ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 854

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[4]
C 07 C 121/43

(21) PV 9170.85
(22) Přihlášeno 12 12 85

(40) Zveřejněno 12 09 89
(45) Vydáno 31 08 90

(75)
Autor vynálezu

GLOSSER ZDENĚK, PARDUBICE
NÝVLT VLADIMÍR, ing., CSc., PARDUBICE
HOJER JINDŘICH, ing., CSc., PARDUBICE

(54) Způsob přípravy bis-(2-kyanoetyl)-aminu

(57) Způsob přípravy bis-(2-kyanoetyl)-aminu reakcí akrylonitrilu se čpavkem za přítomnosti vody tak, že čpavek se uvádí do reakčního systému do intenzivně míchaného reaktoru v plynné nebo kapalné formě a množství vody tvoří 15,1 až 25 % hmot. předloženého akrylonitrilu.

CS 268854 B1

Vynález se týká způsobu přípravy bis-(2-kyanoetyl)-aminu (3,3´-iminodipropionitril, dále jen BIS). BIS se používá pro přípravu dipropylentriaminu, který slouží převážně jako tužidlo epoxidových pryskyřic.

Bis vzniká kyanoetylací amoniaku. Získává se buď jako vedlejší produkt při výrobě 3-aminopropionitrilu (dále APN), nebo se reakční podmínky vedou ke vzniku BIS jako hlavního produktu. Ve většině procesů probíhá reakce dávkování akrylonitrilu do 20 až 30% vodného roztoku amoniaku při teplotě 20 až 40 °C. Použije-li se menší množství vody /např. 5 až 15 % hmot./, pak v důsledku omezené rozpustnosti vody v akrylonitrilu /3,1 % hmot. při 20 °C/ se stává systém dvoufázový a je třeba udržovat obě fáze ve styku. Např. podle DAS č. 25 47 977 lze k tomu použít bublaný reaktor, do kterého se přivádějí kapalné a plynné reakční komponenty v protiproudu. Takovým uspořádáním lze zkrátit reakční dobu ze 24 hodin na 10 hodin, na druhé straně má však takové uspořádání určité nedostatky, protože část reakčních komponent odchází odvodem nezreagovaných plynů a odcházející množství může být určováno pomocí plynových hodin.
Obrácený způsob dávkování, tj. vodného roztoku amoniaku do akrylonitrilu, nemá podstatný vliv na složení produktu. Tvorba BIS je podporována vyšší teplotou. Koncentrace čpavkové vody a reakční doba má malý vliv na složení produktu. Podstatný vliv však má poměr akrylonitrilu a NH_3. Pro dobré výtěžky BIS je vhodný molový poměr akrylonitrilu : NH_3 v rozmezí 1,8 až 2,1 konverze akrylonitrilu na BIS bývá 87 až 96 %. Větší molový poměr posunuje rovnováhu ve prospěch APN. Z ostatních vedlejších produktů dosahuje někdy významnější koncentrace tris-(2-kyanoetyl)-amin (3,3´,3´´- nitrilotripropionitril). Všechny hodnoty uváděné v procentech nebo dílech jsou hmotnostní.

Dobrých výsledků lze dosáhnout tím, že se předloží 1,06 molu NH_3 ve formě 24 až 26% čpavkové vody a k ní se za chlazení přidávají 2 moly akrylonitrilu tak, aby se teplota reakční směsi pohybovala v rozmezí 30 až 35 °C. Získá se reakční směs o složení: 0,5 až 1,5 % NH_3, 29 až 32 % H_2O, 0,1 až 2 % akrylonitrilu, 0,5 až 3 % APN, 60 až 65 % BIS a 1 až 4 % 3,3´,3´´-nitrilotripropionitril. Pro další použití je třeba oddestilovat většinu předních podílů vroucích v pořadí NH_3, AKN, H_2O, APN, čímž se získá surový BIS. Pro výrazné snížení obsahu vody a APN bez značného tepelného namáhání produktu je třeba konec destilace provozovat vakuově. Největší nárok na dodávku tepla má destilace vody. Tento postup je doložen srovnávacím příkladem 1, ve kterém předložené množství vody tvoří 51 % použitého množství akrylonitrilu.

Nyní bylo zjištěno, že způsob přípravy bis-/2-kyanoetyl/-aminu reakcí akrylonitrilu se čpavkem za přítomnosti vody lze uskutečnit tak, že čpavek se přivádí do reakčního systému v plynné nebo kapalné formě za účinného míchání, čímž se zkrátí reakční doba až na 5 hodin bez patrného zhoršení docílených výsledků. Kvalita produktu se prakticky nemění. Všechny reakční komponenty prakticky kvantitativně zreagují, takže z reaktoru neodchází žádný odplyn. Významně se však snižuje spotřeba tepla při oddestilování vody. Do násady lze užít buď čistou vodu, nebo menší množství čpavkové vody o koncentraci 25 % nebo i nižší. Celé množství NH_3 nebo jeho větší část se dodá ve formě plynného NH_3. Vhodným aparaturním uspořádáním lze do reaktoru uvádět i kapalný NH_3 a jeho výparným teplem odnímat reakční teplo.

