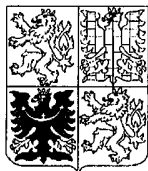


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.06.1999**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.06.1998**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/9808258**
(33) Země priority: **FR**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.05.2001**
(Věstník č. 5/2001)
(86) PCT číslo: **PCT/FR99/01524**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/67214**

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 4886

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 D 201/08

(71) Přihlašovatel:
RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES,
Courbevoie Cedex, FR;

(72) Původce:
Bocquenet Gérald, Communay, FR;
Chiarelli Henri, Communay, FR;
Leconte Philippe, Meyzieu, FR;

(74) Zástupce:
Hakr Eduard Ing., Přístavní 24, Praha 7, 17000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob odpařování aminonitrilu

(57) Anotace:
Řešení se týká odpařování aminonitrilu a vody za takových podmínek, které omezují nebo vylučují vznik těžkých vedlejších produktů, zejména oligomerů aminokarboxylových kyselin. Ve snaze zabránit této nevýhodě byl nyní nalezen způsob odpařování aminonitrilu a vody, který se vyznačuje tím, že se voda ve formě páry používá jako nosný plyn pro odpařování.

Způsob odpařování aminonitrilu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu odpařování aminonitrilu a vody za podmínek, které omezují nebo vylučují vznik těžkých vedlejších produktů, zejména oligomerů aminokarboxylových kyselin.

Dosavadní stav techniky

Reakce aminonitrilu s vodou vede ke vzniku laktamu, především kaprolaktamu, když se používá 6-aminokapronitril.

Tuto reakci je možno provádět v kapalně fázi zahříváním a za zvýšeného tlaku. Může být rovněž realizována v plynně fázi. Pro toto druhé provedení je ovšem nutné převést aminonitril a vodu do parní fáze. Co se týče provedení hydrolyzy aminonitrilu v plynně fázi, odkazuje se především na patent EP-A-0 659 741 a mezinárodní patentovou přihlášku WO-A-96/22974.

Volba způsobu odpařování aminonitrilu a vody není důležitá.

Je skutečně možné uvažovat o vytvoření kapalně směsi vody s aminonitrilem a potom o zahřívání této směsi na teplotu dostačující k odpařování obou komponent. V tomto případě lze pozorovat vznik těžkých sloučenin, které mají amidovou funkční skupinu nebo funkční skupinu soli karboxylové kyseliny /oligomerů/. Tyto sloučeniny jsou schopny se spojovat, alespoň částečně, s katalyzátorem a tak zkrátit jeho životnost. Také se usazují v aparatuře a znečišťují ji. Je tedy nutné periodické čištění používané aparatury a rovněž poměrně často zastavit provoz a jak si lze představit, se všemi ekonomickými důsledky.

Jiná technika, o které by se mohlo uvažovat, by představovala oddělené odpařování proudů aminonitrilu a vody. Přihlašovatel zjistil, že při teplotách potřebných k odpařování, se aminonitril značně rozkládá za vzniku sloučeniny typu amidinu nebo polyami-

dinu /kondenzace dvou nebo více molekul aminonitrilu za vyloučení amoniaku/.

Podstata vynálezu

Aby se předešlo těmto rozmanitým nevýhodám, byl nyní nalezen způsob odpařování aminonitrilu a vody, který se vyznačuje tím, že se voda v plynném stavu používá jako nosný plyn pro toto odpařování.

Rozklad aminonitrilu závisí na teplotě odpařování a na době pobytu kapaliny v průběhu jejího odpařování. Při způsobu podle vynálezu je tedy doba pobytu kapaliny snížena na minimum použitím technologie odpařováku a voda v plynném stavu snižuje parciální tlak aminonitrilu a snižuje tak i teplotu jeho odpařování.

Molární poměr vody k aminonitrilu se při způsobu podle vynálezu může značně měnit. Závisí v podstatě na procesu cyklizační hydrolyzy, při němž se reakční složky začlení. Uvedený molární poměr vody k použitému aminonitrilu je obvykle v rozmezí od 0,5 do 100 a s výhodou v rozmezí od 1 do 20. Horní hodnota tohoto poměru není u vynálezu rozhodující, ačkoliv vyšší poměry skutečně nejsou pro hydrolytickou reakci z ekonomických důvodů zajímavé.

Obvykle může mít vodní pára teplotu v rozmezí od 120 do 600 °C a s výhodou v rozmezí od 200 do 550 °C.

Aminonitril se může běžně používat při teplotě v rozmezí od 20 do 300 °C. S výhodou může být tato teplota v rozmezí od 100 do 250 °C.

