

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 043124

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.04.26

(51) Int. Cl. C07D 295/088 (2006.01)

(21) Номер заявки
202191113

(22) Дата подачи заявки
2019.10.23

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИЭТИЛПИПЕРАЗИНА

(31) 62/752,437

(56) DD-A3-206670

(32) 2018.10.30

(33) US

(43) 2021.09.17

(86) PCT/US2019/057612

(87) WO 2020/092082 2020.05.07

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ДАУ ГЛОУБЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЛЛК
(US)

(72) Изобретатель:
Гудмен Аманда М., Цзэн Цзяньпин,
Арчер Бэрри, Ларош Кристоф Р. (US)

(74) Представитель:
Веселицкий М.Б., Кузенкова Н.В.,
Каксис Р.А., Белоусов Ю.В., Куликов
А.В., Кузнецова Е.В., Соколов Р.А.,
Кузнецова Т.В. (RU)

(57) В изобретении описан проводимый в непрерывном режиме способ получения гидроксиэтилпиперазина, который включает загрузку чистого пиперазина, рециклового пиперазина и этиленоксида в реактор с получением неочищенного гидроксиэтилпиперазина, где реактором является емкостной реактор с непрерывным перемешиванием или реактор с идеальным вытеснением. Способ дополнительно включает непрерывную загрузку неочищенного гидроксиэтилпиперазина, выходящего из реактора, в дистилляционную систему, которая включает по меньшей мере одну дистилляционную колонну, в дистилляционной системе получают, по меньшей мере, поток рециклового пиперазина и поток гидроксиэтилпиперазина, поток рециклового пиперазина содержит рецикловый пиперазин, который загружают в реактор для получения неочищенного гидроксиэтилпиперазина, и поток гидроксиэтилпиперазина содержит не менее 60 мас.% гидроксиэтилпиперазина в пересчете на полную массу потока гидроксиэтилпиперазина.

043124 B1

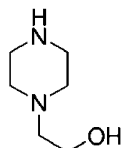
043124 B1

Область техники, к которой относится изобретение

Варианты осуществления относятся к способу получения гидроксиэтилпиперазина и к продуктам-гидроксиэтилпиперазинам, полученным таким способом.

Введение

Пиперазин ("ПИП") представляет собой органическое соединение, которое включает 6-членное кольцо, содержащее два атома азота. Пиперазин может образовываться в качестве побочного продукта при аммонизации 1,2-дихлорэтана или этаноламина. Гидроксиэтилпиперазин ("ГЭП") представляет собой пиперазин, который дополнительно содержит гидроксиэтильную группу, который может называться 1-(2-гидроксиэтил)пиперазином. Так, например, гидроксиэтилпиперазин может обладать следующей структурой:



Гидроксиэтилпиперазин можно получить по реакции этоксилирования пиперазина (например, по реакции предварительно полученного пиперазина с этиленоксидом). При осуществлении способа получения гидроксиэтилпиперазина может образоваться и гидроксиэтилпиперазин, и дигидроксиэтилпиперазин ("ДИГЭП"). Полученный продукт можно использовать в виде смеси или можно провести дополнительные стадии обработки с целью очистки потоков продуктов и получения необходимого продукта. Кроме того, этот способ можно модифицировать таким образом, чтобы получение одного пиперазина было более благоприятным, чем получение другого пиперазина. Так, например, использование более высоких значений отношения количества молей этиленоксида к количеству молей пиперазина может способствовать образованию дигидроксиэтилпиперазина и уменьшению выхода гидроксиэтилпиперазина, это является неблагоприятным, если задачей является получение гидроксиэтилпиперазина, обладающего высокой чистотой. Кроме того, использование низких значений отношения количества молей этиленоксида к количеству молей пиперазина может привести к наличию существенного количества непрореагировавшего пиперазина и отделение непрореагировавшего пиперазина при проведении способа в промышленном масштабе может являться затруднительным, поскольку пиперазин затвердевает при комнатной температуре. Таким образом, необходимо использовать способ получения гидроксиэтилпиперазина, в котором обеспечена возможность непрерывного мониторинга значения отношения количества молей этиленоксида к количеству молей пиперазина, чтобы свести к минимуму влияние высоких и более низких значений отношения количества молей этиленоксида к количеству молей пиперазина.

В публикации международной заявки № WO/2017/011283 раскрыт способ получения гидроксиалкилпиперазинов, который включает (i) загрузку потока сырья, содержащего пиперазин, в первое положение колонны для реакционной дистилляции, и (ii) загрузку потока сырья, содержащего C₂-C₈-алкиленоксид, в одно или большее количество других положений колонны для реакционной дистилляции. Хотя использование реакционной дистилляции может содействовать образованию моногидроксиэтилпиперазина и/или устранить необходимость проведения отдельной многостадийной дистилляции, необходимы альтернативные способы, в которых используют стандартное оборудование, работающее в непрерывном режиме, чтобы дополнительно обеспечить возможность экономичного получения больших количеств гидроксиэтилпиперазина в промышленном масштабе.

Краткое изложение сущности изобретения

Варианты осуществления можно осуществить с помощью проводимого в непрерывном режиме способа получения гидроксиэтилпиперазина, который включает загрузку чистого пиперазина, рециклового пиперазина и этиленоксида в реактор с получением неочищенного гидроксиэтилпиперазина, где реактором является емкостной реактор с непрерывным перемешиванием или реактор с идеальным вытеснением. Способ дополнительно включает непрерывную загрузку неочищенного гидроксиэтилпиперазина, выходящего из реактора, в дистилляционную систему, которая включает по меньшей мере одну дистилляционную колонну, в дистилляционной системе получают по меньшей мере поток рециклового пиперазина и поток гидроксиэтилпиперазина, поток рециклового пиперазина содержит рецикловый пиперазин, который загружают в реактор для получения неочищенного гидроксиэтилпиперазина, и поток гидроксиэтилпиперазина содержит не менее 60 мас.% гидроксиэтилпиперазина в пересчете на полную массу потока гидроксиэтилпиперазина.

