



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **203 534**

Int.Cl.³ 3(51) **C 07 C 91/06**
C 07 C 89/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2367 311 (22) 14.01.82 (44) 26.10.83

- (71) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMBINAT SYS;DD;
(72) BAER, ULRICH,DIPL.-CHEM.;ANDERS, PETER,DIPL.-ING.;BISCHOFF, PETER,DIPL.-CHEM.;
FALKE, PETER,DR. RER. NAT.;DD;
TRUEMPER, GUENTER,DIPL.-CHEM.;V. MALOTKY, PETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
WAGNER, KLAUS,DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB SYNTHESWERK SCHWARZHEIDE, KOMB. SYS BUERO FÜR SCHUTZRECHTE 7817
SCHWARZHEIDE

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIMETHYLETHANOLAMIN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylethanolamin, was vorwiegend auf dem Gebiet der Polyurethanchemie als Katalysator sowie als Einsatz und Zwischenprodukt in der chemischen und pharmazeutischen Industrie Anwendung findet. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein vereinfachtes und zugleich ökonomisches Herstellungsverfahren für Dimethylethanolamin zu entwickeln, welches sich mit geringem Aufwand an technischen Ausrüstungen, energie- und kostensparend realisieren läßt und ein Dimethylethanolamin bei minimaler Nebenproduktbildung, hoher Reaktionsgeschwindigkeit, bei anschließender Destillation mit vertretbaren Verlusten ohne zusätzliche Nachbehandlung liefert, was praktisch verfärbungsfrei ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Ethoxylierungsreaktion von Dimethylamin und Ethylenoxid unter Zusatz einer katalytisch ausreichenden Menge Wasser unter definierten Reaktionsbedingungen abläuft.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Dimethylethanolamin

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylethanolamin, welches vorwiegend als Katalysator für die Polyurethanherstellung sowie als Einsatz- und Zwischenprodukt in der chemischen und pharmazeutischen Industrie Anwendung findet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß Wasser die Reaktion von Dimethylamin mit Ethylenoxid unter starker Erwärmung katalysiert. Dagegen ist in Abwesenheit von Wasser auch nach mehreren Tagen kein Dimethylethanolamin nachweisbar. Erst bei 150 °C beruhigen sich die wasserfreien Komponenten nach 10 Stunden vollständig (Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 11/1 (1957), Seite 311 ff; Knorr, L., Matthes, H., B. 34 (1901), Seite 3482 ff).

Es ist auch bekannt, daß in Gegenwart von Wasser deutliche Mengen höherethoxylierter Verbindungen entstehen, welche zusammen mit dem Wasser ausbeutesenkend wirken und kostenaufwendig vom Dimethylethanolamin destillativ abgetrennt werden müßten. Auch ist es nicht möglich, aus wasserhaltigen Reaktionsgemischen durch einfache Destillation, auch in Gegenwart

wasserentziehender Mittel wie Bariumhydroxid, völlig wasserfreies Dimethylethanolamin zu erhalten, zumal noch ein azeotropes Gemisch der Komponenten Dimethylethanolamin und Wasser vorliegt (Knorr, L., Matthes, H., B 31 (1898), S. 1072 und B 34 (1901), S. 3482 ff).

Weiterhin ist bekannt, daß tertiäre Amine, wie z. B. Dimethylethanolamin sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Wasser mit Ethylenoxid in einer Nebenreaktion zu thermisch instabilen quartären Ammoniumverbindungen reagieren, welche sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, wie z. B. der Temperatur, mehr oder weniger rasch zersetzen (Sanders et al, J. Am. Oil Chemists Soc 46, S. 167 ff; Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, S. 442 bis 443). Es wird angenommen, daß die unerwünschte Bildung von Verfärbungen im Dimethylethanolamin sowie in anderen ethoxylierten Aminen auf komplizierte Zersetzungsmechanismen dieser quartären Ammonverbindungen zu flüchtigen ungesättigten Verbindungen, welche dann entsprechend polymerisieren, zurückzuführen ist.

Es sind Verfahren bekannt, wonach wässrige Lösungen von Aminen oder Ammoniak mit Ethylenoxid umgesetzt werden, wie z. B. gemäß DT-PS 844 449 und DT-PS 1 004 620. Obwohl unter milden Reaktionsbedingungen, wie z. B. Temperaturen unterhalb 95 °C und Drücken unter 1,5 MPa gearbeitet werden kann, ist es aus schon genannten Gründen nicht sinnvoll, diese Verfahren auf Dimethylethanolamin anzuwenden.

