



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

207086
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 120/08

(22) Přihlášeno 29 11 79
(21) (PV 8217-79)

(40) Zveřejněno 15 09 80

(45) Vydáno 15 10 83

(75)
Autor vynálezu

KORANIS JORGOS ing., FOREJT RUDOLF a KALINA MIROSLAV ing.
CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob výroby nitrilů karboxylových alifatických kyselin a zařízení k jeho provádění

Vynález se týká způsobu výroby nitrilů karboxylových alifatických kyselin s C_8 až C_{22} reakcí příslušných kyselin s amoniakem na dehydratačním katalyzátoru. Předmětem vynálezu je rovněž zařízení k provádění tohoto způsobu.

Nitrily karboxylových alifatických kyselin slouží v průmyslovém měřítku, zejména jako polotovary pro výrobu mastných aminů, které se používají jako inhibitory koroze, k výrobě flotačních činidel, povrchově aktivních látek, v chemii syntetických pryskyřic atd. Surovinou k jejich výrobě jsou příslušné alifatické kyseliny nebo jejich směsi, získané štěpením tuků a olejů nebo synteticky. Postup výroby nitrilů spočívá v odpaření alifatických kyselin, zahřátých na teplotu asi 240 až 300 °C, v proudě amoniaku. Směs par se vede přes dehydratační katalyzátor při teplotě 300 až 450 °C, nechá se zkondenzovat a reakční produkt se oddělí od reakční vody. Přebytný amoniak se vede zpět do odparky. Vlastní reakce probíhá přes nestálou amonnou sůl alifatické kyseliny a amid k nitrilu a je značně endotermní (standardní reakční teplo při 298 K je zhruba 500 kJ · mol⁻¹). Proto se všeobecně provádí v trubkových reaktorech, kde lze docílit dobré výměny tepla. Trubkové reaktory však mají některé nevýhody jako nákladnou konstrukci, obtížný

způsob elektrického ohřevu včetně izolace, nižší životnost katalyzátoru v důsledku nestejnoměrného rozdělení par do jednotlivých trubek a pracné odstraňování vypotřebovaného katalyzátoru z úzkých trubek.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby nitrilů karboxylových alifatických kyselin podle tohoto vynálezu odpařením karboxylové alifatické kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku v molekule nebo směsi těchto kyselin do proudě amoniaku v molárním poměru k amoniaku 1 : 5 až 30 a reakcí složek vzniklé plynné reakční směsi na aluminovém katalyzátoru. Tento způsob spočívá v tom, že se reakce provádí ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se plynná reakční směs vede při teplotě 240 až 320 °C vrstvou silikátového materiálu s obsahem kyslíčnicku křemičitého SiO_2 nad 60 % hmot. a v druhém stupni při teplotě 280 až 430 °C vrstvou aluminového katalyzátoru, při nástřiku příslušné kyseliny nebo směsi kyselin do reakčního systému 0,2 až 0,5 kg · h⁻¹, vztaženo na 1 kg aluminového katalyzátoru. Podstata zařízení podle vynálezu k provádění právě uvedeného způsobu spočívá v tom, že sestává z nádoby, opatřené elektrickým odporovým topením, v níž je umístěno síto pro uložení vrstvy silikátového materiálu, přičemž objem prostoru nad sítím je roven 25 až 50 % objemu nádoby.

nádobou opatřenou sítím pro uložení vrstvy aluminového katalyzátoru a elektrickým odporovým topením.

S výhodou je poměr průměru válcové nádoby k její výšce 1:10 až 30 a objem první nádoby 0,3 až 0,6 m³. Ve spodní části této nádoby dochází k odpařování alifatických kyselin a k jejich mísení s amoniakem, v prostoru nad sítím pak k prvnímu stupni reakce mezi složkami plynné směsi. Při uvedených teplotách se v tomto stupni dosáhne na silikátovém materiálu snadno konverze nad 60 % hmot. Druhý stupeň reakce se provádí ve válcové nádobě, naplněné aluminou v teplotním rozmezí 280 až 430 °C, s výhodou nad 300 °C. V tomto teplotním rozmezí při uvedené rychlosti nástřiku se dosáhne prakticky teoretické konverze mastných kyselin na příslušné nitrily. Rozdíl mezi teplotami v ose a při stěně válcové nádoby je při nástřiku mastných kyselin 0,3 kg · h⁻¹ na 1 kg aluminu asi jen 30 °C, což pro průběh dehydratační reakce, která probíhá v širokém teplotním rozmezí s vysokou konverzí a prakticky bez vedlejších zplodin, je plně vyhovující.

