



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

195138

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 11 11 77
/21/ /PV 7415-77/

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/54

(40) Zveřejněno 28 04 79

(45) Vydáno 15 04 82

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., KONDELÍK PETR ing. CSc., PRAHA,
ŘEŽÁBEK ANTONÍN dr., JAROŠ ALOIS ing., BRATISLAVA
a VRBA LUBOMÍR ing., PRAHA

(54) Způsob regenerace nepolárních rozpouštědel z Fischerova-Heppova přesmyku N-nitrozodifenylaminu na 4-nitrozodifenylamin

1

Vynález se týká způsobu regenerace nepolárních rozpouštědel používaných při přesmyku N-nitrozodifenylaminu na 4-nitrozodifenylamin. 4-Nitrozodifenylamin je meziproduktem při výrobě známých antiozonantů pro pryž, sám se také v gumárenském průmyslu používá.

Přesmyk snadno dostupného N-nitrozodifenylaminu katalyzovaný chlorovodíkem se nejčastěji provádí za přítomnosti směsi nepolárního rozpouštědla s primárním alkoholem. Nepolárním rozpouštědlem bývá chloroform /BIOS 986, str. 27/, trichloretylén, chlorbenzen /čs. patent č 96 831/ a aromatické uhlovodíky benzen, toluén, xylény /J. Org. Chem. 35, 2031, 1970, NSR patent č 2 211 341 /. Po skončení reakce se reakční směs obvykle alkalizuje přebytkem roztoku hydroxidu sodného, přičemž 4-nitrozodifenylamin přejde do vodného roztoku alkálie, zatímco většina nečistot a nezreagovaná výchozí látka zůstane v nepolárním rozpouštědle. Před opakovaným použitím se toto rozpouštědlo musí zbavit příměsí, nejlépe destilací. Vzhledem k relativně nízké teplotě varu všech používaných rozpouštědel se tyto destilují za atmosférického tlaku, eventuálně s vodní parou v destilačním zařízení bez rektifikační účinnosti; nezreagovaný N-nitrozodifenylamin a smolvité vedlejší produkty jsou netěkavé.

Bylo zjištěno, že uvedený jednoduchý způsob regenerace rozpouštědel z přesmyku N-nitrozodifenylaminu má při průmyslové alkylaci některé nedostatky. Při destilaci při teplotě vyšší než 70 °C se N-nitrozo-

2

difenylamin rozkládá a nitrozní plyny reagují s přítomnou vlhkostí na kyselinu dusičnou, která koroduje nejen kolonu, ale zejména kondenzátor a nádrž na destilát.

Další komplikací regenerace rozpouštědla je přítomnost anilinu a jiných těkavých látek, které vznikají při přesmyku N-nitrozodifenylaminu, a zejména při působení hydroxidu sodného na reakční směs vedlejšími reakcemi. Obsah anilinu je sice malý, obvykle 0,01 až 0,1 % hmot., avšak i malá část, která přejde do destilátu, zhoršuje kvalitu produktu při použití regenerovaného rozpouštědla k výrobě N-nitrozodifenylaminu nitrozací difenylaminu.

Tyto těžkosti odstraňuje způsob regenerace nepolárních rozpouštědel z Fischerova-Heppova přesmyku N-nitrozodifenylaminu na 4-nitrozodifenylamin rektifikací podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se rektifikace provádí při tlaku, při němž teplota destilačního zbytku činí 50 až 70 °C, a na koloně, jejíž obohacovací část pracuje s účinností 2 až 4 teoretická patra a ochuzovací část s účinností 2 až 5 teoretických pater.

Pro rozklad N-nitrozodifenylaminu je rozhodující teplota na spodu rektifikační kolony. Rychlost rozkladu klesá s teplotou a je tedy výhodné pracovat při co nejnížší teplotě. Při velmi nízké teplotě se však obtížně kondenzují páry odcházející z kolony a optimální oblast teploty vařáku je proto 50 až 70 °C. Teplota varu směsi na spodu kolony je určena teplotou varu rozpouštědla, tlakem, a koncentrací rozpouštědla v destilačním zbytku. Pro benzen

a trichloretylen je vhodný tlak na hlavě kolony 25 až 55 kPa, pro toluen 8 až 20 kPa, pro xyleny a chlórbenzen 2,5 až 7 kPa.

Destilační zbytek se obvykle spaluje a vzhledem k jednoduchosti regenerace a vzhledem k transportním vlastnostem destilačního zbytku je výhodné část rozpouštědla ve zbytku ponechat; to ovšem platí jen pro levné a spalitelné uhlovodíky. Chlorovaná rozpouštědla je třeba ze zbytku odstranit prakticky úplně a za tím účelem je podle vynálezu výhodné kombinovat vakuovou rektifikaci s přidavkem vodní páry, která se připojí do spodní kolony. Po kondenzaci par se vodná fáze snadno oddělí od nerozpustného rozpouštědla.