Směs aminonitrilu s vodní parou se ve výměníku tepla rychle přivádí na teplotu, při které je odpařování směsi úplné.

Pokud je to vhodné, může být tato teplota taková, aby při ní mohla probíhat reakce aminonitrilu s vodou. Tato reakční teplota je obvykle v rozmezí od 200 do 450 °C a s výhodou v rozmezí od 250 do 400 °C.

Absolutní tlak, při kterém se odpařování provádí, je obvykle od 0,01 MPa do 0,3 MPa.

Aminonitril používaný při způsobu podle vynálezu je zejména lineární nebo rozvětvený aminonitril, který má 3 až 12 atomů uhlíku.

Jako příklady lze jmenovat především alifatické aminonitrily, připravené hydrogenací jedné ze dvou nitrilových funkčních skupin dinitrilů, jako jsou adiponitril, methylglutaronitril, ethylsukcinonitril, dimethylsukcinonitril, malononitril, sukcinonitril, glutaronitril a dodekandinitril.

Nejdůležitější aminonitril je 6-aminokapronitril, jehož cyklizační hydrolýzou vzniká kaprolaktam a jeho polymerací se získává nylon 6.

Pro jednoduchost se v následujícím textu odkazuje především na 6-aminokapronitril /nebo ACN/.

Způsob se realizuje pomocí systému bez retence kapaliny.

Technologie, které se mohou používat, aby se zabránilo setrvání produktu v kapalně fázi v průběhu odpařování, jsou dvojího typu: odpařování aminonitrilu jako filmu na zahříváném povrchu, odpařování alespoň částečně kapalně mlhy aminonitrilu v přehřáté vodní páře; v tomto případě jsou možnosti styku kapaliny s horkou plochou nahrazeny stykem plynu s kapkami kapaliny.

V případě odpařování v podobě filmu na zahříváném povrchu, se teplo potřebné pro odpařování dodává jednak značným teplem páry a aminonitrilu, jednak přenosem tepla odpařovací plochou. Odpařovák je typu filmové odparky.

Kapalina se může distribuovat na trubice odpařováku v soulase s distribučním systémem běžně používaným při tomto typu technologie: dodáváním alespoň částečně kapalněho aminonitrilu na trubkovnici, potom distribucí tohoto aminonitrilu do každé trubice,

distribucí alespoň částečně kapalného aminonitrilu do každé trubice jeho rozprášením v mlhu nad trubkovnicí. Tato technologie je proti dřívější technologii výhodnější, protože více zkracuje dobu setrvání v kapalně fázi při vysoké teplotě; kapalina může být rozprašována pomocí trysky, do které se uvádí pouze kapalina, ale ještě lépe tryskou, do které se uvádí současně kapalina a vodní pára.

V případě odpařování v podobě mlhy, kdy se stýká plyn s vodními kapkami, dodává se všechno teplo cenným teplem obou komponent, tj. aminonitrilem, který je alespoň částečně v kapalně fázi a vodou v plynně fázi.

Teplota vodní páry a teplota alespoň částečně kapalného aminonitrilu se volí tak, aby vzniklá mlha měla takovou teplotu, která je stejná nebo vyšší než rosný bod směsi vody s aminonitrilem, při kterém se mlha tvoří. Samozřejmě závisí rosný bod na poměru vody k aminonitrilu a může se pro zvolený poměr snáze stanovit.

Tak například za atmosférického tlaku je rosný bod 180°C pro směs vody s 6-aminokapronitrilem /ACN/ s poměrem 4, 110°C při molárním poměru vody k ACN 56, 210°C při poměru vody k ACN 1 a 230°C pro čistý ACN.

Zmíněné odpařování v podobě mlhy stykem plynu s kapkami kapaliny může být jednostupňové nebo vícestupňové. Je-li odpařování jednostupňové, jsou teploty aminonitrilu a vodní páry takové, že odpařování kapaliny může být úplné nebo částečné. Když je odpařování vícestupňové, proud aminonitrilu, předehřátý na teplotu 230°C , se rozděluje například ve větší počet dávek, tři nebo čtyř; první dávka kapaliny se smísí s přehřátou vodní parou, například při 300°C , a to tak, aby se všechna kapalina odpařila, přičemž se teplota směsi současně snižuje na teplotu okolo rosného bodu, jako důsledek odpařování. Směs ve formě páry se potom přehřeje, například na teplotu 300°C a potom se opět smísí s druhou dávkou kapaliny, která se ihned odpaří; postup se opakuje tolikrát, pokud je

nutné, aby se všechna kapalina odpařila. Při tomto procesu se ^{tvoří} mlha kapaliny v každém stupni rozprašovacími tryskami, čímž se potom získá takový objem směsi, který stačí k zajištění úplného odpaření kapaliny.

