



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК
C07C 213/10 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)
C07C 215/40 (2006.01)
C01B 25/163 (2006.01)
C01B 25/165 (2006.01)
C01D 1/04 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007111553/04, 04.08.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.08.2005(30) Конвенционный приоритет:
31.08.2004 DE 102004042453.5

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2008

(45) Опубликовано: 27.03.2010 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: DE 10011942, 13.09.2001. US 5693866 A1,
02.12.1997. US 6388137 A1, 14.05.2002. US
6323371 A1, 27.11.2001. EP 4015 A1, 19.09.1979.
RU 20054508 C1, 20.01.1996.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 02.04.2007(86) Заявка РСТ:
EP 2005/008441 (04.08.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/024358 (09.03.2006)

Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, ООО "КВАШНИН,
САПЕЛЬНИКОВ И ПАРТНЕРЫ", пат.пов.
В.П.Квашнину, рег.№ 4

(72) Автор(ы):

ХЭЗЕ Франк (DE),
МЕЛЬДЕР Йоханн-Петер (DE),
ДОСТАЛЕК Роман (DE),
ЮЛИУС Манфред (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИЭТАНОЛАМИНА

(57) Реферат:

Данное изобретение относится к способу получения триэтанолamina с улучшенной цветностью. Способ заключается в том, что к триэтаноламину добавляют фосфористую и/или гипофосфористую кислоту и основное соединение, выбранное из гидроксида щелочных металлов, гидроксида щелочно-земельных металлов и $[R^1R^2R^3(2\text{-гидроксиэтил})\text{аммоний}]\text{гидроксида}$, причем R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга означают алкил, имеющий от 1 до 30 атомов углерода, или гидроксialкил, имеющий от 2

до 10 атомов углерода. В случае применения гидроксида щелочных металлов в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится в области от 1:0,1 до 1:1, а в случае применения гидроксида щелочно-земельных металлов в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится в области от 1:0,05 до 1:0,5. При этом фосфористую и/или гипофосфористую кислоту и основное соединение добавляют перед и/или во время перегонки триэтанолamina. Изобретение также относится

к триэтаноламину, содержащему от 0,01 до 2% масс. (в расчете на чистый триэтаноламин) фосфористой и/или гипофосфористой кислоты и соответствующий гидроксид. Указанный

продукт обеспечивает стабильность улучшенной цветности триэтанолamina при хранении и/или повышает выход при перегонке триэтанолamina. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 2 табл.

R U 2 3 8 5 3 1 5 C 2

R U 2 3 8 5 3 1 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 213/10 (2006.01)
C07C 215/12 (2006.01)
C07C 215/40 (2006.01)
C01B 25/163 (2006.01)
C01B 25/165 (2006.01)
C01D 1/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007111553/04, 04.08.2005**

(24) Effective date for property rights:
04.08.2005

(30) Priority:
31.08.2004 DE 102004042453.5

(43) Application published: **10.10.2008**

(45) Date of publication: **27.03.2010 Bull. 9**

(85) Commencement of national phase: **02.04.2007**

(86) PCT application:
EP 2005/008441 (04.08.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/024358 (09.03.2006)

Mail address:
**105064, Moskva, a/ja 88, OOO "KVASHNIN,
SAPEL'NIKOV I PARTNERNY", pat.pov.
V.P.Kvashninu, reg.№ 4**

(72) Inventor(s):

**KhEhZE Frank (DE),
MEL'DER Jokhann-Peter (DE),
DOSTALEK Roman (DE),
JuLIUS Manfred (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF AKTsiENGEZEL'ShAFT (DE)

(54) METHOD OF PRODUCING TRIETHANOLAMINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: phosphoric and/or hypophosphorus acid and a basic compound are added to triethanolamine, where the basic compound is selected from a hydroxide of alkali metals, a hydroxide of alkali-earth metals and $[R^1R^2R^3(2\text{-hydroxyethyl})\text{ammonium}]\text{hydroxide}$, where R^1 , R^2 and R^3 independently denote an alkyl having 1-30 carbon atoms, or hydroxyalkyl having 2-10 carbon atoms. If a hydroxide of alkali metals is used as the basic compound, molar ratio of acid (acids): hydroxide ranges from 1:0.1 to 1:1, and if hydroxide

of alkali-earth metals is used as the basic compound, molar ratio of acid (acids): hydroxide ranges from 1: 0.05 to 1:0.5. Phosphoric and/or hypophosphorus acid and the basic compound are added before and/or during distillation of triethanolamine. The invention also relates to triethanolamine containing 0.01-2 wt % (in terms of pure triethanolamine) phosphoric and/or hypophosphorus acid and the corresponding hydroxide.

