



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 59419

(13) C2

(51) 7 C07C209/04,209/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ АМІНУВАННЯ

1

(21) 2000052721

(22) 01 10 1998

(24) 15 09 2003

(86) PCT/SE98/01772, 01 10 1998

(31) 9704116-4

(32) 11 11 1997

(33) SE

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Гюнтер-Ханссен Йохан, SE

(73) АКЗО НОБЕЛЬ Н В, NL

(56) EP 0146508 A2, 26 06 1985

EP 0737669 A1, 18 10 1996

US 4977266 A, 11 12 1990

(57) 1 Спосіб амінування для виробництва поліамінів у присутності каталітично ефективної кількості каталізатора дегідрогенізації/гідрогенізації, який відрізняється тим, що амінування на першому етапі способу здійснюють до ступеня перетворення 50-98% за вагою, що підраховується відносно загального виходу поліамінів, при пропорційно зваженій за часом середній температурі, яка, принаймні, на 15°C перебільшує пропорційно зважену за часом середню температуру під час реакції на етапі, що залишився

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що температура на першому етапі на 25°C-100°C перебільшує температуру на етапі, що залишився

3 Спосіб за п. 1 або п. 2, який відрізняється тим, що температура на першому етапі становить 160°C-300°C, а температура на етапі, що залишився, становить 100°C-190°C

4 Спосіб за будь-яким з пп. 1 - 3, який відрізняється тим, що поліаміни отримують шляхом амінування спиртів, фенолів, діолів, алканополіамінів та епоксидів аміаком або первинними чи вторинними амінами

2

5 Спосіб за п. 4, який відрізняється тим, що спосіб є способом амінування, у якому моноетаноламін амінують аміаком

6 Спосіб за будь-яким з пп. 1 - 5, який відрізняється тим, що каталізатор дегідрогенізації/гідрогенізації містить як каталітично активну частину, принаймні, один метал, вибраний з групи, яка складається з нікелю, хрому, кобальту, міді, рутенію, кальцію, магнію, стронцію, літію, натрію, калію, барію, цезію, вольфраму, заліза, цинку, урану, титану, родію, паладію, платини, іридію, осмію, срібла, золота, молибдену, ренію, кадмію, свинцю, рубідію, бору та марганцю або їхніх сумішей

7 Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що металева частина каталізатора містить, принаймні, 70% за вагою, металів, вибраних з групи, яка складається з нікелю, хрому, кобальту, міді, паладію, рутенію або заліза, або їхніх сумішей

8 Спосіб за п. 7, який відрізняється тим, що каталізатор активується металами, вибраними з групи, яка складається з кальцію, магнію, стронцію, літію, натрію, калію, барію, цезію, вольфраму, заліза, рутенію, цинку, урану, титану, родію, паладію, платини, іридію, осмію, срібла, золота, молибдену, ренію, кадмію, свинцю, рубідію, бору та марганцю у кількості 1-20% за вагою, від загальної кількості металів у металевому стані

9 Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який відрізняється тим, що метали розташовані на носії з оксиду металу

10 Спосіб за будь-яким з пп. 6 - 9, який відрізняється тим, що каталізатор містить металевий нікель, що активується рутенієм, ренієм, паладієм або платиною, або їхніми сумішами на пористому носії з оксиду металу, що містить оксид алюмінію

Цей винахід стосується способу амінування для виробництва поліамінів. Спосіб здійснюють в особливих температурних умовах, внаслідок чого підвищується вибірковість щодо лінійних поліамінів та зменшується інтенсивність кольору.

Бажаною метою способу амінування є підвищення кількості лінійних продуктів амінування та зменшення утворення циклічних продуктів амінування. Дивися, наприклад, патенти США №2 365

721, №3 766 184 та EP-A-146 508, EP-A-254 335, EP-A-729 785 та EP-A-737 669

Іншою бажаною метою способу амінування є зменшення кількості побічних продуктів, які можуть стати причиною знебарвлення самих поліамінів або, на пізнішій стадії, спричинити знебарвлення, коли поліаміни застосовуються як напівпродукти або у складах. Запропоновано ряд способів для зменшення кольору. Наприклад, патент США №3

(13) C2
(11) 59419
(19) UA

723 529 пропонує обробку активованим вугіллям, а патент США №4 347 381 пропонує обробку вибілювачем EP-A-262 562 описує спосіб зменшення кольору шляхом контактування забарвлених поліамінів при підвищених температурі та тиску з каталітичне ефективною кількістю каталізатору гідрогенізації у присутності водневмісної атмосфери. Проте, незважаючи на те, що усі ці способи є результативними щодо зменшення кольору, наступна обробка потребує багато коштів та не запобігає виникненню знебарвлення.

