ČESKÁ REPUBLIKA

(19)

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 1793-92

(13) A3

5(51) C 07 D 201/04

(22) 12.06.92

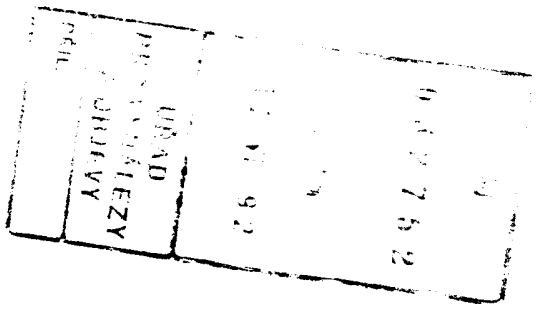
(40) 16.03.94

(71) Považské chemické závody, š.p., Žilina, SK;

(72) Kulla Štefan ing., Žilina, SK;
Potočár Jozef ing., Žilina, SK;
Sladký Richard ing., Neratovice, CZ;
Rúbala Jaroslav ing., Žilina, SK;
Daubner Jozef ing., Žilina, SK;
Valluš Eduard, Žilina, SK;

(54) Spôsob výroby kaprolaktánu so sprevodným výrobkom síranom sódnym, draselným, horečnarým alebo vápenatým

(57) Na cyklohexanón sa pôsobí vodným roztokem hydroxylamínsulfátu amonného, alebo sodno-, draselno-, hořečnato-, prípadne vápenato-amonného a k neutralizácii kyseliny laktamsírovej sa použije čpavok, alebo uhličitan sodný, draselný, prípadne vápenatý, alebo oxid hořečnatý, prípadne vápenatý a tým vznikajúce vodné roztoky síranu amonného, alebo jeho zmesi s iným síranom uvedených prvkov sa podrobia účinku uhličitanu sodného, draselného, hořečnatého, prípadne vápenatého, alebo hydroxidu sodného, draselného, prípadne vápenatého, alebo oxidu hořečnatého, prípadne vápenatého, pričom v tom istom, alebo naväzujúcom zariadení dôjde k rozkladu eventuálne vzniklého uhličitanu amonného a k odpareniu vody, čpavku a eventuálne oxidu uhličitého za súčasného vzniku kryštálu síranu sodného, draselného, hořečnatého, prípadne vápenatého.



Spôsob výroby kaprolaktámu so sprievodným výrobkom síranom sodným, draselným, horečnatým alebo vápenatým

Vynález rieši spôsob výroby kaprolaktámu zameraný na získavanie sprievodného výrobku síranu sodného, draselného, horečnatého, alebo vápenatého.

Klasický spôsob výroby kaprolaktámu je spojený s výrobou nutného sprievodného výrobku - síranu amonného.

Vodný roztok síranu amonného vzniká v stupni oximácie cyklohexanónu vodným roztokom hydroxylamínsulfátu amonného a v stupni vysoľovania kyseliny laktamsírovej čpavkovou vodou.

Kryštalický síran amónny, používaný hlavne ako syntetické dusíkaté hnojivo sa z odpadajúcich vodných roztokov síranu amonného vyrába odparovaním vody na viacstupňových odparovacích linkách ukončených kryštalizátormi. Zo získanej suspenzie je kryštalický síran amónny oddeľovaný odstreďovaním.

Pomerne nízky obsah dusíka, sekundárne zvyšovanie kyslosti pôd, ale hlavne veľké objemy výroby síranu amonného ako nutného sprievodného výrobku viacerých technológií viedli k prudkému poklesu jeho ceny na domácom i zahraničných trhoch.

Dosahované realizačné ceny, najmä v mimosezónnom období často nestačia kryť ani náklady spojené s premenou síranu z roztoku na kryštalický produkt a jeho prepravu k odberateľom.

Takáto situácia je možná len pre nevyhnutnosť ekologicky prijateľným spôsobom zhodnotiť odpadajúci vodný roztok síranu amonného, pričom náklady spojené s takýmto zhodnotením sú hradené zo zisku dosahovaného u hlavného výrobku.

