



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

225 769

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 01 82
(21) PV 439-82

(51) Int. Cl.³ C 07 C 101/12

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 07 85

(75)

Autor vynálezu

KANTOR MILAN ing., KOLÍN, RŮŽIČKA JAROMÍR, KONÁROVICE,
KUBÍK OTAKAR ing., KOLÍN

(54)

Způsob výroby dimetylaminooctanu draselného

1

Předmětem vynálezu je způsob výroby dimetylaminooctanu draselného z formaldehydu, kyanovodíku, dimetylaminu a louhu draselného ve vodném roztoku. Dimetylaminooctan draselný je známý prostředek k mokrému způsobu čištění technických plynů od kyselých komponent jako kysličníku uhličitého a sirovodíku. Ohřevem na vyšší teplotu se kyselé plyny uvolňují a dimetylaminooctan draselný regeneruje.

Podobně působí i jiné draselné soli alkylaminokarboxylových kyselin jako metylamin, dimetylaminooctan je však převyšuje afinitou k sirovodíku. Dimetylaminooctan draselný se vyrábí podle DRP č. 694 808 zmýdlením dimetylamionitrilu bez jeho izolace z reakční směsi.

Obecně se aminokarboxylové kyseliny připravují:

- 1) Reakcí chloroctanu alkalického s primárním nebo sekundárním aminem.
- 2) Reakcí kyanovodíku s aldehydem a primárním nebo sekundárním aminem vznikne aminonitril a ten se kyselou hydrolýzou převede na aminokarboxylovou kyselinu nebo alkalickou hydrolýzou na sůl příslušné aminokarboxylové kyseliny.

Sůl aminokyseliny alkalického kovu se připraví při zvýšené teplotě v přítomnosti alkálií jednostupňově z kyanidu, formaldehydu a aminu. Speciální metoda na výrobu dimetylaminoctové kyseliny a jejich solí nebyla v patentové literatuře, pokud je nám známo, uveřejněna.

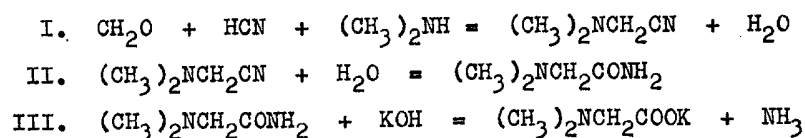
Nevýhodou způsobu výroby aminokarboxylových kyselin chloroctovým postupem je vznik vlhkého chlorovodíku, který má silně korozivní účinky.

Jiné výrobní technologie vycházející z kyanovodíku dávkovaly současně směs dimethylamin, kyanovodík a formaldehyd. Syntéza nitrilu byla prováděna v teplotním rozmezí 0 až 80 °C, přičemž koncentrace HCN v reagující směsi se obvykle pohybovala od 0,8 do 0,9 % hmotnostních při době trvání reakce od 0,1 do 4 hodin. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je možnost vzniku nežádoucího vedlejšího produktu glykolnitrilu HOCH_2CN . Tato reakce je silně exothermní až explozivní, příp. může dojít k polymeraci glykolnitrilu a k dalšímu vývinu tepla. K této reakci dochází v alkalickém prostředí v případě, že je HCN a CH_2O v molárním přebytku nad dimethylaminem. Tímto způsobem je dána možnost vzniku vedlejších látek, které snižují výtěžek hlavního produktu ve srovnání s postupem podle vynálezu o 9 až 10 % hmotnostních a negativně ovlivňují účinnost dimethylaminooctanu draselného při vypírání CO_2 a H_2S .

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob podle vynálezu, vyznačující se tím, že syntéza se provádí za atmosférického tlaku do teploty bodu varu azeotropické směsi dimethylaminoacetonitril - voda, t.j. 96,9 °C.