EFFECT: stability of improved chromaticity of triethanolamine during storage and increased output during distillation of the triethanolamine.

15 cl, 2 tbl

Данное изобретение относится к способу получения триэтаноламина и к триэтаноламину, содержащему фосфорную и/или гипофосфорную кислоту и определенные основные соединения.

5 Важной областью применения триэтаноламина (ТЭОА) или его последующих продуктов являются, например, мыла, моющие средства и шампуни в косметической промышленности или также диспергаторы и эмульгаторы.

Для этих и других областей применения желателен прозрачный в воде, бесцветный триэтаноламин с по возможности низким обесцвечиванием, например, измеряемым 10 как индекс цвета АРНА или по Гарднеру, который сохраняет данные свойства также в течение продолжительного времени хранения (например, от 6, 12 или более месяцев).

Известная проблема заключается в том, что после фракционированной перегонки полупродукта триэтаноламина, который был получен, например, превращением 15 аммиака с этиленоксидом, полученный чистый ТЭОА демонстрирует изменение окраски от желтоватой до коричневатой или розовой (индекс цвета, например, около от 10 до 500 АРНА согласно DIN ISO 6271 (=Hazen)). Данное изменение окраски встречается, в частности, в процессах, которые проходят при высоких температурах.

При хранении алканоламина также в закрытой бочкотаре и при исключении света 20 такое изменение окраски еще более усиливается. (См., например, T.I.MacMillan, Ethylene Oxide Derivatives, Report №193, Kapitel 6, с.6-5 и от 6-9 до 6-13, 1991, SRI International, Menlo Park, California 94025; G.G.Smirmova et al., J. of Applied Chemistry of the USSR 61, с.1508-9 (1988), и Chemical & Engineering News 1996, Sept. 16, с.42, средний столбец).

25 В литературе описаны разные способы получения триэтаноламина с улучшенным качеством окраски.

В заявках на европейский патент EP-A-36152 и EP-A-4015 (обе BASF AG) описывают воздействие материалов, используемых в способе получения 30 алканоламинов, на качество цвета продуктов производства и рекомендуют не содержащую никель или бедную никелем сталь.

В заявке на патент США 3207790 (Dow Chemical Company) описывают способ улучшения качества окраски алканоламинов добавлением боргидрида щелочного 35 металла.

В заявке на европейский патент EP-A-1081130 (BASF AG) описывают способ получения алканоламинов с улучшенным качеством окраски путем обработки алканоламина водородом в присутствии катализатора гидрирования.

В заявке на европейский патент EP-A-4015 (BASF AG) описывают, что 40 моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин с незначительным изменением окраски получают путем добавления фосфорной или гипофосфорной кислоты или их производных перед или во время или непосредственно после постепенного превращения этиленоксида с аммиаком и последующем выделением путем дистилляции.

45 В международной заявке WO-A-00/32553 (BASF AG) описывают способ очистки ТЭОА, полученного превращением водного аммиака с этиленоксидом в жидкой фазе при давлении и при повышенной температуре, согласно которому продукт превращения избыточного аммиака, воды и моноэтаноламина отделяют, полученный 50 таким образом полупродукт превращают с этиленоксидом и затем ректифицируют в присутствии фосфорной или гипофосфорной кислоты или их соединений.

В заявке на европейский патент EP-A-1132371 (BASF AG) описывают способ получения алканоламинов с улучшенным качеством окраски, причем алканоламин с

эффективным количеством фосфорной или гипофосфорной кислоты или их соединения обрабатывают вначале при повышенной температуре в течение периода от, по меньшей мере, 5 минут (стадия а) и затем отгоняют в присутствии эффективного количества одного из таких фосфорных соединений (стадия б).

В основе предложенного изобретения лежит задача разработать улучшенный относительно положения техники способ получения триэтаноламина с высоким качеством окраски. Способ должен уменьшать изменение окраски ТЭОА, например, измеряемое как индекс цвета АРНА, и улучшать стабильность окраски (нежелательное увеличение индекса цвета в течение времени хранения). В частности, способ должен обеспечивать более высокие выходы ТЭОА относительно заявки на европейский патент EP-A-4015, международной заявки на патент WO-A-00/32553 и заявки на европейский патент EP-A-1132371.