Dehydratační reakci alifatické kyseliny na nitril v prostředí amoniaku urychlují nejen typické kyselé dehydratační katalyzátory jako je alumina, ale i běžné materiály jako keramika, porcelán a sklo obsahující silikátové nebo aluminosilikátové složky. Osvědčily se Raschigovy kroužky z porézního keramického materiálu, které při teplotách do 300 °C mají velmi dlouhou životnost. V prvním stupni je ovšem možno užít i aluminový katalyzátor.

Dvoustupňový proces podle vynálezu a příslušné zařízení vede většinou ke zvýšení životnosti aluminového katalyzátoru oproti jednostupňovému procesu v trubkovém reaktoru, jeho výměna je jednodušší a rychlejší. Zařízení podle vynálezu je podstatně levnější než kombinace odpařovačku a trubkového reaktoru. Výkon zařízení podle vynálezu vztažený na jednotku hmotnosti aluminového katalyzátoru je několikanásobně větší než výkon trubkového reaktoru.

Příklad zařízení podle vynálezu je znázorněn na přiloženém výkresu, kde nádoba 1, opatřená nerezovým sítím 2, plovákovým měřičem 3 hladiny a elektrickým odporovým topením 4 tvoří současně odpařovač a první reakční stupeň a je spojena potrubím 5 se spodkem válcové nádoby 6, opatřené nerezovým sítím 7 a elektrickým odporovým topením 8, která tvoří druhý reakční stupeň. Nástřik alifatických kyselin a přívod amoniaku je veden do nádoby 1 spodem. Reakční produkt se odvádí z hlavy válcové nádoby 6 do kondenzátoru (není zakreslen). Plášť obou nádob jsou nerezové, nádoby jsou opatřeny tepelnou izolací. V následujících příkladech provedení způsobu podle vynálezu bylo použito popsáného zařízení, přičemž objem nádoby 1, pro kterou se dále užívá název odpařovač, činí 0,45 m³, z toho 0,15 m³ je vyplněno silikátovými Raschigovými kroužky,

průměr válcové nádoby 6, pro kterou se dále užívá název reaktor, činí 0,25 m a jeho výška 5 m.

Příklad 1

Roztavená technická kyselina stearová (obsahuje 3,6 % hmot. kyseliny laurové, 2,8 % kyseliny myristové, 25,9 % kyseliny palmiové, 47,6 % kyseliny stearové, 19,3 % hmot. kyseliny olejové a 0,8 % hmot. ostatních kyselin, číslo kyselosti 200 mg KOH/1 g vzorku) se dává do odpařovačku v množství 60 kg/h při teplotě odpařovačku 280 °C, cirkulaci amoniaku 60 m³/h (za normálních podmínek) a při tlaku 180 KPa. Páry kyselin, amidů, nitrilů (směs organických látek obsahuje 70 % hmot. nitrilů, 20 % hmot. amidů, 10 % hmot. kyselin) a reakční vody se v proudě amoniaku vedou do reaktoru naplněného 180 kg tablet (Ø 8 × 8 mm) aluminu jako katalyzátoru. Teplota reaktoru se zvyšuje od dna k hlavě, ve vzdálenosti 1,5 m od hlavy má 370 °C kraj katalyzátoru a 325 °C střed katalyzátoru. Páry nitrilů a reakční vody se za reaktorem ochladí a z kondenzují ve vzdušném a vodním chladiči. Reakční voda se odpouští do kanálu a přebytečný amoniak se pomocí dmychadla a po přehřátí opět vede do cirkulačního systému. Získaný nitril má číslo kyselosti 0,1, což odpovídá konverzi alifatických kyselin 99,95 % hmot.

