



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232981

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 201/16

(22) Přihlášeno 05 07 83
(21) (PV 5081-83)

(40) Zveřejněno 17 07 84

(45) Vydáno 15 07 86

(75)
Autor vynálezu

SLADKÝ JAN ing., NERATOVICE, PROCHÁZKA JAROSLAV ing.,
HEYBERGER ALEŠ ing., PRAHA

(54) Způsob předčištění a zpracování znečištěných frakcí ϵ -kaprolaktanu
zbývajících po jeho destilaci a rektifikaci

Vynález se týká výroby kaprolaktanu
a řeší problém předčištění a zpracování těž-
kých frakcí odpovídajících zejména při de-
stilaci a rektifikaci finálního produktu.
Vynález řeší využití extrakce k předčiš-
tění těžkých frakcí a nekonzentrování ex-
traktů v systému extrakce hlavního výro-
bního proudu.

Vynález se týká způsobu zpracování znečištěných frakcí zbývajících po destilaci a rektifikaci ϵ -kaprolaktamu (dále jen kaprolaktamu) ve dvoustupňovém systému extrakce především kaprolaktamu do zředěného roztoku v organickém rozpouštědle a následným jeho nakoncentrováním za současného promývání vodní fází hlavního proudu extrakce.

Při výrobě kaprolaktamu z cyklohexanonu je extrakce surového kaprolaktamu z vodných roztoků získaných po neutralizaci produktu Beckmannova přesmyku cyklohexanonoximu nejčastěji používaným čisticím postupem, zajišťujícím hrubé oddělování vedlejších produktů.

Podle volby dalších čisticích postupů je extrakce surového kaprolaktamu v technické praxi prováděna jednostupňově, nebo ve dvoustupňovém systému.

Méně je již extrakce využívána pro čištění zpětných proudů z rektifikace kaprolaktamu, nebo z jiných čisticích operací, které jsou silně znečištěny těkavými bázemi, sulfo-
načními a oxidačními produkty kaprolaktamu a v některých případech i jeho vyššími polymery. Důvodem je relativně nízká čisticí účinnost běžného typu extrakce a pronikání většího množství nečistot do konečného dočišťování produktu při recirkulaci zpětných proudů.

Podle povahy a obsahu příměsí se uvedené zpětné proudy podrobují nákladnému čištění depolymerací, iontoměniči nebo i kombinací uvedených postupů s použitím čištění aktivním uhlím. Novějším řešením je postup, popsáný v popise vynálezu k čs. autorskému osvědčení č. 212 989 nebo 216 955, který ke zvýšení čisticí účinnosti využívá protiproudého promývání silně znečištěného kaprolaktamu vodní fází v systému extrakce hlavního výrobního proudu. Nevýhodou tohoto systému je zpracování poměrně koncentrovaných roztoků až tavenin kaprolaktamu, které mohou u provozních extrakčních zařízení vést k rozkolísání fází při převodu kaprolaktamu do zředěných roztoků. Navíc při velkých výkyvech koncentrací znečišťujících příměsí ve zpracovávaných frakcích, navzdory poměrně vysoké účinnosti postupu může dojít k výkyvům v kvalitě finálního produktu.

Výše uvedené nevýhody odstraňuje způsob podle vynálezu spojením účinné separace nečistot extrakcí kaprolaktamu do zředěných roztoků s následným zpětným nakoncentrováním a propíráním extraktu vodní fází hlavního proudu extrakce.

Postupem podle vynálezu se silně znečištěný kaprolaktam po přidání 0,1 až 5 dílů vody extrahuje v první fázi postupu organickým rozpouštědlem v takovém poměru, aby výsledný extrakt obsahoval dvě až šest procent hmot. kaprolaktamu, nejvýše však 10 % hmot. Získaný zředěný organický extrakt se ve druhé fázi postupu uvede do protiproudého systému extrakce hlavního výrobního proudu nejvýhodněji v místě 3. až 8. teoretického kontaktu tak, aby v místě vstupu si přibližně odpovídaly koncentrace kaprolaktamu přiváděného extraktu a pracovního extraktu hlavního proudu, přičemž v obou fázích postupu se použije stejného rozpouštědla. Pro dosažení účinnosti propírání a vyhovujících ekonomických parametrů ve druhé fázi postupu je nutné dodržet podmínku, aby poměr hmot. % kaprolaktamu v přiváděném zředěném extraktu a ve výsledném extraktu hlavního výrobního proudu byl dodržen v mezích 0,5 až 0,01.

Volba rozpouštědla jako trichloretylén nebo uhlovodíků s podobnými vlastnostmi jako benzen a toluen může sice v malé míře ovlivnit čisticí účinnost jednotlivých operací, účinnost navrhovaného postupu jako celku, vzhledem k jeho vysoké rezervě v čisticí účinnosti, nemůže v podstatě ovlivnit.