Метою цього винаходу є підвищення вибіркості щодо лінійних амінованих продуктів та, одночасно, запобігання утворенню знебарвлюваних побічних продуктів або побічних продуктів, які пізніше можуть стати джерелами знебарвлення, наприклад, під час нейтралізації амінованих продуктів кислотою. Крім того, розчин вищезгаданих речовин, які потребуються, повинен не спричиняти ускладнень та інших проблем.

Несподівано з'ясувалося, що вищезгадані цілі можуть бути досягнуті шляхом здійснювання способу амінування для виробництва поліамінів в особливих температурних умовах. А саме, амінування на першому етапі способу здійснюють до ступеня перетворення 50-98%, за вагою, переважно 55-95%, за вагою, що підраховується відносно загального виходу поліамінів, при пропорційно зваженій за часом середній температурі, яка, принаймні, на 15°C, переважно на 25°C-100°C та найбільш переважно на 35°C-70°C перебільшує пропорційно зважену за часом середню температуру на етапі, що залишився. У цьому контексті вираз "пропорційно зважена за часом середня температура" позначає середню температуру, коли пропорційно враховують час реакції.

Завдяки способу за цим винаходом кількість лінійних амінованих продуктів, таких як етилендіамін, діетилентріамін, триетилентетраамін та аміноетилетаноламін підвищується, в той час як кількість циклічних сполук зменшується. Одночасно досягається суттєве зменшення знебарвлення. Спосіб можна здійснювати в одному реакторі, обладнаному пристроєм температурного контролю для виконання вищезгаданих умов, або його можна здійснювати у, принаймні, двох окремих реакторах з окремими пристроями температурного контролю. Звичайно застосовують однаковий каталізатор в усій реакційній зоні або в усіх реакційних зонах, проте можна застосовувати різні каталізатори дегідрогенізації/гідрогенізації у реакційній зоні або реакційних зонах, наприклад, каталізатори з різною вибіркковістю. Середня температура під час першого етапу реакції може бути 160°C-300°C, переважно 170°C-230°C, а на етапі, що залишився, 100°C-190°C, переважно 110°C-180°C.

Реакція амінування за цим винаходом включає амінування спиртів, фенолів, діолів, алканоламінів та епоксидів аміаком або первинними чи вторинними амінами. Аміновані сполуки повинні бути переважно дифункціональними. Усі атоми водню, приєднані до аміногрупи, є потенційно замісними радикалом алкилу з реагуючого епоксиду, гідроксидом або карбонільною сполукою, так що продукт реакції буде, таким чином, сумішшю первинних, вторинних та третинних амінів. Під час

амінування сполук, таких як етиленгліколи та етаноламіни, отримують не тільки ді- та поліаміни з прямим ланцюгом, але також розгалужені ді-та поліаміни та гетероциклічні аміни з шістьма членами, такі як піперазин, морфолін та їхні похідні.

Найбільш бажаними продуктами у виробництві етиленамінів є ті продукти, які переважно містять первинні та вторинні аміногрупи. Продукти амінування, що містять третинні аміногрупи та гетероциклічні кільця, взагалі мають менше комерційне значення. Цей спосіб, несподівано, підвищує вибіркковість щодо утворення первинних, вторинних та нециклічних сполук.

До епоксидів, придатних для амінування, належать ті, що мають 2-22 атомів вуглецю у алкленовій групі. До специфічних прикладів належать етиленоксид, 1,2-пропіленоксид, 1,2-бутиленоксид та 2,3-бутиленоксид. До аліфатичних спиртів, які можна амінувати за способом цього винаходу, належать аліфатичні насичені одноатомні та багатоатомні спирти з 1-30 атомами вуглецю. До прикладів насичених одноатомних спиртів належать метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, n-бутанол, друг-бутанол, трет-бутанол, ізобутанол, n-пентанол, ізопентанол, неопентанол, n-гексанол, ізогексанол, 2-етилгексанол, циклогексанол, n-гептанол, n-октанол, 2-октанол, ізооктанол та трет-октанол та різні ізомери нонанолу, деканолу, ундеканолу, додеканолу, тридеканолу, тетрадеканолу, гексадеканолу, октадеканолу та арахідиповий спирт. До прикладів аліфатичних двоатомних спиртів з 2-30 атомами вуглецю належать етиленгліколь, діетиленгліколь, триетиленгліколь, тетраетиленгліколь та вищі поліетиленгліколи, 1,2- та 1,3-пропіленгліколь, дипропіленгліколь, трипропіленгліколь та вищі поліпропіленгліколи, 1,2-бутиленгліколь, 1,3-бутиленгліколь, 1,4-бутиленгліколь, 2,3-бутиленгліколь, дибутиленгліколь, трибутиленгліколь або вищі полібутиленгліколи, ізомери пентандіолу, гександіолу, октандіолу, нонандіолу, декандіолу, ундекандіолу, додекандіолу та тридекандіолу, тетрадекандіол, пентадекандіол, гексадекандіол, октадекандіол, ейкозандіол. До прикладів трьохатомних та вищих поліолів з 3-30 атомами вуглецю належать гліцерин, еритрит, пентаеритрит, сорбіт, маніт, триметилполетан, триметилполпропан, гептантріол та декантріол.