Příklad 2

Roztavená kyselina laurová, získaná destilací kyselin kokosového oleje (číslo kyselosti = 270) se dává do odpařovačku v množství 50 kg/h při teplotě odpařovačku 265 °C a cirkulaci amoniaku 55 m³/h (za normálních podmínek). Páry kyselin, vzniklého amidu a nitrilu se v proudě amoniaku vedou do reaktoru. Další postup je stejný jako v př. 1. Teplota katalyzátoru v reaktoru je ve vzdálenosti 1,5 m od hlavy 360 °C (kraj) a 330 °C ve středu. Získaný nitril má č. kyselosti 0,2, což odpovídá konverzi kyseliny 99,92 %.

Uvedený vynález je možno využít ve výroбах vyšších aminů, např. dodecyl a okta-decylaminu z příslušných mastných kyselin. Způsob vedení reakce a zařízení je dále vhodné pro jiné reakce, které jsou v reaktoru pouze dokončovány, nebo pro katalytické reakce s malým tepelným zabarvením.

Příklad 3

Alifatické kyseliny kokosového oleje o hmotnostním složení C₈ 3,5 %, C₁₀ 4,5 %, C₁₂ 57,5 %, C₁₄ 18,5 %, C₁₆ 7,0 %, C₁₈ 9,5 % (číslo kyselosti 260; střední mol. hmotnost 215) se dávají do odpařovačku v množství 40 kg/h (nástřik 0,22 h⁻¹, vztaženo na aluminový katalyzátor) při teplotě odpařovačku 250 °C a cirkulaci amoniaku 100 m³/h za normálních podmínek (molární poměr kyselin k amoniaku je 1:24). Další postup je stejný jako v příkladě 1. Teplota katalyzátoru v reaktoru je ve vzdálenosti 1,5 m od hlavy 340 °C kraj a 300 °C střed. Získaný nitril

by, a nádoba je spojená potrubím s válcovou má číslo kyselosti 0,15, což odpovídá konverzi kyselin 99,96 % hmot.

Příklad 4

Roztavená kyselina palmitová se dávákuje do odpařováku v množství 80 kg/h (nástrih 0,44 h⁻¹, vztaženo na aluminový katalyzátor) při teplotě odpařováku 300 °C a cirkulaci

