

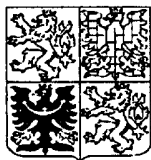
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

285 013

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1540-94**

(22) Přihlášeno: **22. 06. 94**

(40) Zveřejněno: **17. 01. 96**
(Věstník č. 1/96)

(47) Uděleno: **01. 03. 99**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 04. 99**
(Věstník č. 4/99)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 D 201/04

C 07 D 227/087

(73) Majitel patentu:

SPOLANA, a.s., Neratovice, CZ;

(72) Původce vynálezu:

Peršín Jan ing., Praha, CZ;

(54) Název vynálezu:

**Způsob provádění Beckmannova
přesmyku cyklohexanonoximu
ve dvoustupňovém provedení**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu provádění Beckmannova přesmyku dvoustupňově ve dvou reakčních stupních, přičemž z hlediska průtoku reakční směsi jsou reakční stupně zařazeny sériově. Do první reakční smyčky je uváděno 85 až 95 % oximu, vztaženo na celkový nástřik a 100 % olea, zatímco do druhé reakční smyčky je zaváděno 5 až 15 % oximu. Při tomto řešení lze dosáhnout výrazného snížení spotřeby kyseliny sírové a amoniaku bez nebezpečí snížení výtěžku na vstupní oxim a bez případného zvýšení tvorby znečišťujících látek z vedlejších reakcí oximu.

CZ 285 013 B6

Způsob provádění Beckmannova přesmyku cyklohexanonoximu ve dvoustupňovém provedení

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu provádění Beckmannova přesmyku cyklohexanonoximu na kaprolaktam v prostředí olea při výrobě kaprolaktamu.

10

Dosavadní stav techniky

Moderní reaktory pro provádění přesmyku c-oximu jsou zpravidla řešeny jako cirkulační smyčka, ve které je zařazen směšovač c-oximu, trubkový adiabatický reaktor, cirkulační čerpadlo, výměník tepla a mezizásobník.

Kinetika reakce přesmyku c-oximu na kaprolaktam je ovlivňována teplotním spádem na trubkovém reaktoru, který je závislý na cirkulaci reakční směsi, vstupní teplotě do reaktoru, výkonu reaktoru a kyselosti reakční směsi, vyjádřené jako procentický podíl kyseliny sírové a volného SO_3 přepočteného na 100% kyselinu ve směsi s kaprolaktamem.

S růstem reakční teploty a kyselosti reakční směsi se snižuje potřebný objem reaktoru, dále klesá viskozita reakční směsi, která příznivě ovlivňuje dispergaci oximu do cirkulační směsi. Na druhé straně roste podíl produktů degradace oximu a kaprolaktamu, zvyšují se náklady na kyselinu sírovou a amoniak, potřebný k neutralizaci reakční směsi v následující výrobní operaci. Snižování kyselosti reakční směsi vede k zvýšené tvorbě karboxylových kyselin a ke zvýšení nákladů na základní surovinu.

Základní řešení Beckmannova přesmyku např. podle čs. autorského osvědčení č. 161 291 je schopno dosahovat optimálních výsledků v úzkém oboru výkonů při poměrně vysoké reakční teplotě a kyselosti reakční směsi, která zpravidla leží v rozmezí 59 až 60 % H_2SO_4 . Doplnění reaktoru o pomocnou reakční smyčku (dle čs. autorského osvědčení č. 25 % 257 204), tvořenou chladičem, čerpadlem a společným mezizásobníkem se zařazenou regulací průtoku v cirkulačních smyčkách umožňuje snížení reakční teploty o 10 až 15 °C a kyselosti směsi na cca 57,5 až 58,5 % H_2SO_4 , a to v širokém oboru výkonů při současném zvýšení výtěžnosti o cca 0,5 % oproti základnímu řešení. Dosažení ještě nižší kyselosti bez poklesu výtěžků je však i u tohoto řešení problematické.

Je známo, že kvalitu reakční směsi Beckmannova přesmyku lze posuzovat podle parametrů "permanganátová spotřeba", která charakterizuje míru oxidovatelnosti reakční směsi manganistanem draselným, přičemž vyšší hodnoty značí nižší jakostní znaky a nižší výtěžnost procesu. Bylo ověřeno, že při snižování kyselosti přesmykové směsi v jednostupňovém provedení Beckmannova přesmyku zhruba pod 58 % H_2SO_4 začíná prudce stoupat parametr permanganátové spotřeby, přičemž snížení výtěžku na vstupní cyklohexanonoxim a zhoršení jakosti produktu již nelze kompenzovat výhodou snížení spotřeby olea a čpavku. Dále bylo ověřeno, že při snižující se koncentraci H_2SO_4 jsou ve větší míře generovány nečistoty z bočních reakcí oximu (kyselina aminokapronová, cyklohexanon a adipoin). Obě posledně jmenované látky a jejich kondenzáty mají nepříznivý vliv na jakost vyráběného kaprolaktamu a jsou příčinou růstu absorpance roztoku KL pro UV záření. Je-li technologie Beckmannova přesmyku vedena v jednostupňovém procesu s poměrem H_2SO_4 : KL v reakční směsi pod hodnotu 1,4, je důsledkem výrazná ztráta výtěžku na vstupní oxim a zhoršení jakosti surového kaprolaktamu.