Таким образом найден способ получения триэтаноламина, который отличается тем, что к триэтаноламину добавляют фосфорную и/или гипофосфорную кислоту и основное соединение, выбранное из гидроксида щелочных металлов, гидроксида щелочно-земельных металлов и $[R^1R^2R^3\text{-гидроксиэтил)аммоний}]$ гидроксида, причем R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга означают алкил, имеющий от 1 до 30 атомов углерода или гидроксиалкил, имеющий от 2 до 10 атомов углерода, и в случае применения гидроксида щелочного металла в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится в области от 1:0,1 до 1:1, и в случае применения гидроксида щелочно-земельных металлов в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится в области от 1:0,05 до 1:0,5.

Кроме того, найден триэтаноламин, содержащий фосфорную и/или гипофосфорную кислоту и $[R^1R^2R^3(2\text{-гидроксиэтил)аммоний}]$ гидроксид, причем R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга означают алкил, имеющий от 1 до 30 атомов углерода, или гидроксиалкил, имеющий от 2 до 10 атомов углерода.

Кроме того, найден триэтаноламин, содержащий фосфорную и/или гипофосфорную кислоту и гидроксид щелочных металлов или гидроксид щелочно-земельных металлов, причем в случае применения гидроксида щелочных металлов молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится в области от 1:0,1 до 1:1, и в случае применения гидроксида щелочно-земельных металлов молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится в области от 1:0,05 до 1:0,5.

Предпочтительное молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид в триэтанолаmine нужно взять далее внизу из описания.

Согласно изобретению известно, что при сохранении или даже улучшении качества окраски относительно единственного применения H_3PO_3 или H_3PO_2 , через дополнительное основное соединение значительно сокращается образование побочных продуктов в ТЭОА (буферное действие основания). Одновременно повышается дистилляционный выход ТЭОА. Образование побочных продуктов основывается, вероятно, на кислотном действии соединений фосфора.

Триэтаноламин, используемый в предложенном согласно изобретению способе, можно получить известным способом, в частности, превращением аммиака с этиленоксидом (например, согласно заявке на европейский патент EP-A-673 920 или международной заявке на патент WO-A-00/32553).

Чистота используемого в предложенном согласно изобретению способе триэтаноламина составляет предпочтительно более 70% масс., особенно более 80%

масс. Наряду с дистиллированным или недистиллированным сырым триэтаноломином, который может быть отобран также непосредственно в сыром виде из установки для получения алканоламина из соответствующих первых стадий, также можно использовать дистиллированный ТЭОА с чистотой более 90% масс., например, более 95% масс., особенно $\geq 97\%$ масс., наиболее предпочтительно $\geq 98\%$ масс., совершенно предпочтительно $\geq 99\%$ масс.

Также возможно применение смесей триэтаноламина с другими алканоламинами, такими как, например, моноэтанолламин (МЭА), диэтанолламин (ДЭА),

аминодигликоль (АДГ, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),

O,N,N-трис-(2-гидроксиэтил)-этанолламин, N-(2-аминоэтил)-этанолламин (АЭЭА),

N-(2-гидроксиэтил)-пиперазин, N-(2-гидроксиэтил)-морфолин,

N,N'-бис-(2-гидроксиэтил)-пиперазин, моноизопропанолламин, диизопропанолламин,

триизопропанолламин и 1,3-пропанолламин, или растворы триэтаноламина в инертном

растворителе, таком как, например, спирты (метанол, этанол, изо-пропанол,

n-пропанол, n-бутанол, 2-этилгексанол), простые эфиры (тетрагидрофуран,

1,4-диоксан), углеводороды (бензол, пентан, простой петролейный эфир, толуол,

ксилол, гексан, гептан, михагол (Mihagol) и вода или их смеси.

Индекс цвета АРНА используемого триэтаноламина составляет предпочтительно ≤ 100 , в частности ≤ 50 , совершенно предпочтительно ≤ 20 .

Предложенный способ можно осуществлять, как указано ниже:

Улучшенный в своем качестве окраски триэтанолламин в жидкой фазе, опционально в присутствии инертного растворителя смешивают в подходящем резервуаре, например аппарате с мешалкой, который может быть оборудован обратным холодильником, с эффективным количеством фосфорной кислоты (H_3PO_3) и/или

гипофосфорной кислоты (H_3PO_2) и с основным соединением, выбранным из

гидроксида щелочных металлов, гидроксида щелочно-земельных металлов и

$[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3(2\text{-гидроксиэтил})\text{аммоний}]\text{гидроксида}$, причем значения R^1 , R^2 и R^3 такие, как названы выше, предпочтительно при перемешивании или перекачке.

