



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

258650
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 87/54

[22] Prihlášené 05 03 87
[21] [PV 1464-87.E]

[40] Zverejnené 12 11 87

[45] Vydané 15 03 89

(75)
Autor vynálezu

JAROŠ ALOIS ing. CSc., DOLEŽEL PAVEL ing., BRATISLAVA,
PAŠEK JOSEF doc. ing. DrSc., PRAHA, WENCHICH ŠTEFAN ing.,
BRATISLAVA, GABARIK MILAN RNDr., ŠKRADA DUŠAN ing., ŠALA

(54) Spôsob regenerácie metylalkoholu z odpadových vôd pri výrobe
4-amínodifenylamínu zo 4-nitrózodifenylamínu

1

2

Riešenie sa týka spôsobu regenerácie metylalkoholu z odpadových vôd pri výrobe 4-amínodifenylamínu zo 4-nitrózodifenylamínu v troch stupňoch, pričom v prvom stupni sa z odpadových vôd rektifikáciou získa metylalkohol s obsahom minimálne 10 % hmot. vody, v druhom stupni sa na destilát z prvého stupňa pôsobí kyslým katexom pracujúcim v H^+ cykle a metylalkohol z druhého stupňa sa v treťom stupni odvodňuje rektifikáciou s účinnosťou minimálne 10 teoretických etáží, pričom päťový produkt z tretieho stupňa sa vracia do nástreku do prvého regeneračného stupňa.

Vynález sa týka spôsobu regenerácie metylalkoholu z odpadových vôd pri výrobe 4-amínodifenylamínu zo 4-nitrózodifenylamínu. 4-amínodifenylamín je medziproduktom pri výrobe N-fenyl-N'-izopropyl-p-fenyléndiamínu, používaného ako antidegradant pre gumu.

4-amínodifenylamín sa v priemyselnej praxi pripravuje napr. katalytickou redukciou roztoku sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu za použitia kovového katalyzátora (CS 184 062). Reakčná zmes sa po odfiltrovaní katalyzátora rozdelí na vodnú a organickú vrstvu, z ktorej sa po oddestilovaní rozpúšťadla získa surový 4-amínodifenylamín. Vodná fáza hydrogenátu obsahuje anorganický podiel (NaOH, NaCl) v množstve do 16 % hmot., organické nečistoty v množstve do 1 % hmot. a ďalej 14 až 20 % hmot. metylalkoholu a malé množstvo (rádovo stotiny perc.) amoniaku, ktorý vzniká pri hydrogenácii hydrogenolýzou 4-amínodifenylamínu alebo inými rozkladnými reakciami. Metylalkohol sa z vodného roztoku regeneruje rektifikáciou a vzhľadom na priaznivé pomery v binárnej sústave metylalkohol — voda obvykle jednostupňovou.

Tento na prvý pohľad jednoduchý spôsob má však v tomto konkrétnom prípade niektoré nevýhody. Vzhľadom na ďalšie použitie regenerovaného metylalkoholu pri výrobe sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu (CS 183 060, 184 930) sú naň kladené prísne požiadavky z hľadiska obsahu vody (max. obsah 0,2 až 0,5 % hmot.) ako aj z hľadiska obsahu metylalkoholu vo varákovom zvyšku, ktorý sa ako odpadová voda odvádza na čistenie a jeho prítomnosť nad 0,5 % hmot. významne vplýva na znečistenie vôd.

Tieto požiadavky je síce možné realizovať v jednom stupni, v praxi sa však zistilo, že niektoré odchylky parametrov rektifikačného uzla (napr. zmena koncentrácie, resp. teploty nástreku ap.) majú za následok nedodržanie požadovaných kvalitatívnych parametrov regenerovaného metylalkoholu, čo si potom vyžaduje jeho ďalšie spracovanie alebo dôjde k prekročeniu povoleného obsahu metylalkoholu u varákového zvyšku, čo popri stratách metylalkoholu má za následok zvýšené znečistenie odpadových vôd.