Klasický spôsob výroby kaprolaktámu zabezpečuje síce vysoké výťažky vstupujúcich surovín a dobrú kvalitu surového i konečného výrobku, ale je spojený s nutnosťou vyrábať na 1 MT kaprolaktámu 4.6 až 4.85 MT síranu amonného.Je preto zrejmé, že pokles ceny síranu amonného značne zaťažuje ekonomiku klasického spôsobu výroby kaprolaktámu.

Za takéhoto stavu viacerí svetoví výrobcovia kaprolaktámu prešli a prechádzajú na nové postupy jeho výroby, ktoré buď množstvo nutného sprievodného síranu amonného významne znižujú, alebo úplne odstraňujú.

Nové technológie výroby kaprolaktámu, či už ide o zmeny postupov výroby hydroxylamínu, zmenu spôsobu Beckmannovho prešmyku cyklohexanónoxímu, alebo zásadné zmeny technológie vychádzajúce z iných ako klasicky používaných surovín sú však investične značne náročné a spojené s novými problémami najmä v oblasti čistenia surového produktu.

Z dôvodu dnes už všeobecnej známosti problematiky spomenutých nových riešení technologie výroby kaprolaktámu nepokladáme za potrebné uvádzať ich podrobný rozbor.

Bolo teraz zistené, že problémy klasickej technológie výroby kaprolaktámu s jeho nutným sprievodným výrobkom síranom amonným možno úspešne riešiť novým spôsobom, ktorý je predmetom tohoto vynálezu.

Podstatou vynálezu je spôsob výroby kaprolaktámu so sprievodným výrobkom síranom sodným, draselným, horečnatým, prípadne vápenatým vyznačujúci sa tým, že k výrobe cyklohexanón-oxímu sa použije vodný roztok hydroxylamínsulfátu amonného, alebo výhodnejšie vodný roztok hydroxylamínsulfátu sodno -, draselno -, horečnato -, prípadne vápenato - amonného a k neutralizácii kyseliny laktamsírovej sa použije čpavok, alebo uhličitan : amónny, sodný, draselný, horečnatý, prípadne vápenatý, alebo hydroxid : sodný, draselný, prípadne vápenatý, alebo oxid horečnatý, prípadne vápenatý a tým vznikajúce vodné roztoky síranu amonného, alebo jeho zmesi s iným síranom uvedených prvkov sa podrobia účinku uhličitanu : sodného, draselného, horečnatého, prípadne vápenatého, alebo hydroxidu : sodného, draselného, prípadne vápenatého, alebo oxidu horečnatého, prípadne vápenatého pričom v tom istom, alebo naväzujúcom zariadení dôjde k rozkladu eventuálne vzniklého uhličitanu amonného a odpareniu vody, čpavku a eventuálne oxidu uhličitého za súčasného vzniku kryštálu síranu sodného, draselného, horečnatého, prípadne vápenatého.

Vzájomný molový pomer sodíka, draslíka, horčíka, prípadne vápnika k amoniaku v roztoku hydroxylamínsulfátu sodno -,

draselno -, horečnato -, prípadne vápenato - amonného použitého k oximácii je 1 : 2 až 1.5 : 2, s výhodou 1.1 : 2.

Pôsobenie uhličitanu : sodného, draselného, horečnatého, prípadne vápenatého, alebo lúhu : sodného, draselného, prípadne vápenatého, alebo oxidu horečnatého prípadne vápenatého na vodný roztok síranu amonného, alebo jeho zmesi s iným síranom je prevádzané za teploty +60 až +130 °C, s výhodou za teploty +80°C.

Vynález novým spôsobom spája o sebe známe poznatky čo umožňuje dosiahnuť nových a vyšších ekonomických a ekologických účinkov.

Je napríklad známe, že k výrobe cyklohexanónoxímu možno použiť vodný roztok hydroxylamínsulfátu sodného, ktorý sa dá vyrobiť sýtením ekvimolárnej zmesi roztoku bisulfitu a dusitanu sodného oxidom siričitým ďaleko bezpečnejším, energeticky i surovinovo menej náročným postupom ako je výroba hydroxylamín sulfátu amonného.

