



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

218217
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/54

(22) Přihlášeno 29 12 79
(21) (PV 9594-79)

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 02 85

(75)
Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA, ŘEŽÁBEK ANTONÍN RNDr.,
MAŠEK JÁN ing., BRATISLAVA, MAREK TIBOR ing., ŠALA

(54) Způsob výměny tepla při kontinuální výrobě difenylaminu z anilinu
v kapalně fázi

1

Vynález se týká způsobu výměny tepla při kontinuální výrobě difenylaminu z anilinu v kapalně fázi.

Difenylamin je surovinou pro výrobu stabilizátorů pryže, bezdýmých prachů aj.

Kondenzace anilinu na difenylamin v kapalně fázi katalyzovaná různými kyselými katalyzátory, z nichž jsou výhodné zejména sloučeniny fluoridu boritého, například oxyfluoroboritanů (čs. autor. osv. č. 173 389), probíhá s dostatečnou rychlostí až při teplotě nad 300 °C. V průmyslové praxi se tato reakce uskutečňuje obvykle při teplotě 320 až 360 °C. Při kondenzaci lze sice dosáhnout až 50% konverze anilinu, protože však reakční rychlost klesá progresivně se stoupající konverzí, pracuje se obvykle s konverzí jen 15 až 30 % hmot. Z ochlazené reakční směsi se separuje nezreagovaný anilin destilací a vrací se do procesu. Při výrobě difenylaminu se tedy zahřívá velké množství anilinu na vysokou teplotu a značné množství tepla se též spotřebuje na oddestilování nezreagovaného anilinu z reakční směsi.

Při kondenzaci anilinu na difenylamin se tvoří amoniak, jehož přítomnost snižuje rychlost reakce, a proto se z reakčního prostoru odpouští. Při reakční teplotě 320 až 360 °C má anilin tenzi par 1,2 až 3,0 MPa, a protože se v autoklávu udržuje jen o málo vyšší tlak

2

než je tenze par anilinu, odchází spolu s amoniakem několikanásobné množství par anilinu, které kondenzují ve zpětném chladiči a stékají nazpět do reaktoru — autoklávu. Na odpaření tohoto anilinu se též musí dodat do reaktoru značné množství tepla. Kromě toho se zpětný chladič zanáší často těkavým katalyzátorem.

Výroba difenylaminu se tedy vyznačuje velkou spotřebou tepla, a protože se teplo obvykle dodává elektrickým topením nebo pomocí organických přenašečů, zvyšuje tato okolnost značně výrobní náklady. Využití tepla je tedy jedním z hlavních problémů ekonomiky výroby difenylaminu.

Často se syntéza difenylaminu provádí diskontinuálně v autoklávech s míchadlem, v nichž se anilin po několik hodin zahřívá na reakční teplotu za současného odpouštění amoniaku. Reakční směs se obvykle ochladí pomalou expanzí přes zpětný chladič na normální teplotu varu, tj. cca 185 °C a vypustí se z autoklávu k dalšímu zpracování rektifikací. Obdobným způsobem se pracuje v kontinuálním uspořádání, kterému se u větších jednotek dává přednost. Někdy se expanzí odpařený anilin nevrací do reakční směsi a přidává se k čerstvému anilinu nasazovanému do procesu. Anilin odpařený expanzí reakční směsi však obsahuje 3 až 6 %

hmot. difenylaminu a tímto způsobem se až 20 % hmot. vytvořeného difenylaminu vrací neúčinně do reaktoru.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výměny tepla při kontinuální výrobě difenylaminu z anilinu v kapalně fázi a za přítomnosti kyselých katalyzátorů podle vynálezu, jehož podstatou je, že se reakční směs, tvořená difenylaminem, anilinem a katalyzátorem o teplotě 270 až 360 °C a tlaku 1,5 až 3,0 MPa podrobí adiabatické expanzi až na tlak 0,1 až 0,2 MPa, načež se odpařený anilin s difenylaminem oddělí v koloně s účinností 2 až 4 teoretických pater s refluxním poměrem 0,1 až 0,5, přičemž anilin nastříkovaný do reaktoru se přehřívá kondenzačním teplem par anilinu, odcházejících z hlavy kolony, dále se přehřívá na teplotu 250 až 300 °C a nastříkuje do reaktoru. Využití tepla se dále zvýší tím, že se přehřívá anilin nastříkovaný do reaktoru vede přes směšovací chladič, do nějž se zavádí páry anilinu, odcházející z reaktoru spolu s amoniakem. Reakční směs, odcházející z reaktoru za teploty 310 až 360 °C je účelně ochladit před expanzí výměnou tepla s anilinem nastříkovaným do reaktoru, a to na teplotu 270 až 300 °C.

Podstata vynálezu nejlépe vyplyne z dalšího popisu a z přiloženého obrázku.

Reakční směs vytékající z autoklávu **1** s teplotou 300 až 360 °C a s tlakem 1 až 4 MPa se nejprve ochladí ve výměníku tepla **2** anilinem, již předtím přehřátém ve výměníku **5**. Reakční směs se ve výměníku **2** ochladí na 270 až 300 °C a pak expanduje na tlak 0,1 až 0,2 MPa do předlohy **3**, přičemž se odpaří značná část anilinu a část difenylaminu. Páry se vedou do rektifikační kolony **4** s účinností min. 2 teoretická patra, odkud odcházejí do výměníku **5**, kde předávají teplo anilinu nastříkovanému do reaktoru. Malý zbytek par kondenzuje v pojistném vodním chladiči. Část kondenzovaného anilinu, 10 až 30 proc. hmot. se vrací jako reflux do kolony **4**, většina anilinu s obsahem pod 0,5 % hmot. difenylaminu odchází do zásobníku anilinu, odkud se znovu použije v syntéze. Reakční směs z předlohy **3** obsahující značně zahuštěný difenylamin v množství 40 až 80 % hmot., se zpracuje obvyklým způsobem. Nejčastěji se nejprve izoluje katalyzátor a neutrální směs se zpracuje rektifikací.