До сполук фенолу, придатних для амінування, належать фенол, o-креозол, m-креозол, p-креозол, пірокатехін, резорцин, підрокінон та ізомери ксиленолу. До придатних аліфатичних аміноспиртів належать ті, що мають 2-30 атомів вуглецю, такі як моноетаноламін, діетаноламін, аміноетилловий етаноламін, пропаноламіни, бутаноламіни, пентаноламіни, гексаноламіни, гептаноламіни, октаноламіни, деканоламіни, додеканоламіни, тетрадеканоламіни, гексадеканоламіни, октадеканоламіни та ейкозаноламіни. Крім того, можна застосовувати суміші будь-яких вищезгаданих сполук, що містять гідроксил, наприклад, суміші етиленгліколю та моноетаноламіну або суміші алканоламінів, які отримують шляхом реакції між епоксидами та аміаком.

Амінувальними агентами є або аміак, або первинні, або вторинні аміни. Аміни взагалі мають або алкільні групи з 1-20 атомами вуглецю, або цикло-

алкільні групи з 5-8 атомами вуглецю та арильні або арилалкільні групи з 6-40 атомами вуглецю, або їхні суміші. До прикладів придатних амінів належать метиламін, етиламін, n-бутиламін, ізобутиламін, етилендіамін, бензиламін, диметиламін та діетиламін. Амінувальні агенти можна застосовувати окремо або у комбінаціях.

Каталізатором деїдрогенізації/їдрогенізації, який слід застосовувати у способі за цим винаходом, може бути будь-який звичайний каталізатор амінування. Звичайно каталізатор містить, як каталітичне активну частину, принаймні, один метал, обраний з групи, яка складається з нікелю, хрому, кобальту, міді, рутенію, заліза, кальцію, магнію, стронцію, літію, натрію, калію, барію, цезію, вольфраму, срібла, цинку, урану, титану, родію, паладію, платини, іридію, осмію, золота, молібдену, ренію, кадмію, свинцю, рубідію, бору та марганцю або їх сумішей. Металева частина каталізатору повинна містити, принаймні, 70%, за вагою, переважно більш ніж 80%, за вагою, нікелю, хрому, кобальту, міді, паладію, рутенію або заліза або їхніх сумішей, які головним чином відповідають за каталітичний ефект деїдрогенізації/їдрогенізації. Каталітичний ефект часто активують для досягнення, наприклад, поліпшеної вибірковості стосовно бажаних продуктів завдяки присутності меншої кількості інших металів, таких як обрані з групи, яка складається з кальцію, магнію, стронцію, літію, натрію, калію, барію, цезію, вольфраму, заліза, рутенію, цинку, урану, титану, родію, паладію, платини, іридію, осмію, срібла, золота, молібдену, ренію, кадмію, свинцю, рубідію, бору та марганцю. Такі промотори звичайно складають 0,1-30%, переважно 1-20%, за вагою, від загальної кількості каталітичних металів. Каталітичні метали звичайно розташовують на пористому носію з оксиду металу, проте можна застосовувати інші типи носіїв, такі як вуглець. До прикладів придатних матеріалів-носіїв належать різні форми оксиду алюмінію, діоксиду кремнію, кизельгурів, оксиду алюмінію-діоксиду кремнію, оксиду алюмінію-оксиду титану, оксиду алюмінію-оксиду магнію та оксиду алюмінію-діоксиду цирконію. Носій звичайно складає 50-97% від ваги усього каталізатору. У переважному варіанті здійснення винаходу каталізатор є металевим каталізатором, який містить нікель та який активується рутенієм, ренієм, паладієм або платиною або їхніми сумішами, у металевому стані, на пористому носію з оксиду металу, який містить оксид алюмінію. Кількість каталізатору не є вирішальною, проте звичайно вона становить 0,1-25%, переважно 1-15%, за вагою, від загальної кількості початкових реагентів у способі, що здійснюється періодично. Каталізатори деїдрогенізації/їдрогенізації, які описано вище, можна знайти, наприклад, у EP-A-146 508, EP-A-729 785, EP-A-737 669, у патенті США №2 365 721 та у патенті США №4 123 462.