Ďalšou nevýhodou jednostupňovej regenerácie metylalkoholu je to, že neumožňuje efektívnu separáciu amoniaku z neho. Amoniak, ktorý je obsiahnutý vo vodnej fáze hydrogenátu, prechádza pri rektifikácii kvantitatívne do metylalkoholu. Z regenerovaného metylalkoholu sa pripravuje roztok chlorovodíka, ktorý sa používa pri prešmyku N-nitrózodifenylamínu na 4-nitrózodifenylamín. Reakčná zmes z prešmyku, obsahujúca hydrochlorid 4-nitrózodifenylamínu, sa alkalizuje roztokom hydroxidu sodného a získaný vodno-metanolický roztok sodnej soli 4-nitrózodifenylamínu sa vedie k redukcii na 4-amínodifenylamín. Je zrejmé, že z tohoto cyklu sa amoniak neodstraňuje

a jeho koncentrácia v regenerovanom metylalkohole stále narastá a aj keď v hydrogenácii vzniká pomerne malé množstvo amoniaku, dosiahne jeho koncentrácia v metylalkohole hodnoty 0,1 až 0,2 % hmot. Pri príprave roztoku chlorovodíka v metylalkohole sa tvorí nerozpustný chlorid amónny, ktorý upcháva absorbéry, potrubné trasy a vadí pri čerpaní roztoku. Je teda nevyhnutné udržiavať koncentráciu amoniaku v metylalkohole na prípustnej medzi, čo sa dá robiť rektifikáciou. To je však zložitý a drahý postup, pri ktorom dochádza k stratám časti metylalkoholu.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob regenerácie metylalkoholu z odpadových vôd pri výrobe 4-amínodifenylamínu podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa v prvom regeneračnom stupni, tvorenou rektifikáciou s prevažne alebo výlučne ochudobňovacou funkciou, takmer kvantitatívne odstráni z vodnej fázy hydrogenátu metylalkohol. Amoniak, prítomný vo vodnej fáze hydrogenátu, prechádza tiež do hlavového produktu, ktorým je metylalkohol s obsahom 10 až 25 % hmot. vody a s obsahom 0,05 až 0,3 perc. hmot. amoniaku. V druhom stupni sa na hlavový produkt z prvého stupňa pôsobí kyslým katexom pracujúcim v H^+ cykle, čím sa zo zriedeného metylalkoholu s vysokou účinnosťou odstraňuje amoniak, viazaním sa na katex. Pre plnohodnotnú činnosť katexu je dôležité, aby obsah vody v zriedenom metylalkohole z 1. stupňa nepoklesol pod uvedenú hranicu, pretože v bezvodnom prostredí sa významne znižuje kapacita katexu a dochádza k uvoľňovaniu v katexe viazanej vody. Nie je možné získavať bezvodý metylalkohol jednostupňovou rektifikáciou, lebo k nevýhode zníženej kapacity katexu tu ďalej pristupuje znehodnocovanie bezvodého metylalkoholu vodou uvoľňovanou z katexu, pretože regenerovaný napučaný katex obsahuje cca 50 % hmot. vody.

Zriedený metylalkohol z 2. stupňa, zbavený amoniaku, sa nástrekuje do 3. stupňa, ktorý je tvorený rektifikáciou s prevažne obohacovacou činnosťou a hlavový produkt má zaručený max. obsah vody 0,2 % hmot. Relatívne malé množstvo päťového produktu z 3. regeneračného stupňa, obsahujúceho 25 až 40 % hmot. metylalkoholu, sa recykluje a pridáva do nástreku do 1. regeneračného stupňa.

Takýto spôsob regenerácie zabezpečuje v porovnaní s jednostupňovým procesom veľmi ľahkú a stabilnú reguláciu vysokej čistoty výstupných prúdov — regenerovaného metylalkoholu a odpadových vôd. Je to dosiahnuté tým, že v každom rektifikačnom stupni sa vyžaduje vysoká čistota iba jedného prúdu (päťový produkt v prvom stupni a hlavový produkt v treťom regeneračnom stupni), zatiaľ čo koncentrácia druhého prúdu (hlavový produkt v 1. stupni a päť-

tový produkt v 3. regeneračnom stupni) sa môže pohybovať v pomerne širokom rozmedzí bez negatívneho vplyvu na regenerovaný metylalkohol a odpadové vody. Napriek regulačným poruchám v rektifikačných regeneračných stupňoch nedochádza potom k znehodnoteniu kľúčových výstupných prúdov a k nevyhnutnosti ich ďalšieho spracovania (regenerovaný metylalkohol) alebo k zvýšenému úniku metylalkoholu do odpadových vôd s negatívnym dopadom na ekonomiku a ekológiu.