Краткое описание чертежей

Особенности вариантов осуществления станут понятнее специалистам с общей подготовкой в данной области техники из подробного описания типичных вариантов осуществления, приведенного со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых представлено следующее.

На фиг. 1 представлена блок-схема способа, иллюстрирующая типичный проводимый в непрерывном режиме способ реакционной дистилляции с использованием рециклового потока, предназначенный для получения гидроксиэтилпиперазина, соответствующий рабочим примерам 1 и 2.

На фиг. 2 представлена блок-схема способа, иллюстрирующая способ проведения в полупериодиче-

ском режиме реакции и дистилляции без использования рециклового потока, предназначенный для получения гидроксиэтилпиперазина, соответствующий сравнительному примеру А.

Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предложен проводимый в непрерывном режиме способ получения гидроксиэтилпиперазина (в настоящем изобретении также называемогося ГЭП), в котором используют поток рециклового пиперазина, подаваемый в реактор, совместно с процедурой дистилляции, в ходе которой после проведения процедуры разделения происходит рециркуляция пиперазина обратно в реактор. Реактором является емкостной реактор с непрерывным перемешиванием или реактор с идеальным вытеснением. В проводимом в непрерывном режиме способе при добавлении в реактор используют низкое значение отношения количества моль этиленоксида к количеству моль пиперазина и непрореагировавший пиперазин рециркулируют обратно в реактор. Проводимый в непрерывном режиме способ при использовании реактора и рециклового потока может обеспечить неожиданно высокую степень превращения пиперазина и высокую селективность образования гидроксиэтилпиперазина при производстве в промышленном масштабе, например, по сравнению с селективностью образования дигидроксиэтилпиперазина (в настоящем изобретении также называемогося ДИГЭП). Кроме того, проводимый в непрерывном режиме способ обеспечивает возможность непрерывного мониторинга значения отношения количества моль этиленоксида к количеству моль пиперазина в реакторе и возможности его регулирования в реальном масштабе времени.

Емкостной реактор с непрерывным перемешиванием (в настоящем изобретении и в промышленности также называемый ЕРНП) означает емкостной реактор, снабженный перемешивающим устройством, который работает в установившемся режиме при непрерывном вводе потока реагентов в реактор и выводе продуктов из реактора и при непрерывном перемешивании. Реактор идеального вытеснения (в настоящем изобретении и в промышленности также называемый РИВ) означает трубчатый реактор, представляющий собой один длинный трубчатый реактор или множество коротких трубчатых реакторов, который работает в установившемся режиме при непрерывном вводе потока реагентов во входное отверстие трубчатого реактора и выходе продуктов из выходного отверстия трубчатого реактора (выходное отверстие расположено на конце трубки, противоположном концу, на котором расположено входное отверстие). Реактор идеального вытеснения может включать затрудняющие течение препятствия.

Высокая степень превращения пиперазина означает, что степень превращения пиперазина составляет более 0,70 (например, более 0,75, более 0,80, более 0,85, более 0,90, более 0,95, более 0,96 и т.п.)

Высокая селективность означает, что количество моль гидроксиэтилпиперазина (в потоке ГЭП-ВЫВОД) в пересчете на количество моль чистого пиперазина, загружаемого в реактор (в потоке ПИП-ВВОД, на фиг. 1) составляет не менее 50% и количество моль дигидроксиэтилпиперазина в пересчете на количество моль чистого пиперазина составляет менее 50%. Например, выход ГЭП может составлять от 55 до 100% (например, от 60 до 100%, от 65 до 100%, от 60 до 99%, от 60 до 95%, от 65 до 85% и т.п.). Количество моль ДИГЭП в пересчете на количество моль чистого пиперазина, загружаемого в реактор (в потоке ПИП-ВВОД) может составлять от 0 до 45% (например, от 0 до 40%, от 0 до 35%, от 1 до 40%, от 5 до 40%, от 15 до 35% и т.п.).

На фиг. 1 представлена блок-схема типичного способа, в котором используют проводимую в непрерывном режиме реакцию (например, непрерывную загрузку по меньшей мере чистого пиперазина и рециклового пиперазина и необязательно непрерывную загрузку этиленоксида) совместно с процедурой дистилляции для отделения непрореагировавшего пиперазина от потока продукта с получением рециклового пиперазина. Способ может дополнительно включать добавление катализатора, такого как катализатор этоксилирования (например, катализаторы на основе бора).

В частности, как показано на фиг. 1, потоки исходных веществ, этиленоксида (ЭО-ВВОД) и пиперазина (ПИП-ВВОД), непрерывно загружают в реактор непрерывного действия (например, в емкостной реактор с непрерывным перемешиванием или в реактор идеального вытеснения). Полученный в реакторе продукт, которым является неочищенный гидроксиэтилпиперазин (НГЭП), представляет собой смесь, которая содержит непрореагировавший пиперазин, гидроксиэтилпиперазин, дигидроксиэтилпиперазин и воду. Полученный в реакторе продукт непрерывно загружают в дистилляционную систему (ДИСТ, которая включает, например, по меньшей мере одну дистилляционную колонну) для проведения процедуры разделения. В дистилляционную систему можно загрузить один или большее количество потоков воды (ВОДА-ВВОД), например, для разбавления одного или большего количества потоков и/или для регулирования температуры замерзания одного или большего количества потоков. В дистилляционной системе могут образоваться по меньшей мере три потока. В частности, могут образоваться поток продукта-гидроксиэтилпиперазина (ГЭП-ВЫВОД), поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина (ДИГЭП-ВЫВОД) и поток рециклового пиперазина (ПИП-РЦ). Поток продукта-гидроксиэтилпиперазина может представлять собой поток конечного продукта и/или его можно дополнительно обработать с получением конечного продукта. Поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина может представлять собой поток конечного продукта, его можно дополнительно обработать с получением конечного продукта и/или его можно удалить.