Tento známy postup výroby hydroxylamínu nemožno doporučiť ani v prípade výroby zameranej na sprievodný výrobok kaprolaktámu - síran sodný.

Dôvodom je malá rozpustnosť síranu sodného vo vode, ktorá by viedla k nutnosti odparovať na výrobu 1 MT síranu sodného až 2.5 krát viac vody ako u výroby 1 MT síranu amonného.

Riešenie podľa vynálezu predpokladá použiť hydroxid, alebo uhličitan sodný iba k výrobe dusitanu sodného a k alkalickej výpierke odplynov z výroby kyseliny sírovej a hydroxylamíndisulfonanu respektíve bisulfitu amonného, ktorý sa doporučuje použiť ako druhá kvapalná zložka k výrobe hydroxylamínsulfátu sodno - amonného.

Takýmto riešením možno dosiahnúť vysokú bezpečnosť výroby dusitanu, nižšiu energetickú náročnosť výroby, vyššiu výťažnosť surovín ako aj podstatné zníženie obsahu škodlivín v plynných exhalátoch predmetných výrob pri iba nepodstatnom zvýšení množstva vody, ktoré je potrebné odpariť na výrobu síranu sodného, draselného, horečnatého, alebo vápenatého.

Hlavnou výhodou nového postupu je však zavedenie nových sprievodných výrobkov klasickej technológie výroby kaprolaktámu síranu sodného, draselného, horečnatého prípadne vápenatého.

Svetový trh v poslednej dobe potrebuje stále viac síranu sodného ako prísady do pracích práškov.

Síran draselný a síran horečnatý sú požadované ako cenné minerálne hnojivá.

Síran vápenatý nachádza široké uplatnenie v stavebníctve.

Širšia možnosť voľby sprievodného výrobku klasickej syntézy kaprolaktámu podľa vynálezu umožní vhodnú voľbu sprievodného výrobku podľa požiadaviek trhu, ktorý je v takomto prípade ochotný akceptovať nielen energetické, ale i surovinové náklady obsiahnuté v sprievodnom výrobku. Sprievodný výrobok sa tak vymaní z podradného postavenia výrobku vyrobeného z odpadu do normálneho výrobku, kde síran amônny i ostatné sírany vyrábané popri klasickej výrobe kaprolaktámu svojou kvalitou právom patria.

Riešenie podľa vynálezu umožňuje na tom istom zariadení vyrábať rôzne druhy síranov - pravda za použitia iných surovín.

Dokonca je možná i súčasná výroba rôznych síranov - avšak len vtedy keď východzím roztokom je vodný roztok síranu amonného - samozrejme za použitia samostatných koncových kryštalizačných odpariek pre každý síran osobitne.

Ekonomický efekt riešenia podľa vynálezu je evidentný a povedie k významnému zlepšeniu pozície klasickej technológie výroby kaprolaktámu oproti novým spôsobom jeho výroby.

Príklad 1

Do prvého člena trojčlennej zahusťovacokryštalizačnej linky slúžiacej pôvodne na výrobu síranu amonného je zavedený nástrek 120 MT / hod pracovného roztoku získaného zmiešaním matečných lúhov po odstredení a premytí kryštálu síranu sodného s 30.219 kg vodného roztoku síranu amonného obsahujúceho 12.088 kg rozpustenej soli.

Prechodom pracovného roztoku cez prvý pretlakový a druhý atmosferický člen zahusťovacej linky sa z pracovného roztoku odparí celkom 11.400 kg vody a z roztoku vypadne časť kryštálu síranu sodného.

108.6 MT zahusteného pracovného roztoku vstupuje do tretieho kryštalizačno - odparovacieho stupňa pracujúceho za absolútneho tlaku 38 kPa pri teplote + 80 °C.