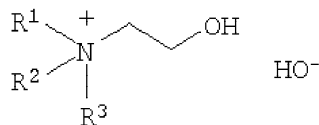
Смесь нагревают в течение периода предпочтительно, по меньшей мере, 5 минут, в частности, по меньшей мере, 10 минут (например, от 10 минут до 50 часов, в частности от 10 минут до 24 часов), совершенно предпочтительно, по меньшей мере, 15 минут (например, от 15 минут до 6 часов), совершенно предпочтительно, по меньшей мере, 30 минут (например, от 30 минут до 4 часов или от 40 минут до 3 часов или от 60 минут до 2 часов), до температуры в области от 40 до 250°C, в частности от 100 до 240°C, совершенно особенно от 120 до 230°C, особенно предпочтительно от 150 до 220°C.

Фосфорная кислота и/или гипофосфорная кислота могут использоваться в предложенном согласно изобретению способе в мономерной или также в полимерной форме, в водной форме (гидраты или водный раствор или жидкая суспензия) или в качестве продукта присоединения (например, на неорганическом или органическом носителе, как, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2).

Количество используемой кислоты/используемых кислот составляет, как правило, по меньшей мере, 0,01% масс., предпочтительно от 0,02 до 2% масс., особенно предпочтительно от 0,03 до 1,0% масс., совершенно предпочтительно от 0,5 до 0,9% масс., в расчете на используемое количество триэтаноламина (рассчитывают чистый продукт); однако действие также происходит при больших количествах. Если фосфорную кислоту и гипофосфорную кислоту используют вместе, вышеуказанные

количественные данные относятся к обеим кислотам.

В качестве основного соединения в предложенном согласно изобретению способе может использоваться гидроксид щелочных металлов, с щелочным металлом = Li, Na, Rb или Cs, предпочтительно Na или K, гидроксид щелочно-земельных металлов, с щелочно-земельным металлом = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, или предпочтительно гидроксид аммония формулы [R¹R²R³-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид, таким образом



Остатки R¹, R² и R³ независимо друг от друга имеют следующие значения:

неразветвленный или разветвленный алкил, имеющий от 1 до 30 атомов углерода, в том числе алкил, имеющий от 8 до 22 атомов углерода, предпочтительно алкил, имеющий от 1 до 20 атомов углерода, особенно алкил, имеющий от 1 до 14 атомов углерода, в том числе алкил, имеющий от 1 до 4 атомов углерода, как метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, изо-пентил, втор-пентил, нео-пентил, 1,2-диметилпропил, н-гексил, изо-гексил, втор-гексил, циклопентилметил, н-гептил, изо-гептил, циклогексилметил, н-октил, изо-октил, 2-этилгексил, н-децил, 2-н-пропил-н-гептил, н-ундецил, н-додецил, н-тридецил, 2-н-бутил-н-нонил, 3-н-бутил-н-нонил, н-тетрадецил, н-пентадецил, н-гексадецил, н-октадецил,

гидроксиалкил, имеющий от 2 до 10 атомов углерода, предпочтительно гидроксиалкил, имеющий от 2 до 8 атомов углерода, особенно предпочтительно гидроксиалкил, имеющий от 2 до 4 атомов углерода, как 2-гидроксиэтил 2-гидрокси-н-пропил, 3-гидрокси-н-пропил и 1-(гидроксиметил)этил, особенно предпочтительно 2-гидроксиэтил.

Данные 2-(гидроксиэтил)аммоний гидроксиды получают способами, известными специалисту в данной области. Особенно их получают превращением соответствующего третичного амина R¹R²R³N (например, Et₃N, алифатический амин, ТЭОА) с молярным эквивалентом этиленоксида и воды.

Для [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксида, см., например, A.R.Doumaux et al. J. Org. Chem. 1973, 38 (20), с.3630-3632, и заявки на немецкий патент DE-A-2217494 и DE-A-2121325 (обе BASF AG).

Преимущество гидроксида алюминия состоит в том, что четвертичная соль аммония полностью растворяется в смеси триэтанолamina и, по меньшей мере, частично нейтрализует H₃PO₃ и/или H₃PO₂ (буферное действие).