Рецикловый поток пиперазина загружают обратно в реактор, например, в виде непрерывного потока рециклового пиперазина, загружаемого в реактор.

На фиг. 2 представлена блок-схема способа, в котором используют сравнительную проводимую в полупериодическом режиме реакцию и процедуру дистилляции. Однако непрореагировавший пиперазин, выходящий из дистилляционной системы, не рециркулирует обратно в реактор полупериодического действия. В реактор полупериодического действия загружают начальную порцию пиперазина (ПИП-ВВОД) и непрерывно загружают этиленоксид (ЭО-ВВОД), и после того, как компонентам обеспечивают возможность реагировать в реакторе полупериодического действия, неочищенный гидроксиэтилпиперазин (НГЭП) выходит из реактора и поступает в дистилляционную систему (ДИСТ) для проведения процедуры разделения. В дистилляционную систему можно загрузить поток воды (ВОДА-ВВОД). В дистилляционной системе образуются три потока. В частности, образуется поток продукта-гидроксиэтилпиперазина (ГЭП-ВЫВОД), поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина (ДИГЭП-ВЫВОД) и поток пиперазина (ПИП-РЦ), который не рециркулирует обратно в реактор. В частности, в этом способе поток пиперазина (ПИП-РЦ) не загружают в виде непрерывного потока обратно в реактор полупериодического действия с целью обеспечения высокой степени превращения пиперазина и высокой селективности образования гидроксиэтилпиперазина при производстве в промышленном масштабе.

Система, предназначенная для получения гидроксиэтилпиперазина

Проводимый в непрерывном режиме способ получения гидроксиэтилпиперазина может включать (i) непрерывную загрузку потока свежеприготовленного пиперазина в реактор (например, реактор с непрерывным перемешиванием или реактор идеального вытеснения перемешивают), (ii) непрерывную загрузку потока этиленоксида в реактор, (iii) непрерывную загрузку потока рециклового пиперазина в реактор, (iv) непрерывное проведение в реакторе реакции пиперазина с этиленоксидом с получением продукта - неочищенного гидроксиэтилпиперазина, (v) загрузку продукта - неочищенного гидроксиэтилпиперазина в дистилляционную систему, которая включает по меньшей мере одну дистилляционную колонну, и (vi) получение в дистилляционной системе потока рециклового пиперазина. Следует понимать, что проводимый в непрерывном режиме способ означает способ, в котором материалы обрабатывают непрерывно в течение определенного промежутка времени (например, в течение не менее 1 ч), он отличается от способа, проводимого в периодическом или полупериодическом режиме, в котором материалы обрабатывают постадийно.

Дистилляционная система может включать по меньшей мере одну дистилляционную колонну. Если используют две или большее количество дистилляционных колонн, то дистилляционные колонны могут быть соединены последовательно и/или параллельно. Если используют одну дистилляционную колонну, то дистилляционная колонна может включать множество дистилляционных секций, которые расположены таким образом, что они работают подобно теоретическому использованию двух или большего количества дистилляционных колонн, при этом в каждой секции получают теоретический головной поток и кубовой поток.

Так, например, если дистилляционная система включает две или большее количество дистилляционных секций/колонн, то в первую дистилляционную секцию/колонну может поступать поток продукта - неочищенного гидроксиэтилпиперазина, выходящий из реактора. В первой дистилляционной секции/колонне можно получить головной поток, который содержит воду и пиперазин, затем этот поток используют для получения рециклового пиперазина, который загружают обратно в реактор. Кроме того, в первой дистилляционной секции/колонне можно получить кубовой поток, который содержит гидроксиэтилпиперазин и дигидроксиэтилпиперазин. Таким образом, в первой дистилляционной секции/колонне, входящей в состав дистилляционной системы, поток рециклового пиперазина можно отделить до того, как поток дигидроксиэтилпиперазина и поток гидроксиэтилпиперазина отделяют друг от друга.

Во вторую дистилляционную секцию/колонну можно направить головной поток, выходящий из первой дистилляционной секции/колонны, для отделения воды от пиперазина. Головной поток, выходящий из второй дистилляционной секции/колонны, может содержать воду и кубовой поток может содержать пиперазин, который используют для получения потока рециклового пиперазина. Кубовой поток, выходящий из второй дистилляционной секции/колонны, можно

дополнительно обработать вне дистилляционной системы с целью регулирования концентрации пиперазина и затем загрузить обратно в реактор. Головной поток, выходящий из второй дистилляционной секции/колонны, может представлять собой сточную воду и/или его можно дополнительно обработать для обеспечения возможности использования.

В третью дистилляционную секцию/колонну можно направить кубовой поток, выходящий из первой дистилляционной секции/колонны, для отделения гидроксиэтилпиперазина от дигидроксиэтилпиперазина. Головной поток, выходящий из третьей дистилляционной секции/колонны, может содержать гидроксиэтилпиперазин и кубовой поток может содержать дигидроксиэтилпиперазин. В дистилляционную систему можно включить дополнительные дистилляционные секции/колонны, например, предназначенные для дополнительной очистки рециклового пиперазина и потоков продуктов - гидроксиэтилпиперазина и/или дигидроксиэтилпиперазина.