Tretí stupeň je opatrený cirkulačným čerpadlom zabezpečujúcim prietok 3600 MT /hod.suspenzie.Do cirkulačného okruhu je zaustený prívod 18.300 kg / hod. vodného roztoku lúhu sodného obsahujúci 7.320,1 kg 100 % ného hydroxidu sodného.

Reakciou hydroxidu sodného so síranom amónnym dôjde k uvoľneniu čpavku a tvorbe síranu sodného.Účinkom reakčného tepla a ohrevu cirkulujúceho roztoku v prietočnom výmenníku dochádza k odpareniu celého množstva uvoľneného čpavku a 17.708 kg vody.

Pary vody a čpavku sú ochladzované na teplotu + 30 °C.Na konci systému je napojená vodokružná výveva so samostatným chladením. Kondenzáciou sa získa cca 21 MT čpavkovej vody s obsahom 3.124 kg čpavku, ktorá sa použije v technológii výroby kaprolaktámu.

Z kryštalizačnej odparky je odčerpávané cca 103 MT suspenzie tvorenej vodným roztokom síranu sodného a jeho kryštálom.

Suspenzia je na odstredivke rozdelená na kryštalický produkt, ktorý je súčasne premývaný 200 až 300 kg vody / hod. a matečné lúhy v množstve cca 90 MT / hod.

Hodinová výroba premytého kryštálu síranu sodného činí cca 13 MT.

Kryštalický produkt je po vysušení a ochladení expedovaný k odberateľom.

Príklad bilančne vyjadruje spracovávanie síranových lúhov z 20 MKT jednotky klasickej výroby kaprolaktámu.

Príklad 2

Na rovnakom zariadení a za prakticky rovnakých technologických podmienok ako v príklade 1 je na odparovaco - kryštalizačnej linke spracovaný roztok síranových lúhov odpadajúci z jednotky výroby kaprolaktámu o kapacite 20 MKT / rok, v ktorej sa k oximačnej reakcii používa vodný roztok hydroxylamínsulfátu sodno - amonného vyrobeného z dusitanu sodného, bisulfitu amonného a pracích vôd z výpierky odplynov z výroby kyseliny sírovej a hydroxylamínu vodným roztokom hydroxidu, alebo uhličitanu sodného.Predneutralizácia kyslého hydroxylamínsulfátu i neutralizácia kyseliny sírovej uvoľnenej oximačnou reakciou sa vykonáva čpavkom, alebo uhličitanom amónnym.

V takomto prípade činí hodinový bilančný výstup síranových lúhov cca 30.300 kg vodného roztoku obsahujúceho 3.486 kg síranu sodného a 8.845 kg síranu amonného.

Rozdiel v technológii postupu oproti príkladu č. 1 je len v nižšom nástreku vodného roztoku hydroxidu sodného - činí 13.391 kg / hod a obsahuje 5356.2 kg 100 % ného hydroxidu.

Rozkladom sa získa i menšie množstvo čpavku v odpadnej čpavkovej vode - činí 2.286 kg / hod.

Hodinová výroba kryštalického síranu sodného je rovnaká ako v prvom prípade.

Príklad 3

Predstavuje spracovávanie hodinového výskytu vodného roztoku síranu amonného z klasickej kaprolaktámovej jednotky o kapacite 20 MKT / rok,v ktorej je konverzia síranu amonného na síran sodný prevádzaná účinkom uhličitanu sodného.

V takomto prípade musí byť odparovaco - kryštalizačná linka popisovaná v príkladoch č. 1 a 2 doplnená o samostatné zmiešavacie zariadenia síranových lúhov s pevným uhličitanom sodným a dávkovacie čerpadlo tejto suspenzie.

Do prvého člena trojčlennej zahusťovacej linky je v tomto prípade zavedený nástrek len 100 až 120 MT / hod. matečných lúhov získaných odstreďovaním kryštálu síranu sodného.

Odparovací výkon 1. a 2. člena linky ostane nezmenený a do tretieho člena bude vstupovať zahustený roztok síranu sodného s vyšším podielom kryštálu ako v príkladoch 1 a 2.