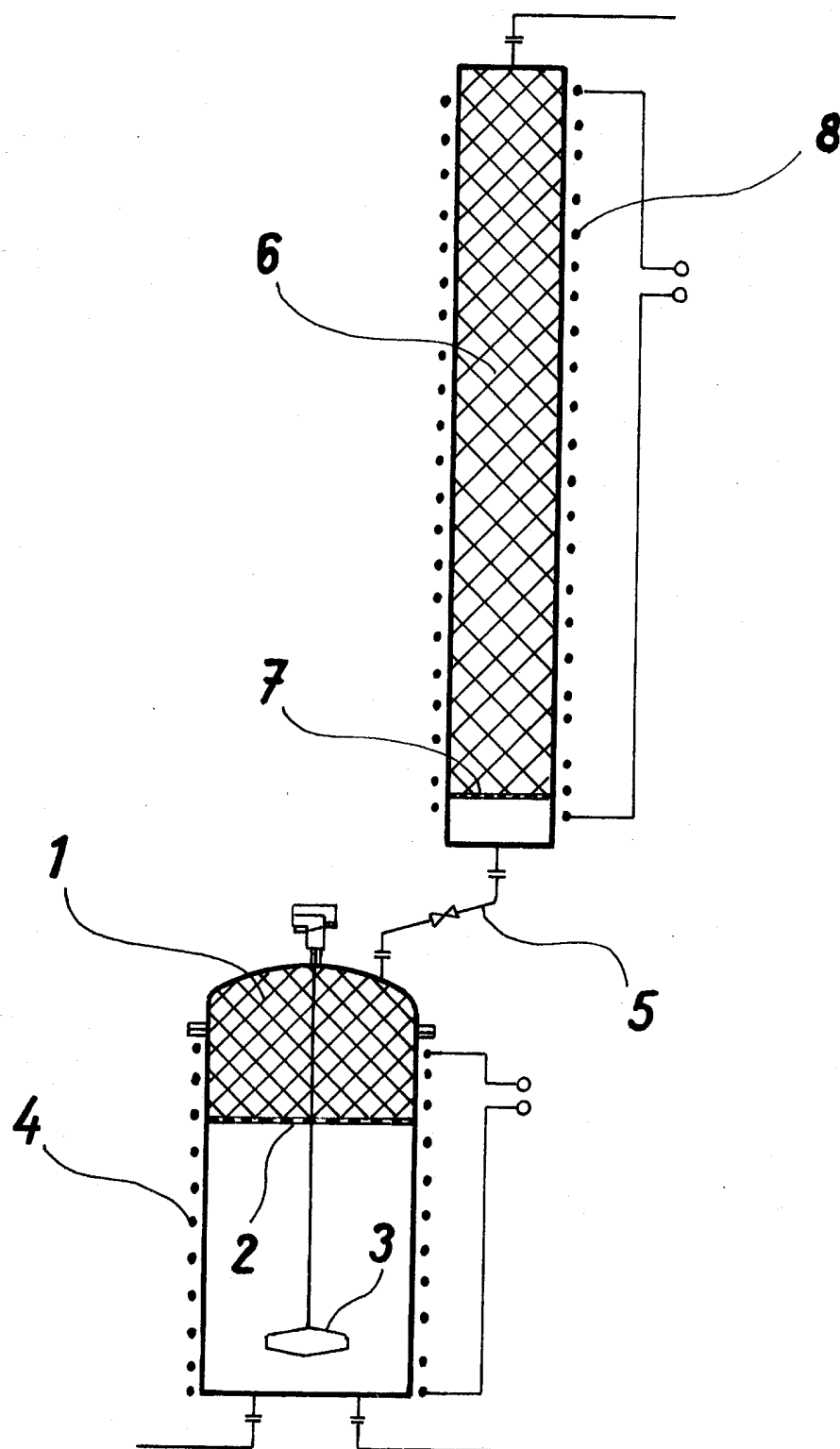
amoniaku 90 m³/h za normálních podmínek (molární poměr kyseliny k amoniaku je 1:13). Další postup je stejný jako v příkladu 1. Teplota katalyzátoru v reaktoru je ve vzdálenosti 1,5 m od hlavy 400 °C kraj a 350 °C střed. Získaný nitril má číslo kyselosti 0,2, což odpovídá konverzi alifatických kyselin 99,91 % hmot.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby nitrilů karboxylových alifatických kyselin odpařením karboxylové alifatické kyseliny s 8 až 22 atomy uhlíku v molekule nebo směsi těchto kyselin do proudu amoniaku v molárním poměru k amoniaku 1:5 až 30 a reakcí složek vzniklé plynné reakční směsi na aluminovém katalyzátoru, vyznačený tím, že se reakce provádí ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se plynná reakční směs vede při teplotě 240 až 320 °C vrstvou silikátového materiálu s obsahem kyslíčniku křemičitého nad 60 % hmot. a v druhém stupni se plynná reakční směs vede při teplotě 280 až 430 °C vrstvou aluminového katalyzátoru, při nástriku příslušné kyseliny nebo směsi kyselin do reakčního systému 0,2 až 0,5 kg. h⁻¹, vztaženo na 1 kg aluminového katalyzátoru.

2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, vyznačené tím, že sestává z nádoby (1), opatřené elektrickým odporovým topením (4), v níž je umístěno síto (2) pro uložení vrstvy silikátového materiálu, přičemž objem prostoru nad sítím (2) je roven 25 až 50 % objemu nádoby (1), a nádoba (1) je spojená potrubím (5), s válcovou nádobou (6) opatřenou sítím (7) pro uložení vrstvy aluminového katalyzátoru a elektrickým odporovým topením (8).

1 výkres



Obr. 1