Principiálně je možno za dodržení výše zmíněné teplotní meze zahřívát vařák kolony libovolným teplonosným médiem, například vodní parou. Při zahřívání bojleru parou však může nastávat rozklad na neúplně smočených plochách výměny tepla, nebo se kapalina může rychle přehřát při eventuálním zvýšení tlaku. Bezpečnějším způsobem je proto postup podle vynálezu, při němž se zahřívá vařák proudící teplou kapalinou o teplotě 70 až 100 °C, nejlépe teplou vodou.

Způsob regenerace rozpouštědel podle vynálezu řeší i separaci těžkého anilinu zařazením jisté rektifikační účinnosti, přičemž stačí, aby refluxní poměr byl 0,1 až 0,5, nejlépe 0,15 až 0,25.

Charakter regenerované směsi vyžaduje i zvláštní uspořádání kolony. Spodní, tj. ochuzovací část, se zanáší nerozpustnými pryskyřicemi a nemůže být proto tvořena přepadovými patry.

Podstata zařízení k provádění způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že obohacovací část je tvořena přepadovými patry, s výhodou kloboučkovými nebo ventilovými a ochuzovací část je naplněna kroužky, nejlépe kovovými nebo keramickými. Vrchní, obohacovací část kolony nemůže být vyplněna kroužky, které by vzhledem k malému refluxnímu poměru a značnému průměru kolony nebyly dostatečně smočeny. Zde nejlé-

pe vyhovují kloboučková nebo ventilová patra.

P ř í k l a d 1

Do regenerační kolony se nastříkuje 2000 kg toluenu použitého při výrobě 4-nitrozodifenylaminu za hodinu. Nástrík obsahuje 5 % hmot. sušiny a 0,05 % hmot. anilinu. Vývěvou je na hlavě kolony udržován tlak 12 kPa a teplota 50 °C. Ve vařáku vře roztok smol v toluenu při 65 °C a vařák je vyhříván proudící vodou o teplotě 90 °C. Obohacovací část kolony je tvořena třemi ventilovými patry a je zkrápěna 300 kg toluenu za hodinu. Spodní část kolony je do výše 2 m vyplněna Raschigovými kroužky. Destilát obsahuje méně než 0,001 % hmot. anilinu, odtah z vařáku obsahuje 60 % hmot. sušiny. Regenerovaný toluen vykazuje při přípravě N-nitrozodifenylaminu a jeho následujícím přesmyku stejné vlastnosti jako toluen čistý.

P ř í k l a d 2

Do regenerační kolony je nastříkovan trichloretylen použitý při přesmyku N-nitrozodifenylaminu v množství 4000 kg/h s obsahem 3 % hmot. sušiny a 0,05 % hmot. anilinu. Vývěva udržuje na hlavě kolony tlak 26 kPa, ve vařáku je teplota 70 °C. Do vařáku se připojí 500 kg syté páry za hodinu, aby se destilační zbytek zbavil trichloretylenu. Vařák je vyhříván teplou vodou o teplotě 90 °C. Při refluxu 500 kg trichloretylenu/h obsahuje destilát méně než 0,005 % hmot. anilinu. Destilační zbytek obsahuje 1 % hmot. trichloretylenu a je vhodný ke spalování. Zvýšeným nástríkem páry je sice možné obsah rozpouštědla ve zbytku ještě snížit, avšak není to účelné, protože zbytek obsahuje 3 až 7 % hmot. chlóru ve formě vysokovroucích chlоровaných sloučenin vznikajících při přesmyku. Na rozdíl od příkladu 1 obsahuje spodní část kolony vrstvu Raschigových kroužků, vysokou 4 m.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob regenerace nepolárních rozpouštědel z Fischerova-Heppova přesmyku N-nitrozodifenylaminu na 4-nitrozodifenylamin rektifikací, vyznačený tím, že se rektifikace provádí při tlaku, při němž teplota destilačního zbytku činí 50 až 70 °C, při účinnosti obohacovací části kolony 2 až 4 teoretická patra a ochuzovací části 2 až 5 teoretických pater.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím,

že se během regenerace do vařáku kolony připojí vodní pára.

3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že vařák kolony se během regenerace vyhřívá proudícím médiem s teplotou 70 až 100 °C, s výhodou teplou vodou.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se regenerace provádí při refluxním poměru od 0,1 do 0,5, výhodně od 0,15 do 0,25.