Поток продукта-гидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистилляционной системы, может обладать чистотой ГЭП, составляющей не менее 60 мас.% (не менее 70 мас.%, не менее 80 мас.%, не менее 90 мас.%, не менее 95 мас.% и т.п.). Поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистил-

ляционной системы, может обладать чистотой ДИГЭП, составляющей не менее 35 мас.% (не менее 40 мас.%, не менее 50 мас.%, не менее 60 мас.%, не менее 70 мас.%, не менее 80 мас.% и т.п.), и необязательно может быть дополнительно разбавлен одним или большим количеством растворителей.

При добавлении в реактор отношение количества моль этиленоксида к количеству моль чистого пиперазина (свежеприготовленного пиперазина, загружаемого в реактор) может составлять более 1,01 (например, более 1,02, более 1,05, более 1,10, более 1,15, более 1,20, более 1,22 и т.п.). Отношение количества моль этиленоксида к количеству моль чистого пиперазина может составлять менее 4,00 (например, менее 3,50, менее 3,00, менее 2,50, менее 2,00, менее 1,99, менее 1,50 и т.п.). При добавлении в реактор отношение количества моль этиленоксида к полному количеству моль пиперазина, включая количество моль чистого пиперазина и количество моль рециклового пиперазина, может составлять менее 1,01 (менее 1,00, менее 0,90, менее 0,85, менее 0,80, менее 0,75, менее 0,70) и более 0,01 (например, более 0,05, более 0,10, более 0,20, более 0,30, более 0,40, более 0,50, более 0,60 и т.п.). Так, например, отношение количеств моль может составлять от 0,01 до 1,00.

Поток продукта-гидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистилляционной системы, содержит не менее 60 мас.% гидроксиэтилпиперазина в пересчете на полную массу потока гидроксиэтилпиперазина. Так, например, он содержит от 60 до 100 мас.% (например, от 65 до 100 мас.%, от 70 до 100 мас.%, от 80 до 100 мас.%, от 85 до 100 мас.%, от 90 до 100 мас.%, от 95 до 100 мас.%, от 97 до 100 мас.%, от 98 до 100 мас.%, от 99 до 100 мас.% и т.п.) гидроксиэтилпиперазина, причем оставшаяся часть представляет собой другие компоненты, содержащиеся в неочищенном гидроксиэтилпиперазине.

Поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина содержит не менее 35 мас.% дигидроксиэтилпиперазина в пересчете на полную массу потока дигидроксиэтилпиперазина. Так, например, он содержит от 35 до 100 мас.% (например, от 40 до 100 мас.%, от 50 до 100 мас.%, от 60 до 100 мас.%, от 70 до 100 мас.%, от 80 до 100 мас.%, от 90 до 100 мас.%, от 91 до 100 мас.% и т.п.) дигидроксиэтилпиперазина, причем оставшаяся часть представляет собой другие компоненты, содержащиеся в неочищенном дигидроксиэтилпиперазине. Поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина можно дополнительно разбавить водой после его выхода из дистилляционной системы. Дополнительно разбавленный поток продукта-дигидроксиэтилпиперазина может содержать от 5 до 80 мас.% (например, от 10 до 70 мас.%, от 20 до 60 мас.%, от 30 до 55 мас.%, от 35 до 50 мас.%, от 40 до 45 мас.% и т.п.) дигидроксиэтилпиперазина.

Состав потока рециклового пиперазина можно отрегулировать, например, путем добавления или удаления воды, после его выхода из дистилляционной системы и затем загрузить в реактор в качестве рециклового пиперазина. Так, например, поток рециклового пиперазина может обладать таким же отношением количества пиперазина к количеству растворителя, как и свежеприготовленный пиперазин, загружаемый в реактор, или сходным отношением количеств. Так, например, свежеприготовленный пиперазин, загружаемый в реактор, может содержать от 30 до 99 мас.% (например, от 40 до 98 мас.%, от 50 до 97 мас.%, от 55 до 96 мас.%, от 60 до 95 мас.%, от 50 до 90 мас.%, от 60 до 90 мас.%, от 50 до 85 мас.%, от 60 до 85 мас.%, от 50 до 80 мас.%, от 60 до 80 мас.%, от 50 до 70 мас.%, от 60 до 70 мас.% и т.п.) пиперазина в одном или большем количестве растворителей (например, по меньшей мере в воде). Аналогичным образом, рецикловый пиперазин, загружаемый в реактор, может содержать от 30 до 99 мас.% (например, от 40 до 98 мас.%, от 50 до 97 мас.%, от 55 до 96 мас.%, от 60 до 95 мас.%, от 50 до 90 мас.%, от 60 до 90 мас.%, от 50 до 85 мас.%, от 60 до 85 мас.%, от 50 до 80 мас.%, от 60 до 80 мас.%, от 50 до 70 мас.%, от 60 до 70 мас.% и т.п.) пиперазина в одном или большем количестве растворителей (например, по меньшей мере в воде).

Реагенты, такие как свежеприготовленный пиперазин и этиленоксид можно загружать в реактор при температуре, близкой к температуре окружающей среды, например, равной от 20 до 25°C. Рецикловый пиперазин можно охладить (например, температуры ниже равной выше 80°C начальной температуры) и загрузить в реактор при температуре, близкой к температуре окружающей среды, например, равной от 20 до 25°C. Кроме того, свежеприготовленный пиперазин, этиленоксид и рецикловый пиперазин можно загружать в реактор при давлении, превышающем атмосферное давление, например, при давлении, равном от 138 до 689 кПа, от 138 до 552 кПа, от 207 до 483 кПа и т.п. Температура потока продукта-гидроксиэтилпиперазина, выходящего из дистилляционной системы, может являться повышенной, например, его температура превышает 60°C (например, равна от 65 до 150°C, от 80 до 120°C, от 80 до 110°C и т.п.).