Z autoklávu **1** odcházející amoniak s vysokým obsahem anilinových par se v koloně **6** propírá anilinem přehřátým ve výměnících **5**, **2** a v přehříváči **7**. Do přehříváče **7** a do reaktoru se přivádí teplo, nejlépe pomocí organického přenašeče. V koloně **6**, která funguje jako směšovací chladič se páry ochladí na 250 až 300 °C, přičemž většina anilinu zkondenzuje a současně se z par odstraní obvykle těkavý katalyzátor.

Výsledkem takového uspořádání je, že se anilin vstupující do reakce zahřeje na reakční teplotu se spotřebou velmi malého množství tepla a přitom reakční produkt z před-

lohy **3** je vysoce koncentrovaný difenylamin i při malém stupni konverze v reaktoru.

Chlazení reakční směsi před expanzí ve výměníku **2** má několik výhod. Tepelný obsah reakční směsi je tak velký, že při expanzi na atmosférický tlak se odpaří všechen anilin, který přejímá kondenzační teplo ve výměníku **5**, není schopen všechno teplo pojmout, protože se může parami anilinu zahřát maximálně na 180 °C. Naopak v protiproudém výměníku **2** se může anilin, který je pod tlakem jaký panuje v reaktoru, zahřát reakční směsí na značně vyšší teplotu. Zařazením výměníku **2** se tedy zlepší využití tepla. Další výhoda spočívá v tom, že při expanzi již částečně ochlazené reakční směsi se tolik nezahustí katalyzátor, který jinak může z koncentrovaného roztoku vykristalizovat ve formě komplexu s amoniakem nebo aminy a tyto tuhé látky pak mohou ucpat zařízení. Stupeň ochlazení reakční směsi ve výměníku **2** se volí podle druhu a koncentrace katalyzátoru a podle reakční teploty a může se event. i vypustit. Hloubka ochlazení se reguluje podílem anilinu, který se připouští do chladicího prostoru výměníku **2**, ostatní anilin je veden obtokem přímo do přehříváče **7**.

Rektifikační čištění par anilinu a difenylaminu z expanze reakční směsi odstraňuje z anilinu difenylamin, který by se jinak vracel do reaktoru, čímž by se snížila produkce difenylaminu až o 20 %. Normální rektifikace zkondenzovaného anilinu by spotřebovala mnoho tepla. V koloně **4** se současně z par anilinu odstraní těkavý katalyzátor.

Vynálezem navržené chlazení par odcházejících z reaktoru sprchováním přehřátým anilinem má před obvyklým používaným zpětným chladičem několik výhod. Především se využije tepla kondenzace anilinu k přehřátí nastříkovaného anilinu. Směšovací chladič **6**, nejlépe válec s náplní porcelánových nebo kovových kroužků, nebo válec vyplněný patry různých typů, je levnější než trubkový kondenzátor. Trubkový kondenzátor se může zanášet tuhými komplexy katalyzátoru, při uspořádání podle vynálezu se katalyzátor rozpustí ve velkém množství stékajícího anilinu a vrátí se do reaktoru. Zanášení trubkového kondenzátoru snižuje prostup tepla, a proto musí být výměnná plocha značně předimenzována. Při řešení podle vynálezu se usazeným katalyzátorem výměna tepla neovlivní. Obvykle není třeba pouštět do směšovacího chladiče všechen nastříkovaný anilin, spodní hranice je 30 % hmot. z celkem nastříkovaného anilinu. Splachováním unikajícího katalyzátoru nazpět do reaktoru se poněkud zvyšuje výkon reaktoru.

Výměna tepla mezi parami látek a kapalinami je obecně známá, například v oblasti rektifikace, stejně jako princip směšovacího kondenzátoru. Pro výrobu difenylaminu je však rozhodující posloupnost výměny tepla a hloubka výměny tepla v jednotlivých stupních vymezená vlastnostmi směsí látek, dále

je charakteristická kombinace výměny tepla s rektifikací, která kromě efektu úspory tepla odstraňuje i specifické obtíže výroby di-

fenylaminu, to je zanášení zařízení katalyzátoru a zvyšuje výkon zařízení.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výměny tepla při kontinuální výrobě difenylaminu z anilinu v kapalně fázi a za přítomnosti kyselých katalyzátorů, vyznačující se tím, že se reakční směs, tvořená difenylaminem, anilinem a katalyzátorem o teplotě 270 až 360 °C a tlaku 1,5 až 3,0 MPa, podrobí adiabatické expanzi až na tlak 0,1 až 0,2 MPa, načež se odpařený anilin s difenylaminem dělí v koloně s účinností 2 až 4 teoretických pater o refluxním poměru 0,1 až 0,5, přičemž anilin nastříkovaný do reaktoru se předehřívá kondenzačním teplem par anilinu, odcházejících z hlavy

kolony, dále se předehřívá na teplotu 250 až 300 °C a nastříkuje se do reaktoru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se předehřátý anilin, nastříkovaný do reaktoru, zahřívá protiproudým směřováním s parami anilinu, odcházejícími z reaktoru spolu s amoniakem.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se reakční směs, odcházející z reaktoru za teploty 310 až 360 °C před expanzí ochlazuje na teplotu 270 až 300 °C výměnou tepla s anilinem, nastříkovaným do reaktoru.

1 list výkresů