Es ist auch ein kontinuierliches Herstellungsverfahren bekannt, wonach Dimethylethanolamin unter Ausschluß von Wasser in einem Rohrreaktor gemäß DT-OS 2 357 076 bei 100 °C und 3,0 MPa hergestellt wird. Nachteilig ist aber der infolge recht scharfer Reaktionsbedingungen erforderliche hohe technische Aufwand, um die Betriebssicherheit zu gewährleisten. Dennoch ist nicht auszuschließen, daß durch Einschleppen geringer Wassermengen infolge der stets hohen Ethylenoxidkonzentration ein rapides Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht wird, wobei ein unkontrolliertes Durchgehen der Reaktion die Folge wäre. Von Nachteil sind weiterhin hohe Energiekosten.

Es sind aber auch Verfahren bekannt, nach welchen durch Kata-

lyse mit geringeren Mengen Wasser (ca. 1 % bis 35 %) durch Ethoxylierung z. B. auch Dimethylethanolamin hergestellt werden kann. Nachteilig aber ist, daß bei diesen Verfahren neben schärferen Reaktionsbedingungen, wie Temperaturen über 95 °C und/oder Drücken über 1,5 MPa jeweils eine weitere kostenaufwendige Voraussetzung für die beabsichtigte Reaktionsführung erforderlich ist, wie z. B. die Anwendung von Stoffen mit großer innerer Oberfläche gemäß DT-OS 1 593 774 oder das energieaufwendige ständige Verdampfen und Kondensieren von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukt in einer komplexen apparativen Vorrichtung gemäß DT-OS 2 716 946.

Aufgrund der nicht völlig auszuschließenden Bildung von Verfärbungsprodukten über farblose Zwischenprodukte ist der Gegenstand einiger Verfahren die Nachbehandlung von Dimethylethanolamin oder Dimethylethanolamin-Syntheseprodukten zur Erreichung von farbloser Produktqualität. So werden gemäß DT-OS 1 808 941 zum Dimethylethanolamin Mono- oder Diethanolamin bei Siedetemperatur zugesetzt, um Verfärbungen sicher zu vermeiden. Andere Verfahren benutzen z. B. Borhydride (DT-AS 1 265 757), Borate bzw. Borsäureester (DT-OS 2 225 015) oder phosphorige bzw. unterphosphorige Säure (DT-OS 2 810 135), um dieses Ziel zu erreichen.

Abgesehen vom zusätzlichen Aufwand haben diese Nachbehandlungsverfahren den gemeinsamen Nachteil, daß die im Dimethylethanolamin enthaltenen, entfärbend wirkenden Verunreinigungen einschließlich weiterer Umsetzungsprodukte den Anwendungsbe- reich, wie z. B. als Katalysator für die Herstellung von Polyurethansystemen, einschränken.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein vereinfachtes und zugleich ökonomisches Herstellungsverfahren für Dimethylethanolamin zu entwickeln, welches sich mit geringem Aufwand an technischen Ausrüstungen, energie- und kostensparend und mit hoher betriebssicherer Arbeitsweise realisieren läßt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für Dimethylethanolamin zu entwickeln, welches bei minimaler Nebenproduktbildung, hoher Reaktionsgeschwindigkeit, anschließender Destillation mit nur üblichen, vertretbaren Verlusten und ohne zusätzliche Nachbehandlung ein praktisch verfärbungsfreies Reaktionsprodukt liefert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das für die Umsetzung von Dimethylamin mit Ethylenoxid zu Dimethylethanolamin als Katalysator benötigte Wasser als Wasser direkt und/oder in Form von Destillat in katalytisch ausreichender Menge unter schonenden Reaktionsbedingungen eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäß neben Wasser vorteilhafterweise eingesetzte Destillat ist aus dem Reaktionsgemisch vorangegangener Ethoxylierungsansätze durch Destillation bei Temperaturen von maximal 90°C abgetrenntes, wasserhaltiges Dimethylamin und/oder wasserhaltige Dimethylethanolamin-Vorfraktion, deren Wasseranteil den angegebenen engen Konzentrationsbereich nicht überschreitet.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß die katalytisch ausreichende Wassermenge des hergestellten Destillats in einem engen Konzentrationsbereich, zwischen 0,2 Gew. % bis 2,0 Gew. %, insbesondere 0,4 Gew. % bis 1,5 Gew. % bezogen auf die Reaktionsmischung, liegen muß. Die Umsetzung von Dimethylamin und Ethylenoxid mittels katalytisch ausreichender Mengen Wasser, erfolgt unter milden Reaktionsbedingungen, wie Temperaturen von 50°C bis 90°C , insbesondere 60°C bis 80°C , und einem Reaktionsdruck bis zu 1,5 MPa.