Применение гидроксиэтилпиперазина

Пиперазины находят практическое применение в целом ряде случаев, включая получение пластмасс, смол и других промышленных изделий. Пиперазины также можно применять в различных конечных продуктах, например, предназначенных для улучшения извлечения нефти и газа, в пестицидах, жидкостях для автомобилей и фармацевтических средствах. Так, например, гидроксиэтилпиперазин можно применять для абсорбции различных загрязняющих веществ, часто содержащихся в потоках нефти и газа. Типичные загрязняющие вещества включают диоксид углерода, сульфид водорода и другие содержащие серу загрязняющие вещества. Так, например, гидроксиэтилпиперазин можно использовать в качестве химического растворителя, который абсорбирует загрязняющие вещества.

Примеры

Ниже приведены приблизительные характеристики, признаки, параметры и т.п. для иллюстративных рабочих примеров, сравнительных примеров, а также данные, используемые для получения результатов, приведенных в рабочих и сравнительных примерах.

Используемые материалы включают следующие: этиленоксид (ЭО), пиперазин (ПИП) и раствор пиперазина, который содержит 68 мас.% пиперазина, и оставшейся частью является вода, использующаяся в качестве растворителя, и остаточные количества других примесей.

В рабочих примерах 1 и 2 используют реактор непрерывного действия и процедуру дистилляции с использованием множества колонн, и для получения гидроксиэтилпиперазина используют рецикловый поток, как это показано на фиг. 1. В рабочем примере 1 используют емкостной реактор с непрерывным перемешиванием (ЕРНП) и в рабочем примере 2 используют реактор идеального вытеснения (РИВ). В сравнительном примере А используют обычный реактор полупериодического действия и процедуру дистилляции с использованием множества колонн, без использования загрузки рециклового потока обратно в реактор полупериодического действия для получения гидроксиэтилпиперазина, как это показано на фиг. 2.

Результаты, представленные в приведенной ниже таблице 1, основаны на количестве чистого пиперазина, в пересчете на сухое вещество (т.е. без учета воды, содержащейся в сырье, представляющей собой часть раствора пиперазина) и на предположении о том, что образец этиленоксида содержит 100 мас.% ЭО. Предполагают, что поток продукта-ГЭП, ГЭП-ВЫВОД, выходящий из дистилляционной системы обладает чистотой, составляющей примерно 99,3 мас.%, и оставшейся частью являются примеси. Предполагают, что поток продукта-ДИГЭП, ДИГЭП-ВЫВОД, обладает чистотой, составляющей примерно 43,7 мас.%, и оставшейся частью является вода и примеси. Для проведения моделирования предполагают, что поток продукта-ДИГЭП разбавлен водой до обеспечения чистоты, составляющей 43,7 мас.%, при практическом осуществлении воду, использующуюся для разбавления, можно добавить к потоку продукта-ДИГЭП после его выхода из дистилляционной системы. Результаты, представленные в табл. 1, основаны на получении одинаковых количеств продукта-ГЭП (т.е. 47,6 млн. фунтов), и на предположении о том, что дистилляционные системы являются одинаковыми в трех примерах.

Степень превращения пиперазина определяют, как степень превращения пиперазина с учетом количества загруженного чистого пиперазина, без учета рециклового пиперазина. Выходы продуктов определяют следующим образом: выход ГЭП определяют, как количество моль полученного ГЭП в пересчете на количество моль пиперазина, загружаемого в реактор. Кроме того, выход ДИГЭП определяют, как количество моль полученного ДИГЭП в пересчете на количество моль пиперазина, загружаемого в реактор. Полная молярная селективность образования ГЭП по отношению к селективности образования ДИГЭП означает количество моль полученного ГЭП в пересчете на количество моль полученного ДИГЭП.

Таблица 1

	Рабочий пример 1	Рабочий пример 2	Сравнительный пример А
Сырье (тонны)			
Этиленоксид	13,2	9,7	13,2
Чистый пиперазин	20,4	16,9	28,1
Молярное отношение при добавлении в реактор			
Отношение количество молей этиленоксида к количеству молей чистого пиперазина* (без учета рециклового потока)	1,37	1,23	1,01
Отношение количество молей этиленоксида к полному количеству молей чистого пиперазина (с учетом рециклового потока)	0,67	0,61	1,01
Продукт (тонны)			
Поток продукта-ГЭП (ГЭП-ВЫВОД) (чистота ~99,3 мас.%)	21,6	21,6	21,6
Поток продукта-ДИГЭП (ДИГЭП-ВЫВОД) (чистота ~43,7 мас.%)**	25,2	10,5	24,41
Степень превращения пиперазина			
Степень превращения	0,97	0,98	0,70
Общий выход (потоки продуктов)			
ГЭП (%)	69,9	84,7	50,9
ДИГЭП (%)	38,1	15,8	36,9
Молярная селективность			
Селективность образования ГЭП по отношению к селективности образования ДИГЭП	2,6	6,3	2,7

* полное количество моль чистого пиперазина в пересчете на сухое вещество, без учета рециклового пиперазина;