Použije-li se voda, je možné celé její množství přidat najednou, zajistit dobré míchání dvoufázové násady a ke dnu reaktoru přivádět NH_3. Při uvádění plynného čpavku stačí vést ke dnu reaktoru trubku s distributorem bublin. Při uvádění kapalného nebo částečně zplyněného čpavku je vhodné upravit uváděcí trubku do tvaru hadu.

Výhodné je využít k násadě vodu z destilace reakční směsi. V ní je zachycen jak nezreagovaný čpavek, tak i akrylonitril a APN, které se tím vracejí do procesu. Rovněž lze užít čpavkovou vodu vzniklou absorpcí odpadního NH_3 z přípravy dipropylentriaminu.

Níže uvedené příklady ilustrují provedení reakce podle vynálezu.

Příklad 1
(srovnávací)

Do reaktoru se předloží 72 dílů čpavkové vody obsahující 18 dílů NH_3 a 54 dílů vody. Za míchání se během 3 hodin přidá 106 dílů akrylonitrilu. Teplota reakční směsi se udržuje na 30 až 32 °C. Po skončeném dávkování se zvýší teplota na 40 °C a směs se ještě 2 hodiny míchá.

Vzniklý produkt se podrobí destilaci. Atmosférickou destilací se oddělí NH_3, akrylonitril a většina vody, vakuovou destilací pak další podíl vody a část APN. Získá se 58,3 dílů destilátu o složení 1,6 % NH_3, 91,4 % H_2O, 3,5 % akrylonitrilu a 3,5 % APN. Zbytek ve vařáku je surový BIS o složení 0,6 % H_2O, 0,2 % akrylonitrilu a 3,5 % APN, 93,3 % BIS a 3,4 % 3,3',3''-nitrilotripropionitrilu.

Příklad 2

Do reaktoru se předloží 106 dílů akrylonitrilu a 27 dílů vody. Za intenzívního míchání se připustí během 4 hodin 18 dílů NH_3 při teplotě 30 až 32 °C a ještě 1 hodinu se míchá při 42 °C. Další zpracování reakční směsi a složení surového BIS je obdobné jako v příkladu 1. Stačí však oddestilovat jen 26,3 dílů vody.

Příklad 3

Do reaktoru se předloží 105 dílů akrylonitrilu a 0,7 dílů vody. Za míchání se během 0,5 hodiny přidá 21,3 dílu destilátu z předchozí operace, který obsahuje 4,5 % NH_3, 81,0 % H_2O, 4,7 % akrylonitrilu a 9,8 % APN. Teplota se udržuje na 30 až 32 °C a při ní se během 3 hodin připustí 17 dílů NH_3. Po 1,5 hodině míchání při teplotě 42 °C se reakční směs zpracuje obdobně jako u příkladu 1. Získá se 21,3 dílů destilátu a 122,7 dílů surového BIS o složení 0,6 % H_2O, 0,1 AKN, 2,9 % APN, 93,1 % BIS a 3,3 % 3,3',3''-nitrilotripropionitrilu.

Příklad 4

Do reaktoru se předloží 110 dílů AKN a 25 dílů H_2O. Při teplotě 30 až 32 °C se za míchání připustí během 4 hodin 17 dílů NH_3. Pak se reakční směs ještě 1 hodinu míchá při 42 až 45 °C a dále se zpracuje jako v příkladu 1. Získá se 31,4 dílu destilátu obsahujícího 0,5 % NH_3, 77,4 % H_2O, 18,0 % AKN a 4,1 % APN. Surového BIS se získá 120,6 dílů s obsahem 0,6 % H_2O, 0,4 % AKN, 1,6 % APN, 93,7 % BIS a 3,7 % 3,3',3''-nitrilotripropionitrilu.

Příklad 5

Do reaktoru se předloží 110 dílů AKN a 13 dílů H_2O. Za intenzivního míchání se připustí 17 dílů NH_3 a teplota se udržuje na 30 až 32 °C. Po skončení dávkování se reakční směs vyhřeje na 42 až 45 °C za stálého míchání a dále se zpracuje jako u příkladu 1. Získá se 19,8 dílů destilátu obsahujícího 0,1 % NH_3, 12,4 % H_2O, 5,9 % AKN a 1,4 % APN. Surový BIS v množství 120,2 dílů obsahuje 0,5 % H_2O, 0,2 % AKN, 1,5 % APN, 94 % BIS a 3,8 % 3,3',3''-nitrilotripropionitrilu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy bis-(2-kyanoetyl)-aminu reakcí akrylonitrilu se čpavkem za přítomnosti vody, vyznačující se tím, že čpavek se uvádí do reakčního systému do intenzívně míchaného reaktoru v plynné nebo kapalné formě a množství vody tvoří 15,1 až 25 % hmot. předloženého akrylonitrilu.