Vliv jednotlivých operací na kvalitu konečného produktu lze nejlépe posoudit porovná-
ním čisticích účinností jednotlivých operací. Běžný typ protiproudého systému extrakce, kde získávaný extrakt, běžně s obsahem 18 až 25 % hmot. kaprolaktamu, je v kontaktu a v rovnováze se vstupním surovým kaprolaktamem, dosahuje 70 až 80% separace příměsí. V dalším koncovém čisticím stupni, ať již se jedná o krystalizaci nebo destilaci spojenou s rektifi-
kací vlivem značně vyšší dělicí mohutnosti těchto operací ve srovnání s extrakcí, získávají

se vedle finálního čistého produktu i zpětné proudy s obsahem příměsí, jejichž koncentrace je až o 1 řád vyšší než koncentrace příměsí v surovém produktu, přiváděném jako hlavní výrobní proud do extrakce.

Postupem podle vynálezu již v prvním stupni se dosahuje 85 až 95% separace nečistot a ve druhém stupni za současného nakoncentrování extraktu rovněž až 90% separace nečistot při 3 až 5% recirkulaci produktu. Spojením obou čisticích operací za sebou vytvoří se tak značná rezerva v čisticí účinnosti, že při provozním využití jsou z hlediska vlivu na kvalitu konečného produktu spolehlivě eliminovány až řádové odchylky v cirkulaci zpětných proudů, jakož i v koncentraci nečistot. Při praktickém využívání lze postup úspěšně využívat v širokém rozmezí teplot 10 až 60 °C pro zpětné cirkulace do 20 % hmot. vztaženo na produkci a pro koncentraci příměsí až o dva řády vyšší, než je koncentrace nečistot v surovém kaprolaktamu přiváděném do extrakce hlavního proudu.

Celkový obsah a separaci znečišťujících příměsí v jednotlivých prouděch lze sledovat určením absorpance v pásmu 290 nm nebo ještě lépe stanovením spotřeby manganistanu draselného v mg na kg produktu, která současně s mírou dvojných vazeb určuje rámcově i kvalitu produktu. Spotřeba manganistanu draselného je běžně přímo lineárně závislá na obsahu znečišťujících příměsí.

P ř í k l a d 1

V protiproudém systému bylo extrahováno 4 kg těžkých frakcí kaprolaktamu ve formě 50% roztoku 100 kilogramy čistého trichloretylénu. Zatímco těžké frakce vykazovaly spotřebu 9 800 mg KMnO_4/kg , získávaný extrakt s obsahem 3,6 % hmot. kaprolaktamu dosahoval spotřebu 34 mg KMnO_4/kg . Získaný extrakt byl uveden do protiproudého systému extrakce hlavního výrobního proudu v místě koncentrace 2,8 % hmot. kaprolaktamu v organické fázi, kde bylo extrahováno 200 kg kaprolaktamu ve formě 70% vodného roztoku 700 kg trichloretylénu. Získaný výsledný extrakt s obsahem 20 % kaprolaktamu dosáhl spotřeby 31 mg KMnO_4/kg , což odpovídalo běžné kvalitativní hodnotě při zpracování produkce bez přidání těžkých frakcí.

P ř í k l a d 2

Postupem jako v příkladu 1 byly zpracovávány těžké frakce kaprolaktamu s vyšším obsahem nečistot a spotřebou 17 500 mg KMnO_4/kg . Jako extrakční činidlo byl použit benzen. Získaný extrakt po prvním stupni extrakce při koncentraci kaprolaktamu 2,5 % hmot. vykazoval spotřebu 57 mg KMnO_4/kg a výsledný extrakt po promytí a nakoncentrování na 18 % hmot. kaprolaktamu dosáhl spotřeby 26 mg KMnO_4/kg .

Vypracovaný postup umožňuje velkoprovozní rafinaci silně znečištěných frakcí kaprolaktamu hlavně v těch případech, kde konečným čisticím stupněm je destilace. Velkou předností postupu je, že při jeho začlenění do výrobní linky je energeticky a investičně nenáročný. V důsledku značné rezervy v účinnosti čištění zajišťuje ve výrobě kaprolaktamu rovnoměrnost kvality finálního produktu i při množství nebo kvalitativních výkyvech recirkulovaných proudů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob předčištění a zpracování znečištěných frakcí ϵ -kaprolaktamu, zbývajících po jeho destilaci a rektifikaci, ve dvoustupňovém systému extrakce, převedením ϵ -kaprolaktamu do zředěného roztoku v organickém rozpouštědle s následným nekonzentrováním získaného extraktu za současného promývání vodních fází hlavního proudu extrakce, vyznačený tím, že znečištěný ϵ -kaprolaktam po přidání 0,1 až 5 dílů hmot. vody se extrahuje organickým rozpouštědlem tak, aby získaný extrakt obsahoval 2 až 10 % hmot., nejvýhodněji 3 až 5 % hmot. ϵ -kaprolaktamu, tento extrakt se podrobí praní a současně nekonzentrování vodní fází hlavního proudu v protiproudém systému extrakce ϵ -kaprolaktamu, přičemž poměr hmot. % ϵ -kaprolaktamu v přiváděném zředěném extraktu a ve výsledném extraktu hlavního proudu je vyjádřen hodnotou 0,5 až 0,01 pro rozpouštědla benzen, toluen nebo trichloretylén.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že pro extrakci znečištěných frakcí ϵ -kaprolaktamu a pro extrakci hlavního výrobního proudu se použije stejného rozpouštědla.