** чистота, составляющая 43,7 мас.%, основана на разбавлении полученного потока продукта-ДИГЭП водой

В табл. 1 показано, что использование потока рециклового пиперазина может обеспечить возможность использования меньшего необходимого количества чистого пиперазина без ухудшения чистоты потока продукта-ГЭП, при этом неожиданно обеспечена более высокая степень превращения пиперазина и общий выход потоков продукта-ГЭП. Кроме того, в рабочем примере 1 установлено, что использование ЕРНП и рециклового потока может обеспечить существенное улучшение общего выхода и селективность образования ГЭП по отношению к селективности образования ДИГЭП, сравнимую с обеспеченной при использовании обычного проводимого в полупериодическом режиме способа в сравнительном примере А. В рабочем примере 2 установлено, что использование РИВ может обеспечить существенное улучшение общего выхода и селективности образования ГЭП по отношению к селективности образования ДИГЭП, и обеспечить лучший общий выход, чем при использовании обычного проводимого в полупериодическом режиме способа в сравнительном примере и реактора ЕРНП в рабочем примере 1.

Результаты, приведенные в табл. 1, получены с использованием имеющегося в продаже программного обеспечения для моделирования, ASPENPLUS™ version 8.6 (выпускается фирмой Aspen Technology). Физические характеристики определяют с помощью регрессионного анализа данных. В программном обеспечении ASPEN используют Reactor Module Plug (для реактора РИВ), RCSTR (для реактора ЕРНП) и строгий расчет для дистилляционного модуля RADFRAC. Процедура дистилляции включает использование множества колонн. Каждая колонна содержит достаточное количество ступеней, включающих тарелки или насадку, для обеспечения необходимой чистоты отделяемого продукта. Рабочее давление может соответствовать вакууму. В примерах в процедуре дистилляции используют три приведенные ниже колонны:

состоящий из 17 ступеней модуль, работающий в вакууме (51 кПа), предназначен для выделения ПИП и воды из неочищенной реакционной смеси, состоящий из 17 ступеней модуль, работающий в высоком вакууме (0,5 кПа), предназначен для отделения ГЭП от ДИГЭП, и

состоящий из 12 ступеней модуль, работающий при атмосферном давлении, предназначен для отделения ПИП.

Мощность дистилляционной системы обычно ограничивается мощностью ребойлера первой колонны, при температуре в верхней части, поддерживаемой равной 110°C. При получении одинаковых количеств ГЭП, обладающего необходимой чистотой, во всех примерах разными являются исходные веществ-

ва, степень превращения, выход продукта и селективность. Во всех примерах для достоверного сопоставления мощность первой дистилляционной колонны является постоянной и равной 1,52 кДж/ч. Поток, полученные с использованием модели ASPEN, представлены в табл. 2, 3 и 4 для рабочих примеров 1 и 2 и сравнительного примера А соответственно.

Для рабочих примеров 1 и 2 параметры, используемые для моделирования, представлены в приведенных ниже табл. 2 и 3 соответственно. В табл. 2 и 3: ЭО означает этиленоксид, загружаемый в реактор, и ПИП означает чистый пиперазин, загружаемый в реактор. ПИП-РЦ означает поток рециклового пиперазина, который разбавлен водой до обеспечения концентрации пиперазина, равной примерно 68 мас.%, таким образом, он означает поток, который поступает в реактор. ГЭП-ВЫВОД означает поток гидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистилляционной системы, обладающий чистотой, составляющей более 99 мас.%. ДИГЭП-ВЫВОД означает поток дигидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистилляционной системы, разбавленный водой до обеспечения чистоты, составляющей 43,7 мас.%. Давление ГЭП-ВЫВОД означает давление в дистилляционной колонне, в которой гидроксиэтилпиперазин отделяют от дигидроксиэтилпиперазина. Давление ДИГЭП-ВЫВОД означает давление, при котором перекачивают поток ДИГЭП до его разбавления с обеспечением чистоты, составляющей 43,7%.

Таблица 2

	ЭО-ВВОД	ПИП-ВВОД	ПИП-РЦ	ГЭП-ВЫВОД	ДИГЭП-ВЫВОД
Молярный расход (кмоль/ч)					
Вода	0	7,18	7,95	<0,01	9,87
Чистый пиперазин	0	3,19	3,38	0,02	<0,01
ГЭП	0	0	0,02	2,22	0,10
ДИГЭП	0	0	<0,01	<0,01	0,85
Этиленоксид	4,02	0	0	0	0
Массовый расход (кг/ч)					
Вода	0	129,29	143,16	<0,01	177,80
Чистый пиперазин	0	247,75	291,13	1,87	<0,01
ГЭП	0	0	3,00	288,51	12,87
ДИГЭП	0	0	0,06	0,03	148,00
Этиленоксид	176,90	0	0	0	0
Массовая доля					
Вода	0	0,32	0,33	<0,01	0,53
Чистый пиперазин	0	0,68	0,66	0,01	<0,01
ГЭП	0	0	0,01	0,99	0,04
ДИГЭП	0	0	<0,01	<0,01	0,44
Этиленоксид	1,00	0	0	0	0
Всего					
Полный расход (кмоль/ч)	4,02	10,37	11,35	2,24	10,82
Полный расход (кг/ч)	176,90	404,05	437,35	290,41	338,68
Полный расход (м ³ /ч)	0,20	0,39	0,45	0,29	0,33
Температура (°C)					
	20,0	20,0	96,8	92,3	67,0
Давление (кПа)					
	330,9	330,9	330,9	0,4	101,3

Для рабочего примера 2 параметры, используемые для моделирования, представлены в приведенной ниже табл. 3.