V navrženém postupu se nejdříve připraví stabilizovaná směs vodného formaldehydu a kyanovodíku, která se potom dávkuje do předloženého vodného roztoku dimethylaminu. Výhodou postupu podle vynálezu je zlepšení dávkování, potlačení exothermní reakce vzniku nežádoucího produktu glykolnitrilu a lepší styk reagujících složek. Další výhodou postupu podle vynálezu je to, že reakce probíhá v alkalickém prostředí předloženého vodného roztoku dimethylaminu, který zaručuje stálý molární přebytek alkalicky reagujícího dimethylaminu, a tím i dokonalejší průběh reakce. Výhodou postupu podle vynálezu je rovněž to, že přípravu dimethylaminooctanu draselného je možno provést také jako jednostupňovou syntézu. Produkt požadované kvality se získá přímým vnášením stabilizované směsi HCN + CH_2O do směsi vodných roztoků dimethylaminu a KOH.

Bylo zjištěno, že výborné výsledky se získávají syntézou nitrilu z uvedených komponent, provedenou za atmosférického tlaku s přebytkem kyanovodíku do 5 % hmot. nad stechiometrické množství a dokončením syntézy nitrilu při bodu varu azeotropické směsi nitril - voda, tj. 96,9 °C. Výroba dimethylaminooctanu draselného probíhá podle reakčních stupňů:



I. stupeň se skládá ze dvou fází, nejprve se připraví okyselená směs kyanovodíku a formaldehydu, uvádí se do dimethylaminu, jehož vlastní alkalita zajišťuje požadované prostředí.

Při II. stupni je důležité dodržovat teplotu nižší než 96,6 °C na zabránění ztrát dimethylaminonitrilu odpařením. Zmýdlnění podle III. stupně probíhá za známých podmínek a vyvařením čpavku na minimální obsah.

Uvedené stupně slouží k orientaci průběhu výroby a mohou probíhat zároveň nebo různě kombinované.

K osvětlení způsobu výroby podle vynálezu uvádíme příklady.

P ř í k l a d 1

Do kotle opatřeného míchadlem a duplikátorem o obsahu 6 m^3 načerpáno 1 188 l vodného 37,5 % hmot. roztoku formaldehydu (16,2 kg molů) přidáno 10 l stabilizačního roztoku za míchání. Po ochlazení na 0 až 5 °C přidáno 664 l HCN o koncentraci 99 % hmot. (16,9 kg molů), tj. 1,15 % přebytek vztaženo na dimethylamin.

Do dalšího kotle s chlazením a míchadlem předloženo 2 257 l vodného roztoku dimethylaminu o koncentraci 38 % hmot. (16,6 kg molů) a za míchání připuštěna svrchu připravená směs formaldehydu a kyanovodíku při udržování teploty na 18 °C po dobu 240 minut při 30 °C za vzniku dimethylaminoacetonitrilu ve formě vodného roztoku lehce nažloutlé barvy. Do tohoto reaktoru připuštěno za míchání a udržování teploty na 30 °C 1 450 l hydroxidu draselného o koncentraci 45 % hmot. (16,25 kg molů) a mícháno dalších 120 minut. Po zastavení chlazení stoupla zvolna teplota a při 50 °C roztok zbělel vypadávajícím amidem kyseliny dimethylaminooctové.

Jedna třetina reakční směsi, tj. 1 800 l, přečerpána do vyhřívaného zmydelňovacího reaktoru a vyhřívána na 105 °C. Zbytek reakční směsi přidán za 45 minut při teplotě 102 až 105 °C. Po dalších 180 minutách zahřívání vyvářen čpavek a roztok dimethylaminooctanu draselného zahušťován na hustotu $1,17 \text{ kg/dm}^3$ a odbarven aktivním uhlím. Získáno 4 900 kg produktu dimethylaminooctanu draselného, tj. 94 % teorie vztaženo na dimethylamin s obsahem 45 % hmot. dimethylaminooctanu draselného.