Особенно предпочтительными гидроксидами аммония являются [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид и [(C₁₋₄-алкил)₃(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид, такие как, например, [триэтил(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид.

Следующее преимущество особенно предпочтительного [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксида следует из того, что основание при условиях дистилляции триэтанолamina частично или полностью разлагается на воду и ценный продукт триэтанолamin и поэтому не должно отделяться из данного ценного продукта. Никаких проблем не возникает вследствие солеобразования.

Следующим преимуществом предпочтительного (2-гидроксиэтил)аммонийгидроксида на основе алифатического амина ((C₈₋₃₀)₃N)

состоит в том, что основание при условиях дистилляции триэтанолamina частично или полностью разлагается на воду и алифатический амин и алифатический амин, как высококипящий может легко отделяться через дистилляционный отстойник из чистого ТЭОА.

5 Предпочтительно молярное соотношение используемой кислоты/используемых кислот к используемому гидроксиду аммония составляет от 1:1 до 100:1, предпочтительно от 1,1:1 до 10:1, в частности от 1,2:1 до 8:1, совершенно особенно от 1,3:1 до 6:1.

10 В случае гидроксида щелочного металла в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится предпочтительно в области от 1:0,2 до 1:0,9, особенно от 1:0,3 до 1:0,8, совершенно предпочтительно от 1:0,4 до 1:0,7, например, от 1:0,5 до 1:0,6.

15 В случае гидроксида щелочно-земельного металла в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты): гидроксид находится предпочтительно в области от 1:0,1 до 1:0,45, в частности от 1:0,15 до 1:0,4, совершенно предпочтительно от 1:0,2 до 1:0,35.

20 Если фосфорную кислоту и гипофосфорную кислоту используют вместе, вышеуказанные данные молярных соотношений относятся к обеим кислотам.

Например, к ТЭОА добавляют 1000 ч/млн H_3PO_3 и между 320 и 2573 ч/млн основного соединения [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксида.

Вначале можно добавить в ТЭОА основное соединение и затем кислоту/кислоты.

25 В предпочтительном технологическом способе вначале в ТЭОА добавляется кислота/кислоты и затем основное соединение.

В другом предпочтительном технологическом способе вначале получают смесь кислоты (кислот) с основным соединением и затем данную смесь добавляют к ТЭОА.

30 При этом для улучшения удобства в обращении может быть выгодно добавление эффективного количества фосфорной кислоты и/или гипофосфорной кислоты в пригодном инертном разбавителе или растворителе, таком как, например, вода, спирты (метанол, этанол, изо-пропанол, н-пропанол, н-бутанол, 2-бутанол), простые эфиры (тетрагидрофуран, 1,4-диоксан) или алканоламин (например, этаноламин, как моноэтаноламин, диэтаноламин, N-(2-аминоэтил)-этаноламин, особенно

35 триэтаноламин), в форме раствора или суспензии.

Основное соединение может применяться предпочтительно в виде раствора или суспензии в воде, например, в виде 30-80% масс., в частности 40-60% масс. раствора или суспензии.

40 [Тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид коммерчески доступен и предпочтительно применяем в виде 50% масс. водного раствора.

Необходимое время обработки триэтанолamina с добавлением кислоты и основного соединения получается, в частности, из степени изменения окраски используемого триэтанолamina и объема желаемого обесцвечивания и/или

45 стабильности окраски ТЭОА. Оно, как правило, при данной температуре тем больше, чем выше степень изменения окраски используемого в предложенном согласно изобретению способе триэтанолamina и чем выше требования к качеству окраски технологических продуктов.

50 Температура, однако, не может быть слишком высокой, то есть выбирается, как правило, не выше чем 250°C, так как иначе может произойти индуцированное кислотой разложение триэтанолamina, которое негативно влияет на качество окраски полученного наконец ТЭОА. Температуры и время обработки, наиболее

благоприятные для соответственно используемого триэтаноламина, легко устанавливаются в простых предварительных исследованиях.

При данной обработке триэтаноламина кислотой и основным соединением выгодно, если смесь перемешивается в течение общего времени обработки или далее время от времени (например, перемешивается или циркулирует).

Кроме того, выгодно, если обработка триэтаноламина проводится в атмосфере защитного газа (например, N_2 или Ar), следовательно, в отсутствие O_2 .