Таблица 3

	ЭО-ВВОД	ПИП-ВВОД	ПИП-РЦ	ГЭП-ВЫВОД	ДИГЭП-ВЫВОД
Молярный расход (кмоль/ч)					
Вода	0	7,43	7,84	<0,01	5,15
Чистый пиперазин	0	3,30	3,40	0,03	<0,01
ГЭП	0	0	0,03	2,78	0,05
ДИГЭП	0	0	<0,01	<0,01	0,44
Этиленоксид	3,72	0	0	0	0
Массовый расход (кг/ч)					
Вода	0	133,89	141,21	<0,01	92,70
Чистый пиперазин	0	284,52	292,93	2,16	<0,01
ГЭП	0	0	3,63	361,86	6,71
ДИГЭП	0	0	0,03	0,04	77,16
Этиленоксид	163,75	0	0	0	0
Массовая доля					
Вода	0	0,32	0,32	<0,01	0,52
Чистый пиперазин	0	0,68	0,67	0,01	<0,01
ГЭП	0	0	<0,01	0,99	0,04
ДИГЭП	0	0	<0,01	<0,01	0,44
Этиленоксид	1,00	0	0	0	0
Всего					
Полный расход (кмоль/ч)	3,72	10,74	11,27	2,80	5,64
Полный расход (кг/ч)	163,75	418,41	437,80	364,06	176,57
Полный расход (м ³ /ч)	0,19	0,40	0,45	0,36	0,17
Температура (°C)					
	20,0	20,0	97,4	92,7	67,6
Давление (кПа)					
	330,9	330,9	330,9	0,4	101,3

Для сравнительного примера А параметры, используемые для моделирования, представлены в приведенной ниже табл. 4. НГЭП-ВЫВОД означает поток неочищенного гидроксиэтилпиперазина, выходящего из реактора и поступающего в дистилляционную систему. ПИП-РЦ означает поток пиперазина, выходящий из дистилляционной системы, который в сравнительном примере А не рециркулирует обратно в реактор. ГЭП-ВЫВОД означает поток гидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистилляционной системы, и ДИГЭП-ВЫВОД означает поток дигидроксиэтилпиперазина, выходящий из дистилляционной системы, разбавленный водой до обеспечения чистоты, составляющей 43,7 мас. %.

Таблица 4

	НГЭП*	ПИП-РЦ	ГЭП-ВЫВОД	ДИГЭП-ВЫВОД
Молярный расход (кмоль/ч)				
Вода	14,16	4,02	0	13,74
Чистый пиперазин	1,71	1,71	<0,01	<0,01
ГЭП	3,40	0,05	3,21	0,14
ДИГЭП	1,18	<0,01	<0,01	1,18
Массовый расход (кг/ч)				
Вода	255,14	72,34	0	247,57
Чистый пиперазин	147,29	146,99	<0,01	<0,01
ГЭП	442,77	7,07	417,79	17,92
ДИГЭП	206,20	0,09	0,04	206,07
Массовая доля				
Вода	0,24	0,32	<0,01	0,52
Чистый пиперазин	0,14	0,65	<0,01	<0,01
ГЭП	0,42	0,03	0,99	0,04
ДИГЭП	0,20	<0,01	<0,01	0,44
Всего				
Полный расход (кмоль/ч)	20,46	5,78	3,21	15,06
Полный расход (кг/ч)	1051,41	226,48	417,83	471,56
Полный расход (м ³ /ч)	0,99	0,23	0,41	0,46
Температура (°C)				
	60,0	98,1	96,9	68,4
Давление (кПа)				
	273,7	102,7	0,4	101,3

* состав потока НГЭП определяют на выходе из реактора полупериодического действия

Кроме того, для сравнительного примера А параметры проведения реакции в полупериодическом режиме, использующиеся для моделирования, представлены в приведенной ниже табл. 5.

Таблица 5

Чистый пиперазин (кг)	28068
ЭО (кг)	13154
Продолжительность реакции, проводимой в полупериодическом режиме (ч)	2,5
Продукт-НГЭП (кг)	54431

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Проводимый в непрерывном режиме способ получения N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, способ включает

загрузку чистого пиперазина, рециклового пиперазина и этиленоксида в реактор с получением неочищенного N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, реактором является емкостной реактор с непрерывным перемешиванием или реактор с идеальным вытеснением; причем отношение количества моль этиленоксида к количеству моль чистого пиперазина, добавляемых в реактор, составляет более 1,01; и

непрерывную загрузку неочищенного N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, выходящего из реактора, в дистилляционную систему, которая включает по меньшей мере одну дистилляционную колонну, в дистилляционной системе получают, по меньшей мере, поток рециклового пиперазина и поток N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, поток рециклового пиперазина содержит рецикловый пиперазин, который загружают в реактор для получения неочищенного N-(2-гидроксиэтил)пиперазина, и поток N-(2-гидроксиэтил)пиперазина содержит не менее 60 мас.% N-(2-гидроксиэтил)пиперазина в пересчете на полную массу потока N-(2-гидроксиэтил)пиперазина.

2. Способ по п.1, в котором отношение количества моль этиленоксида к полному количеству моль пиперазина, включая количество моль чистого пиперазина и количество моль рециклового пиперазина, составляет от 0,10 до 1,01.