Es ist das molare Verhältnis von Dimethylamin und Ethylenoxid während der Umsetzung von 3,5:1 und 1,1:1, vorzugsweise von 2,5:1 und 1,3:1, einzuhalten, wobei nach erfolgter Umsetzung das überschüssige Dimethylamin aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt wird und erneut für die Ethoxylierung zu Dimethylethanolamin eingesetzt werden kann.

Wird das Herstellungsverfahren von Dimethylethanolamin unter

den erfindungsgemäßen Parametern durchgeführt, so wird ein 100 %iger Umsatz bezogen auf Ethylenoxid, eine hohe Selektivität für Dimethylethanolamin und ein Reinheitsgrad des Zielproduktes zwischen 95 % und 99,8 % ohne zusätzliche Nachbehandlung erhalten.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren wird in einem Druckgefäß mit Rühr-, Temperier- und Dosiereinrichtung in Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt, wobei flüssiges Dimethylamin und wasserhaltiges Dimethylamin und/oder wasserhaltige Dimethylethanolamin-Vorfraktion, welche durch Destillation von Dimethylethanolamin-Reaktionsgemisch bei maximal 90 °C hergestellt wird, vorgelegt werden und nach erfolgter Temperierung durch Dosieren von erfindungsgemäßen Mengen Ethylenoxid die Ethoxalierung in bekannter Weise im erfindungsgemäßen Temperaturbereich durchgeführt wird.

Nachfolgend wird das farblose Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert destilliert, wobei Kopf- als auch Blasentemperatur 90 °C nicht übersteigen. Diese Bedingungen werden erreicht, wenn z. B. unter vermindertem Druck destilliert wird. Im Ergebnis dieses Herstellungsverfahrens wird ohne zusätzliche Nachbehandlungen ein farbloses Dimethylethanolamin mit einem Reinheitsgrad von 95 % bis 99,8 % erhalten, welches bei Ausschluß von Luftsauerstoff über einen längeren Zeitraum, mindestens ein Jahr, gegen Verfärbung stabil ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber den Verfahren des Standes der Technik zahlreiche Vorteile.

Es garantiert einen 100 %igen Umsatz des Ethylenoxids bei der Ethoxylierung mit hoher Dimethylethanolamin-Selektivität. Mit geringem Aufwand an technischen Ausrüstungen, energie- und kostensparender zugleich aber betriebssicherer Arbeitsweise wird eine sichere Reaktionsführung bei hoher Reaktionsgeschwindigkeit möglich, die ein verfärbungsfreies Dimethylethanolamin, ohne Nebenproduktbildung und Nachbehandlung garantiert.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch den Einsatz von Destillat aus Dimethylethanolamin-Reaktionsgemisch in der Ethoxylierungsreaktion erreicht.

Die Erfindung soll nachfolgend an drei Beispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

In einem mit Stickstoff gespülten 2 l - Rührreaktor aus V 4A-Stahl mit Temperaturmantel und Temperaturanzeige werden 728 g Dimethylamin und 8 g Wasser vorgelegt und auf 65 °C vorgewärmt. Danach werden unter Rühren zunächst 25 g bis 40 g Ethylenoxid in die Flüssigphase dosiert, wobei nach einigen Minuten durch Temperaturerhöhung das Anspringen der Reaktion angezeigt wird. Das molare Verhältnis Dimethylamin : Ethylenoxid beträgt 2,0 : 1,0. Nun wird der Rest von insgesamt 355 g Ethylenoxid so zudosiert, um eine Reaktionstemperatur von 77 ± 3 °C zu erreichen und zu halten; dabei stellt sich ein Reaktionsdruck von maximal 0,9 MPa ein, welcher im weiteren Verlauf ständig absinkt. Die Reaktionswärme wird durch indirekte Kühlung z. B. durch Glycerin bei 60 °C bis 65 °C wirksam abgeführt. Nach Dosierende wird noch 5 Min. bis 10 Min. oberhalb 50 °C gerührt und dann die Reaktionsmischung auf 20 °C abgekühlt. Man erhält ein farbloses, ethylenoxidfreies Reaktionsprodukt mit folgender Zusammensetzung:

Dimethylamin	34,5	Gew.-%
Dimethylethanolamin	61,9	Gew.-%
höherethoxylierte Verbindungen	2,9	Gew.-%
Wasser	0,7	Gew.-%

Durch fraktionierte Destillation unter Luftausschluß und einer Maximaltemperatur von 90 °C wird in Abhängigkeit von den gewählten Destillationsbedingungen ein farbloses, unter Luftausschluß lagerstabiles Dimethylethanolamin mit maximal 99,8 % Reinheit (0,05 % organische Verunreinigungen, 0,15 % Wasser) erhalten.