Реакцію між амінувальним агентом та сполукою, яку слід аминувати, найкраще здійснювати у присутності газовидного водню, так щоб інгібувати

або зменшити отруєння каталізатору та забезпечити високий вихід бажаних аліфатичних амінопродуктів. Взагалі, кількість газовидного водню, що потребується, є відносно малою, та вона відповідає співвідношенню від приблизно 0,1 до приблизно 2 моль на моль сполуки, яку слід аминувати. Можна застосовувати більш великі кількості водню, але взагалі, однак, без будь-якого очевидного корисного ефекту. Амінувальний агент, такий як аміак, повинен бути присутнім у суміші у надмірній кількості, наприклад, у співвідношенні 2-30 моль амінувального агента на моль сполуки, яку слід аминувати, проте переважно співвідношення становитиме приблизно від 5 до приблизно 15 моль на моль сполуки, яку слід аминувати.

Спосіб амінування здійснюють при відносно високому тиску. Тиск, що застосовується, залежить від молярного співвідношення реагентів, температури реакції, кількості водню та типу операції. Взагалі тиск повинен бути достатньо високим, щоб більшість реагентів залишалася у рідкій фазі. Тиск звичайно становить 8-40 МПа та переважно 15-30 МПа.

Далі винахід буде проілюстровано за допомогою наступних прикладів.

Приклад 1

Спосіб амінування виконували за допомогою безперервно реагуючих моноетаноламіну та аміаку у ваговому співвідношенні 1-4 у присутності каталізатору деїдрогенізації/їдрогенізації та водню на першому етапі реакції. Каталізатор включав 10%, за вагою, нікелю та 0,75%, за вагою, рутенію на носію з активованого оксиду алюмінію згідно з Європейським патентом №254 335. Температура реакції на першому етапі реакції становила 200°C, а перетворення моноетаноламіну у амінований продукт становило 55%, за вагою. На наступному етапі реакції температуру реакції знизили до 170°C та реакцію продовжували у періодичних режимах до перетворення моноетаноламіну до 75%, за вагою, у присутності того ж самого каталізатору.

деїдрогенізації/їдрогенізації, що і на першому етапі. Це означає, що приблизно 73%, за вагою, перетворення відбувалося на першому етапі реакції.

Для контрольного експерименту таку саму реакцію, як описано вище, здійснювали за два етапи до перетворення 75% моноетаноламіну, за тим виключенням, що температура на другому етапі становила також 200°C. Продукти реакції проаналізували стосовно кількості етилендіаміну (ЕДА), піперазину (PIP), діетилентетрааміну (ДЕТА), аміноетилетаноламіну (АЕЕА) та загальної кількості сполук піперазину.

Аміак та водень видалили з реакційних сумішей, які потім розвели водою у ваговому співвідношенні 1:1. Після додавання хлористоводневої кислоти до pH 3,5, вимірили знебарвлення згідно з Hazen.

Отримали наступні результати

Таблиця № 1

Спосіб	Кількість у %, за вагою					Копір згідно з Hazen
	ЕДА	РІР	ДЕТА	АЕЕА	Увесь РІР	
Винахід	46,7	17,2	15,5	10,3	20,4	150
Контрольні	52,6	19,9	11,6	7,8	23,1	320

Результати демонструють, що утворення циклічних сполук піперазину знизилося на приблизно 12%, за вагою, у способі амінування за винаходом, порівняно з контрольним. Крім того, отримали значне зменшення кольору.

Приклад 2

Реакції амінування здійснювали таким способом, як і у прикладі 1. Проте, каталізатори, які застосовували на другому етапі, містили 15%, за вагою, металевого нікелю або 15%, за вагою, ме-

талевому нікелю, що у певних випадках активувався рутенієм, паладієм, ренієм або платиною у кількості 0,75%, за вагою. У контрольних експериментах температура знов була 200°C на другому етапі.

Після реакції визначили вміст та знебарвлення отриманих сумішей амінування таким способом як у прикладі 1.

Отримали наступні результати

Таблиця 2

Експеримент	Промотор	Кількість у %, за вагою					Копір згідно з Hazen
		ЕДА	РІР	ДЕТА	АЕЕА	Увесь РІР	
1	-	51,5	16,5	14,7	8,2	19,3	52
2	Ru	52,3	16,7	14,5	7,8	19,5	58
3	Re	52,7	20,2	12,6	6,9	23,4	76
4	Pt	46,8	17,7	15,2	8,7	21,2	132
5	Pd	44,2	19,3	16,0	8,4	23,1	32
A	-	49,7	23,2	11,1	5,5	28,8	68
B	Ru	53,4	17,7	13,0	7,3	21,1	120
C	Re	51,1	23,0	10,2	6,5	27,7	128
D	Pt	50,8	19,9	12,5	7,1	23,6	350
E	Pd	49,0	20,8	12,5	7,1	24,9	60

Результати демонструють, що загальна кількість сполук піперазину та колір зменшилися, коли процес здійснювали згідно з винаходом, експерименти 1-5, порівняно з контрольними, експерименти А-Е.