Обработка алканоламина кислотой и основным соединением может проводиться также непрерывно в подходящих резервуарах, например трубчатом реакторе или каскаде аппаратов с мешалкой.

Обработка триэтаноламина кислотой и основным соединением может проводиться также предпочтительно в отстойнике перегонной колонны или в приемнике перегонного аппарата перед и/или во время дистилляции триэтаноламина.

В особенной разработке во время обработки триэтаноламина кислотой или основным соединением через триэтаноламин проводят инертный газ (например, N_2 или Ar) в виде потока легких фракций, чтобы удалить из смеси возникающие легкокипящие, которые могут негативно воздействовать на качество окраски, такие как, например, ацетальдегид или его последовательные продукты.

В другой особенной разработке обрабатываемый триэтаноламин циркулирует в жидком состоянии через теплообменник и при этом отводятся возникающие легкокипящие, которые могут негативно воздействовать на качество окраски, такие как, например, ацетальдегид.

При этом при теплообменнике речь может идти об открытом теплообменнике, таком как, например, испаритель с падающей пленкой или испаритель с влажными листами, или о закрытом теплообменнике, таком как, например, пластинчатый теплообменник или кожухотрубчатый теплообменник.

В зависимости от выбранных реакционных условий может быть необходимо проведение обработки триэтаноламина кислотой и основным соединением при избыточном давлении (например, от 0,1 до 50 бар), чтобы избежать нежелательного улетучивания одного или нескольких компонентов из смеси.

Дистилляция или ректификация триэтаноламина до отделения добавляемых соединений происходит периодически или непрерывно при давлении, как правило, от менее 100 мбар (100 гПа), например, при около от 10 до 50 мбар или от 1 до 20 мбар, предпочтительно от 0,5 до 5 мбар, и при температуре отстойника, как правило, от 100 до 250°C, причем при непрерывном процессе в особенной разработке, при необходимости, присутствующие легкокипящие части сливаются через головку и ТЭОА получают в боковом отводе.

В особенном варианте осуществления остатки дистилляции или ректификации, содержащие добавляемые соединения и/или их продукты превращения, могут возвращаться полностью или частично в процесс перегонки.

Предложенный способ представляет улучшенный в своем качестве окраски триэтаноламин, который непосредственно после своего получения демонстрирует индекс цвета APHA в области от 0 до 30, в особенно от 0 до 20, совершенно особенно от 0 до 10, например, от 1 до 6.

Все данные APHA в данном документе соответствуют DIN ISO 6271 (=Hazen). Все данные ч/млн в данном документе относятся к массе (масс. - ч/млн).

Примеры

Исследования проводят в лабораторной аппаратуре, состоящей из 4-литровой

трехгорловой колбы с мешалкой, термометром и газопроводом. К смеси из 21% масс. диэтанолamina и 79% масс. триэтанолamina добавляют 1000 ч/млн H_3PO_3 и соответственно на выбор различные количества основания.

В вакууме из колбы при температуре отстойника приблизительно от 190 до 195°C диэтанолamin и триэтанолamin последовательно в интервале от 1 до 8 часов отгоняют через колонну Vigreux и получают фракции триэтанолamina с содержанием, по крайней мере, 99,4% (ГХ-жидкость%).

Из данных качеств триэтанолamina проводят измерения индекса цвета (согласно Hazen) и далее документируют в табличной форме (табл. 1, 2).

Выходы-потери вследствие побочных реакций определяют путем взвешивания полученных фракций диэтанолamina и триэтанолamina (ТЭОА) и ссылаются на образование тяжелокипящих соединений, которые остаются после перегонки в отстойнике.

Таблица 1:

Вид, количество добавки (ч/млн)	Основание/ H_3PO_3 (молярное соотношение)	Содержание ТЭОА (ГХ-жидкость %)	Индекс цвета (Hazen)	Количество кубового остатка (% масс.)
H_3PO_3 , 1000	0	99,6	5	5,0
H_3PO_3 , 1000 / основание, 320	1/8	99,5	2	2,2
H_3PO_3 , 1000 / основание, 645	1/4	99,7	5	4,2
H_3PO_3 , 1000 / основание, 1290	1/2	99,5	3	1,1

Основание = [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид

Дополнительная подача гидроксида аммония к фосфорной кислоте вызывает повышение выхода перегонки триэтанолamina без отрицательного влияния на индекс цвета, частично даже с положительным влиянием на индекс цвета (в смысле уменьшения индекса цвета).