Po vyčerpaní kapacity katexu v druhom regeneračnom stupni (čo je možné identifikovať napr. hodnotou pH) sa katex regeneruje pôsobením zriedenej minerálnej kyseliny, ktorú je možné po regenerácii katexu použiť na neutralizáciu alkalického päťového produktu z 1. regeneračného stupňa. Tento spôsob separácie amoniaku zo zriedeného metylalkoholu pracuje s vysokou účinnosťou a prakticky bez strát metylalkoholu, pretože všetky vody s obsahom metylalkoholu (napr. z premývania katexu pred regeneráciou) sa môžu recyklovať do prvého regeneračného stupňa.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1 (porovnávací)

Vodná fáza hydrogenátu z výroby 4-amínodifenylamínu s obsahom 17,4 % hmot. metylalkoholu bola nastrekovaná ($6,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) do kontinuálnej kolóny so 45. sitovými etážami. Predohriaty nástrek ($t = 95^\circ\text{C}$) bol nastrekovaný na 13. etáž od spodu kolóny. Obsah vody v destiláte sa pohyboval v rozsahu 0,30 až 0,55 % hmot., obsah metylalkoholu vo varákovom zvyšku kolísal od 0,4 do 1,5 % hmot. v závislosti od ustálenosti režimu kolóny. Dlhodobý priemer obsahu metylalkoholu vo varákovom zvyšku bol 0,92 % hmot.

Destilát ďalej obsahoval 0,2 až 0,3 % hmot. amoniaku, ktorý sa odstraňoval rektifikáciou na vsádkovej kolóne v pracovnom režime s vysokým refluxným pomerom. Odstránenie amoniaku z metanolu nebolo úplné, zvyškový obsah amoniaku v regenerovanom metylalkohole bol na úrovni 0,05 až 0,1 % hmot. Straty metylalkoholu (destilát . . .) sa pohybovali na úrovni 5 % z nasadeného množstva.

Príklad 2

Vodná fáza hydrogenátu z výroby 4-amínodifenylamínu s obsahom 17,6 % hmot. metylalkoholu bola nastrekovaná ($1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) do kontinuálnej náplňovej kolóny s výškou 10 m. Predohriaty nástrek bol privádzaný vo výške 7,0 m od spodu kolóny. Päťový produkt kolóny (odpadové vody) obsahoval 0,1 až 0,3 % hmot. metylalkoholu, s dlhodobým priemerom 0,25 % hmotnostných. Destilát obsahoval 75 až 80 % hmot. metylalkoholu a 0,1 až 0,2 % hmot. amoniaku a bol zachytávaný do zásobníka. Tento destilát bol nastrekovaný do kolóny naplnenej katexom v H^+ cykle lineárnou rýchlosťou cca $10 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$. Výstupný metylalkohol obsahoval menej ako 0,01 % hmot. amoniaku a bol zachytávaný do predlohy. Priemerná kapacita katexu zistená z jeho viacerých pracovných cyklov bola 1,2 molu $\text{NH}_3 \cdot \text{l}^{-1}$ katexu.

Metylalkohol s obsahom vody 20 až 25 % hmot. zbavený amoniaku bol nastrekovaný ($350 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) do náplňovej kolóny s výškou 10 m. Predohriaty nástrek bol privádzaný vo výške 3 m od spodu kolóny. Destilát (regenerovaný metylalkohol) obsahoval 0,1 až 0,2 % hmot. vody, varákový zvyšok obsahoval 20 až 30 % hmot. metylalkoholu a bol privádzaný do zásobníka pred 1. regeneračným stupňom.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob regenerácie metylalkoholu z odpadových vôd pri výrobe 4-amínodifenylamínu zo 4-nitrózodifenylamínu vyznačujúci sa tým, že regenerácia sa uskutočňuje v troch stupňoch, pričom v prvom stupni sa z odpadových vôd rektifikáciou získa metylalkohol s obsahom minimálne 10 % hmot. vody, v druhom stupni sa na destilát z pr-

vého stupňa pôsobí kyslým katexom pracujúcim v H^+ cykle a metylalkohol z druhého stupňa sa v treťom stupni odvodňuje rektifikáciou s účinnosťou minimálne 10 teoretických etáží, pričom päťový produkt z tretieho stupňa sa vracia do nástreku do prvého regeneračného stupňa.