Čerstvé síranové lúhy v množstve 30.219 kg / hod. obsahujúce 12.088 kg síranu amonného budú najskôr zmiešané so 7.696,7 kg/hod 100 % ného Na_2CO_3 a takáto suspenzia je nastrekovaná do cirkulačného okruhu tretej - kryštalizačnej linky.Vzhľadom na endotermické tepelné zafarbenie prebiehajúcich rozkladných reakcií musí byť do systému dodávané viac tepla buď vyšším tepelným príkonom prvých dvoch členov linky, alebo technologicky výhodnejším pridávaním priamej pary do varáka tretieho člena.

Spolu s parami vody opúšťa kryštalizačnú odparku i oxid uhličitý a čpavok, ktoré vznikajú rozkladom $(NH_4)_2CO_3$ pri pracovnej teplote +80 °C.Pri následujúcom chladení a kondenzácii zmesi pár sa vyskytuje možnosť tvorby pevných inkrustov kyslého uhličitanu amonného.Preto je v tomto prípade účelné pracovať za použitia sprchových kondenzátorov pár s nepriamym chladením cirkulujúceho roztoku uhličitanu amonného.Hodinová výroba vodného kondenzátu činí cca 24 MT a obsahuje 6.237 kg $(NH_4)_2CO_3$.Tento roztok možno použiť v technológii výroby kaprolaktámu.

Odťah a oddelovanie kryštálu síranu sodného z kryštalizačnej odparky prebieha rovnako ako v popise príkladu č. 1.Opäť sa získava cca 13.390 kg / hod. síranu sodného.

Z popisu uvedených príkladov je zrejmá technická jednoduchosť prevádzania premeny síranu amonného na síran sodný účinkom vodného roztoku hydroxidu sodného.

Technologicky zložitejšia premena pôsobením uhličitanu sodného je však pre nižšiu cenu tejto suroviny ekonomicky výhodnejšia.

1793-92

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby kaprolaktámu so sprievodným výrobkom síranom sodným, draselným, horečnatým prípadne vápenatým vyznačujúci sa tým, že k výrobe oximu cyklohexanónu sa použije vodný roztok hydroxylamínsulfátu amonného, alebo s výhodou hydroxylamínsulfátu sodno -, draselno -, horečnato -, prípadne vápenato - amonného a k neutralizácii kyseliny laktamsírovej sa použije čpavok, alebo uhličitan : sodný, draselný, horečnatý, prípadne vápenatý, alebo hydroxid : sodný, draselný, prípadne vápenatý, alebo oxid horečnatý, prípadne vápenatý a tým vznikajúce vodné roztoky síranu amonného, alebo jeho zmesi s iným síranom uvedených prvkov sa podrobia účinku uhličitanu : sodného, draselného, horečnatého, prípadne vápenatého, alebo hydroxidu : sodného, draselného, prípadne vápenatého, alebo oxidu horečnatého, prípadne vápenatého pričom v tom istom, alebo naväzujúcom zariadení dôjde k rozkladu eventuálne vzniklého uhličitanu amonného a odpareniu vody, čpavku a eventuálne oxidu uhličitého za súčasného vzniku kryštálu síranu sodného, draselného, horečnatého, prípadne vápenatého.

2. Spôsob podla bodu 1 vyznačujúci sa tým, že vzájomný molový pomer sodíka, draslíka, horčíka, prípadne vápnika k amoniaku v roztoku hydroxylamínsulfátu sodno -, draselno -, horečnato -, prípadne vápenato - amonného použitého k oximácii je 1 : 2 až 1,5 - 2, s výhodou 1,1 : 2.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že pôsobenie uhličitanu : sodného, draselného, horečnatého, prípadne vápenatého, alebo hydroxidu : sodného, draselného prípadne vápenatého, alebo oxidu horečnatého prípadne vápenatého na vodný roztok síranu amónneho, alebo jeho zmes s iným síranom je prevádzané za teploty +60 až +130 °C, s výhodou za teploty +80°C.

Ing. Štefan Kuklo Bratislava