Таблица 2:

Вид, количество добавки (ч/млн)	NaOH/ H_3PO_3 (молярное соотношение)	Содержание ТЭОА (ГХ-жидкость %)	Индекс цвета (Hazen)	Количество кубового остатка (% масс.)
H_3PO_3 , 1000 / NaOH, 490	1,0	99,8	3	2,0

Формула изобретения

1. Способ получения триэтанолamina с улучшенной цветностью, отличающийся тем, что к триэтаноламину добавляют фосфористую и/или гипофосфористую кислоту и основное соединение, выбранное из гидроксида щелочных металлов, гидроксида щелочно-земельных металлов и $[R^1R^2R^3(2\text{-гидроксиэтил)аммоний}]$ гидроксида, причем

R^1 , R^2 и R^3 независимо друг от друга означают алкил, имеющий от 1 до 30 атомов углерода, или гидроксиалкил, имеющий от 2 до 10 атомов углерода, и в случае применения гидроксида щелочных металлов в качестве основного соединения

молярное соотношение кислота (кислоты):гидроксид находится в области от 1:0,1 до 1:1, и в случае применения гидроксида щелочно-земельных металлов в качестве основного соединения молярное соотношение кислота (кислоты):гидроксид находится в области от 1:0,05 до 1:0,5.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что к триэтанолламину добавляют фосфористую и/или гипофосфористую кислоту и основное соединение перед и/или во время перегонки триэтанолламина.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что триэтанолламин обрабатывают
10 добавлением кислоты(кислот) и основного соединения в течение периода, по меньшей мере, 5 мин.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что триэтанолламин обрабатывают
15 добавлением кислоты (кислот) и основного соединения в течение периода в области от 10 мин до 50 ч.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработку триэтанолламина указанной
15 добавкой проводят при температуре в области от 40 до 250°C.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что к триэтанолламину добавляют от 0,01 до 2
20 мас.% (в расчете на чистый триэтанолламин) фосфористой и/или гипофосфористой кислоты.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что к триэтанолламину добавляют
фосфористую и/или гипофосфористую кислоту и
[R¹R²R³(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид в молярном соотношении кислота
25 (кислоты):гидроксид в области от 1:1 до 100:1.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что к триэтанолламину добавляют
фосфористую и/или гипофосфористую кислоту и
[R¹R²R³(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид в молярном соотношении кислота
30 (кислоты):гидроксид в области от 1,1:1 до 10:1.

9. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что при гидроксида аммония
речь идет о [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксида или
[(C₁₋₄-алкил)₃(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксида.

10. Способ по одному из пп.1-8, отличающийся тем, что при гидроксида аммония
35 речь идет о [триэтил (2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксида.

11. Триэтанолламин, содержащий от 0,01 до 2 мас.% (в расчете на чистый
триэтанолламин) фосфористой и/или гипофосфористой кислоты и
[R¹R²R³(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид, причем R¹, R² и R³ независимо друг от
40 друга означают алкил, имеющий от 1 до 30 атомов углерода, или гидроксиалкил,
имеющий от 2 до 10 атомов углерода, в молярном соотношении
кислота(кислоты):гидроксид в области от 1:1 до 100:1, для обеспечения стабильности
улучшенной цветности триэтанолламина при хранении и/или для повышения выхода
перегонки триэтанолламина.

45 12. Триэтанолламин по п.11, содержащий [тетраakis(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид.

13. Триэтанолламин п.11, содержащий
[(C₁₋₄-алкил)₃(2-гидроксиэтил)аммоний]гидроксид.

50 14. Триэтанолламин, содержащий от 0,01 до 2 мас.% (в расчете на чистый
триэтанолламин) фосфористой и/или гипофосфористой кислоты и гидроксид щелочных
металлов или гидроксид щелочно-земельных металлов, причем в случае применения
гидроксида щелочных металлов молярное соотношение кислота (кислоты):гидроксид

находится в области от 1:0,1 до 1:1, и в случае применения гидроксида щелочно-земельных металлов молярное соотношение кислота (кислоты):гидроксид находится в области от 1:0,05 до 1:0,5, для обеспечения стабильности улучшенной цветности триэтаноламина при хранении и/или для повышения выхода перегонки триэтаноламина.

15. Триэтаноламин по п.14, содержащий гидроксид натрия.

10

15

20

25

30

35

40

45

50