3. Способ по любому из пп.1, 2, в котором поток рециклового пиперазина содержит от 30 до 99 мас.% пиперазина.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором дистилляционная система включает три дистилляционные колонны, в первую дистилляционную колонну поступает неочищенный N-(2-гидроксиэтил)пиперазин, выходящий из реактора, во вторую дистилляционную колонну поступает головной поток, выходящий из первой дистилляционной колонны, и в ней отделяют воду от пиперазина, и в третью дистилляционную колонну поступает кубовой поток, выходящий из первой дистилляционной

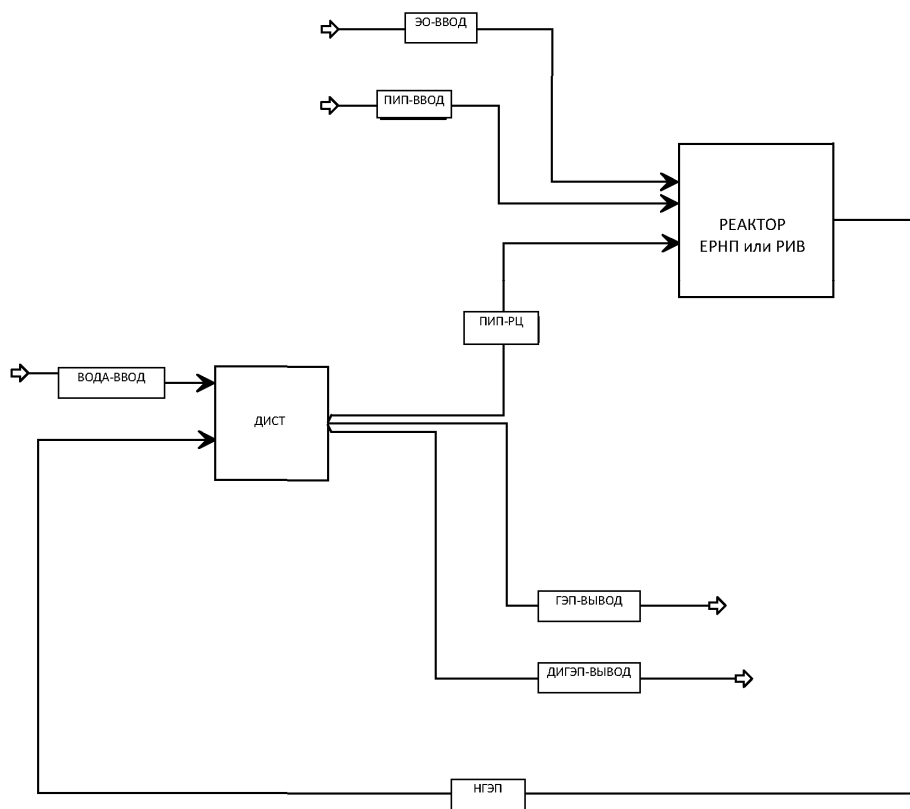
колонны, и в ней отделяют N-(2-гидроксиэтил)пиперазин от N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором в дистилляционной системе дополнительно получают поток N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина, который содержит не менее 35 мас.% N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина в пересчете на полную массу потока N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина.

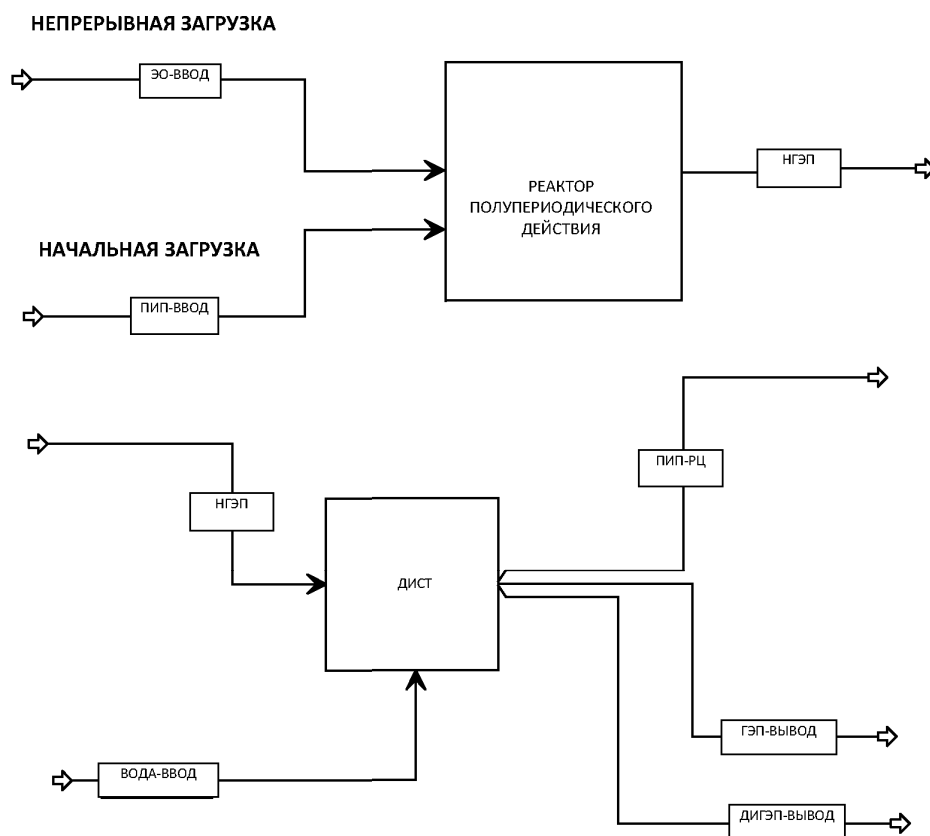
6. Способ по п.5, в котором в дистилляционной системе поток рециклового пиперазина отделяют до того, как поток N,N'-ди(2-гидроксиэтил)пиперазина и поток N-(2-гидроксиэтил)пиперазина отделяют друг от друга.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором поток рециклового пиперазина, разбавленный водой, непрерывно загружают непосредственно в реактор.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором реактором является реактор с идеальным вытеснением.



Фиг. 1



Фиг. 2