Ausführungsbeispiel 2

In die im Ausführungsbeispiel 1 beschriebene Apparatur werden

450 g Dimethylamin, 318 g durch Destillation bei maximal 90 °C aus Reaktionsgemisch abgetrenntes Dimethylamin mit 0,7 % Wassergehalt, 51 g durch Destillation bei maximal 90 °C Reaktionsgemisch erhaltenen Dimethylethanolamin-Zwischenfraktion mit 8,0 % Wasser sowie 9 g Wasser vorgelegt und auf 57 °C erwärmt. Durch Zugabe von 300 g Ethylenoxid wird bei einer Temperatur von 63 °C $\pm$ 3 °C die Umsetzung vollzogen. Das molare Verhältnis Dimethylamin : Ethylenoxid beträgt 2,5 : 1,0. Das farblose, ethylenoxidfremde Reaktionsgemisch hat folgende Zusammensetzung:

Dimethylamin	40,0	Gew.-%
Dimethylethanolamin	56,5	Gew.-%
Wasser	1,4	Gew.-%
höherethoxylierte	2,1	Gew.-%

Anteile

und wird in bekannter Weise durch fraktionierte Destillation bei maximal 90 °C zu farblosem Dimethylethanolamin aufgearbeitet.

Ausführungsbeispiel 3

In die im Beispiel 1 beschriebene Apparatur werden 300 g Dimethylamin, 330 g durch Destillation bei maximal 90 °C aus Reaktionsgemisch abgetrenntes Dimethylamin mit 1,1 % Wassergehalt und 40 g durch Destillation bei maximal 90 °C aus Reaktionsgemisch erhaltene Dimethylethanolamin-Zwischenfraktion mit 6,8 % Wassergehalt vorgelegt und auf 65 °C erwärmt. Durch Zugabe von 460 g Ethylenoxid bei Temperatur von 82 °C $\pm$ 3 °C wird die Umsetzung vollzogen und danach 15 Min. bis 15 Min. oberhalb 50 °C nachgerührt. Das molare Verhältnis Dimethylamin : Thylenoxid beträgt 1,3 : 1,0. Das fast farblose, ethylenoxidfremde Reaktionsgemisch hat folgende Zusammensetzung:

Dimethylamin	18,3	Gew.-%
Dimethylethanolamin	68,1	Gew.-%
Wasser	0,5	Gew.-%
höherethoxylierte	13,1	Gew.-%

Verbindungen

und wird in bekannter Weise durch fraktionierte Destillation bei maximal 90 °C zu farblosem Dimethylethanolamin mit maximal 99,8 % Reinheit aufgearbeitet.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von farblosem Dimethylethanolamin mit hohem Reinheitsgrad durch Umsetzung von Dimethylamin mit Ethylenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser direkt und/oder in Form von Destillat in katalytisch ausreichender Menge unter schonenden Reaktionsbedingungen eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Wasser und/oder Destillat einen katalytisch ausreichenden Wassergehalt in einem engen Konzentrationsbereich, bezogen auf die Reaktionsmischung, zwischen 0,2 Gew. % bis 2,0 Gew. %, insbesondere 0,6 Gew. % bis 1,5 Gew. %, hat.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte Destillat wasserhaltiges Dimethylamin und/oder wasserhaltige Dimethylethanolamin-Vorfraktion ist, die durch Destillation von Dimethylethanolamin-Reaktionsgemisch bei Temperaturen von maximal 90 °C hergestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung von Dimethylamin mit Ethylenoxid bei Temperaturen von 50 °C bis 90 °C, insbesondere bei Temperaturen von 60 °C bis 80 °C und einem Druck bis zu 1,5 MPa erfolgt.
5. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Dimethylamin zu Ethylenoxid zwischen 3,5 : 1 und 1,1 : 1, insbesondere zwischen 2,5 : 1 und 1,3 : 1 liegen muß.