsi, destilační zbytek v množství 24 kg /vztaženo na 1 h kontinuální rektifikace/ obsahuje 10 kg 2-metoxyethanolu, 1,2 kg C-methylmorfolinu, 2,5 kg výševroucích látek a 10,3 kg morfolinu.

Ze systému rektifikace se ve formě vodného destilátu, čistého morfolinu a destilačního zbytku ze vsádkové rektifikace odstraňuje celkem 18 kg 2-metoxyethanolu a 5,7 kg C-methylmorfolinu /vztaženo na 1 kontinuální rektifikace/, což je za ustáleného stavu množství těchto nečistot, které přináší surová reakční směs z aminace diethylenglykolu.

#### Příklad 2

Vodně morfolinová směs se zpracovává stejně jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se destilační zbytek z kolony 2 destiluje za přídavku vody. Ke 45 kg destilačního zbytku se přidá 250 kg vody a s vodou se oddestiluje na koloně 80 % obsaženého 2-metoxyethanolu a prakticky veškerý C-methylmorfolin. Zbytek z této rektifikace obsahující morfolin, vodu a jen 2 % hmot. 2-metoxyethanolu se vrací do surové reakční směsi. Složení nástřiku do první kolony i složení ostatních proudů se podstatně neliší od příkladu 1.

Ve srovnání s příkladem 1 jsou ztráty morfolinu do odpadu nižší o 9 kg/h avšak spotřebuje se navíc pára v množství 0,7 t/h.

#### Příklad 3

V tomto případě se zpracovává na koloně 1 reakční směs obsahující méně nečistot než v příkladech 1 a 2 a pracuje se

s úplnou recykláží destilačního zbytku ze třetí kolony. Nástrík do první kolony obsahuje 60 % hmot. morfolinu, 43,2 % hmot. vody, 2,2 % hmot. 2-metoxyethanolu, 0,6 % hmot. C-methylmorfolinu, 2 % hmot. N-alkylmorfolinu a 1 % hmot. výševroucích látek a 1 % hmot. snadno těkavých nečistot. Z hlavy kolony 1 odchází destilát obsahující prakticky veškerý 2-metoxyethanol z původní reakční směsi /4 kg/h/ a veškerý C-methylmorfolin /3 kg/h/. Složení čistého morfolinu získaného na koloně 2 je stejné jako v příkladu 1. Recyklovaný 2-metoxyethanol představuje téměř 80 % této látky obsažené v nástríku do kolony 1, u C-methylmorfolinu představuje recykláž destilačního zbytku kolony 2 do kolony 1 50 %.

## PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace morfolinu z vodně morfolinové frakce reakční směsi z hydrogenační aminace diethylenglykolu kontinuální rektifikací, vyznačený tím, že se surová vodně morfolinová směs rektifikuje na souboru tří kolon, na první koloně s účinností 20 až 50 teoretických pater se za atmosférického tlaku oddělí voda a většina nečistot, přičemž se v destilačním zbytku ponechává 2 až 15 % hmot. vody, zbytek se vede do druhé kolony, kde se oddělí zbývající voda, přičemž se destilát vrací do první kolony, destilační zbytek ze druhé kolony se nastříkuje do třetí kolony, která má účinnost 20 až 30 teoretických pater a pracuje za tlaku 5 až 20 kPa a na níž se jako hlavový produkt získá čistý morfolin, destilační zbytek se v podílu 50 až 100 % vrací do surové reakční směsi aminace diethylenglykolu, 0 až 50 % destilačního zbytku se zbaví většiny nečistot a získaný surový morfolin se vrací do první kolony.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se ze druhé kolony odvádí destilát do první kolony v parní fázi.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se část destilačního zbytku ze třetí kolony podrobí rektifikaci na koloně s účinností 20 až 30 teoretických pater, při níž se rozdělí na surový morfolin, který se vrací do první kolony a na destilační zbytek, který je odpadem.
4. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se část destilačního zbytku ze třetí kolony podrobí rektifikaci za přídavku 5 až 10 násobného množství vody a destilační zbytek zbavený většiny 2-metoxyethanolu a C-methylmorfolinu se vrátí do reakční směsi.

1 výkres

258333