Systém odpařování aminonitrilu se s výhodou může volit takový, aby doba pobytu kapalného aminonitrilu v tomto systému, včetně předehřívání aminonitrilu, byla kratší nebo rovná jedné minutě, s výhodou kratší nebo rovná 5 sekundám.

Následující příklady provedení tento vynález ilustrují.

Příklady provedení

Příklad 1

200 g/h 6-aminokapronitrilu /ACN/, předehřátých na teplotu 230 °C a 129 g/h vodní páry s teplotou 300 °C, se rozprašuje tryskou s průměrem 1 mm. Takto vzniklá mlha se odpařuje, potom přehřeje na teplotu 300 °C pomocí výměníku, před tím než se přivádí do reaktoru pro hydrolýzu, který obsahuje 162 g oxidu hlinitého a který se udržuje při teplotě 300 °C.

Po více než 400 h provozu nebylo pozorováno ani znečištění reaktoru ani úbytek katalytické aktivity /měřeno mírou konverze ACN při konstantním podílu proudění rovnému 99 %/.

Srovnávací test 1

329 g/h směsi ACN/voda, obsahující 61 % hmot ACN, se uvádí do 200 ml odpařovačku, zahřátého na teplotu 300 °C. Plynná směs, která vystupuje z odpařování, se přivádí do reaktoru hydrolýzy, který obsahuje 162 g oxidu hlinitého a který se udržuje při teplotě 300 °C.

Test se ukončí po 172 h provozu. V průběhu této doby se podíl konverze ACN snížil z 99 % na 95 %. Po rozmontování aparatury lze

zjistit přítomnost pevné látky /nylonu/ uvnitř odpařováku a u vstupu do reaktoru hydrolýzy /25 % výšky obsahu tohoto reaktoru ztuhlo/.

Průmyslová využitelnost

Použití vody ve formě páry jako nosného plynu při odpařování aminonitrilu je ve srovnání s dřívějšími postupy mnohem výhodnější s hlediska technologického i ekonomického. S výhodou se uplatňuje při zpracování 6-aminokapronitrilu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob odpařování aminonitrilu a vody, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se voda ve formě páry používá jako nosný plyn pro odpařování.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se vodní pára používá při teplotě od 120 do 600 °C a s výhodou od 200 do 550 °C.
3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že aminonitril se používá při teplotě od 20 do 300 °C a s výhodou od 100 do 250 °C.
4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se získaná směs aminonitrilu s vodní parou rychle uvádí do výměníku tepla při teplotě, při které je odpařování směsi úplné.
5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se získaná směs aminonitrilu s vodní parou uvádí na teplotu reakce aminonitrilu s vodou, s výhodou na teplotu od 200 do 450 °C a výhodněji od 250 do 400 °C.
6. Způsob podle některého z nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že aminonitril je lineární nebo rozvětvený alifatický aminonitril, který má 3 až 12 atomů uhlíku.
7. Způsob podle některého z nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že aminonitril je výsledkem hydrogenace jedné ze dvou nitrilových funkcí dinitrilu, vybraného ze skupiny adiponitrilu, methylglutaronitrilu, ethylsukcinonitrilu, dimethylsukcinonitrilu, malononitrilu, sukcinonitrilu, glutaronitrilu a dodekandinitrilu a s výhodou to je 6-aminokapronitril.
8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y z n a č u j í c í

s e t í m , že se odpařování aminonitrilu provádí za absolutního tlaku od 0,01 do 0,3 MPa.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí v systému bez retence kapaliny.

10. Způsob podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá jedna z následujících technologií:

odpařování aminonitrilu jako filmu na zahříváném povrchu, v odpařováku typu filmové odparky,

odpařování alespoň částečně kapalně mlhy aminonitrilu v přehřáté vodní páře.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se distribuce aminonitrilu na trubice odpařováku typu filmové odparky provádí

odpařováním alespoň částečně kapalně aminonitrilu na trubkovnici, potom distribucí tohoto aminonitrilu do každé trubice,

distribucí alespoň částečně kapalně aminonitrilu do každé trubice jeho rozprašováním v mlhu nad trubkovnicí.

12. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odpařování alespoň částečně kapalně mlhy aminonitrilu v přehřáté vodní páře je jednostupňové nebo vícestupňové.

13. Způsob podle některého z nároků 1 až 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že systém odpařování aminonitrilu se volí takový, aby doba setrvání kapalně aminonitrilu v tomto systému byla kratší nebo rovné jedné minutě, s výhodou kratší nebo rovná 5 sekundám.