Zkouška sycení na kysličník uhličitý = $101 \text{ ml CO}_2 \cdot \text{ml}^{-1}$
na sirovodík = $230 \text{ ml H}_2\text{S} \cdot \text{ml}^{-1}$

P ř í k l a d 2

Použita stejná aparatura jako u příkladu 1. Z 1 190 l formaldehydu o koncentraci 37,5 % hmot. a 680 l HCN o koncentraci 99 % hmot. (17,43 kg molů), tj. 105 % teorie a 10 l stabilizačního roztoku, připravena směs jako u příkladu 1.

V reaktoru připravena směs 210 l 39,5 % dimethylaminu (16,6 kg molů) a 1 280 l 49,5 % hmot. hydroxidu draselného (16,98 kg molů). Do ní přidávána směs formaldehyd-kyanovodík takovou rychlostí, že nebyla přestoupena teplota 70 °C, doreagování provedeno za 1 hodinu při 95 °C a dále 4 hodiny vyvářen čpavek při bodu varu.

Získáno 4 885 kg roztoku dimethylaminooctanu draselného o hustotě $1,168 \text{ kg/dm}^3$ a 45,3 % hmot. dimethylaminooctanu draselného, tj. 94,4 % teorie.

Zkouška sycení na kysličník uhličitý = $102 \text{ ml CO}_2 \cdot \text{ml}^{-1}$
na sirovodík = $250 \text{ ml H}_2\text{S} \cdot \text{ml}^{-1}$

P ř í k l a d 3

Použita stejná aparatura, způsob přípravy a složení směsi jako u příkladu 1. Syntéza byla prováděna jako u příkladu 1 s tím rozdílem, že teplota byla udržována do 70 °C po dobu 45 minut. Doreagování provedeno za 60 minut, přičemž teplota roztoku dimethylaminonitri-

lu během této doby poklesla na 50 až 55 °C. Do tohoto reaktoru bylo za míchání a udržování teploty na 50 až 55 °C přičerpáno 1 280 l hydroxidu draselného o koncentraci 49,5 % hmot. (16,98 kg molů) a mícháno dalších 120 minut. Směs byla chlazena tak, aby během této doby teplota vystoupila na 70 °C. Zmýdelňování bylo provedeno jako v příkladu 1. Získáno 4 900 kg produktu s obsahem 45 % hmot. dimethylaminooctanu draselného, tj. 94,06 % teorie vztaženo na dimethylamin.

P ř í k l a d 4

Použita násada jako u příkladu 1. Za míchání a potřebného přehřívání se k předloženému vodnému roztoku dimethylaminu dávkovala stabilizovaná směs HCN a CH₂O tak, aby teplota reagující směsi nebyla vyšší než 96,6 °C. Do reaktoru se potom přidá jednorázově za míchání 1 275 l roztoku hydroxidu draselného o koncentraci 49,5 % hmot. (16,94 kg molů), směs se udržuje v teplotním rozmezí 55 až 60 °C a syntéza se dokončí postupem podle příkladu 3. Tak se získá 4 800 kg vodného roztoku dimethylaminooctanu draselného o koncentraci 45 % hmot., tj. 92,14 % teorie, vztaženo na dimethylamin.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob výroby dimethylaminooctanu draselného z formaldehydu, kyanovodíku, dimethylaminu a hydroxidu draselného ve vodném roztoku syntézou nitrilu a jeho zmýdelněním, vyznačený tím, že dimethylaminoacetonitril se vyrábí mícháním dimethylaminu se stabilizovanou směsí formaldehyd - kyanovodík za přebytku 1 až 5 % hmot. HCN nad stechiometrický poměr za atmosférického tlaku při teplotách 15 až 96,6 °C, tj. až do bodu varu azeotropické směsi dimethylaminoacetonitril - voda.

2. Způsob výroby podle bodu 1, vyznačený tím, že výroba probíhá jednostupňově vnášením stabilizované směsi formaldehyd - kyanovodík do směsi dimethylamin - hydroxid draselný.