Podstata vynálezu

- Výše uvedený nedostatek odstraňuje řešení Beckmannova přesmyku ve dvou stupních, přičemž do prvního regulačního stupně se uvádí 85 až 95 % oximu, vztaženo na celkový nástřik a 100% množství olea. Reakce probíhá při nižší teplotě a vyšší kyselosti přesmykové směsi v trubkovém reaktoru. Reakční produkt z prvního stupně, odebíraný s výhodou z pomocné dochlazovací smyčky, se vede do druhého reakčního stupně, zařazeného v sérii za reaktor prvního stupně. Ve druhém stupni se do trubkového reaktoru uvádí 5 až 15 % oximu, přepočteno na celkový nástřik, přičemž se pracuje s poměrem cirkulace ku produkované směsi přibližně 2 až 3:1. V prvním reakčním stupni je tento poměr řádově vyšší. Toto řešení umožňuje pracovat na vstupu do reaktoru druhého stupně s relativně vyšší koncentrací H_2SO_4 oproti konečnému výstupu reakční směsi. Malý objem reaktoru umožňuje i mírné zvýšení teploty, které kompenzuje pokles reakční rychlosti v důsledku snížené kyselosti reakční směsi.
- Výše uvedené řešení umožňuje provádět Beckmannův přesmyk s vysokým výtěžkem při celkově nižší kyselosti reakční směsi na úrovni 54 až 56 % H_2SO_4 . K prudkému nárůstu parametru permanganátové spotřeby pak v tomto uspořádání dochází až pod kyselostí 55 % H_2SO_4 , tj. pod hodnotou poměru H_2SO_4 : KL 1,22. Snížení spotřeby olea a čpavku je pak v tomto uspořádání možné bez významného snížení výtěžků na oxim a bez nebezpečného zvýšení obsahu jakosti nebezpečných vedlejších produktů z bočních reakcí oximu.

Příklady provedení

25

Příklad 1

- Bylo použito zařízení obsahující reakční a dochlazovací smyčku. Při výkonu 5,5 t/h oximu o obsahu 4 % vody bylo dávkováno oleum o obsahu 106 % H_2SO_4 . V první reakční smyčce bylo při cirkulaci 180 m³/h reakční směsi odebráno 60 % reakčního tepla, ve druhé dochlazovací smyčce při shodné cirkulaci 40 % reakčního tepla. Celková kyselost na výstupu reakční směsi z mezizásobníku činila 58,0 % H_2SO_4 . Celkem byla dosažena spotřeba 7,59 t/h H_2SO_4 a následně spotřeba 2,63 t/h NH_3 na neutralizaci reakční směsi. Reakční směs před neutralizací dosahovala úrovně parametru permanganátové spotřeby 2300 mg KMnO_4 /kg. Při analýze surového kaprolaktamu připraveného neutralizací reakční směsi byl zjištěn celkový obsah nečistot detegovaných plynovou chromatografií 978 ppm, z toho 896 ppm cyklohexanonu a adipoinu.

40

Příklad 2

- Bylo použito zařízení dle příkladu 1, za podmínek příkladu 1 s tím, že dávkování olea bylo sníženo tak, že koncentrace kyseliny sírové v reakční směsi dosahovala 55 %. Spotřeba kyseliny sírové byla snížena na 6,72 t/h a 2,336 t/h amoniaku na následnou neutralizaci. Byla produkována reakční směs charakterizovaná permanganátovou spotřebou 4300 mg KMnO_4 /kg při celkovém obsahu nečistot 1992 ppm, z toho 1707 ppm adipoinu a cyklohexanonu.

Příklad 3

- Bylo použito zařízení obsahující podle vynálezu dvě sériově zařazené reakční smyčky s dochlazovací smyčkou. Celkový nástřik oximu 5,5 t/h s obsahem vody 4 % byl rozdělen tak, že do prvního reakčního stupně bylo vedeno 4,675 t oximu, tj. 85 % z celkového nástřiku a takové množství olea o koncentraci 106 % H_2SO_4 , že celková kyselost na výstupu reakční směsi z mezizásobníku druhé reakční smyčky dosahovala 55 % H_2SO_4 při koncentraci 4,5 % volného

SO₃ Při cirkulaci 180 m³/h reakční směsi v reakční a dochlazovací smyčce prvního reakčního stupně bylo v reakční smyčce prvního stupně odváděno 45 %, v dochlazovací smyčce 40 % a v reakční smyčce druhého stupně 15 % celkového reakčního tepla. V mezizásobníku prvního reakčního stupně byla dosažena teplota 105 °C při celkové kyselosti 59 % H₂SO₄ a obsahu 7 % volného SO₃. Do druhého reakčního stupně bylo dávkováno 0,825 t/h oximu, přičemž ve druhé reakční smyčce bylo ve vyrovnávací nádrži dosaženo cirkulace 40 m³/h reakční směsi. Spotřeba H₂SO₄ byla snížena na 6,72 t/h a následná spotřeba amoniaku na 2,33 t/h. Reakční směs dosahovala parametru permanganátové spotřeby 2200 mg/kg, celkový obsah nečistot detegovatelných plynovou chromatografií v surovém kaprolaktamu, připraveném neutralizací reakční směsi, činil 1080 ppm při obsahu 1031 ppm cyklohexanonu a adipoinu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob provádění Beckmannova přesmyku cyklohexanonoximu při výrobě kaprolaktamu v cirkulační smyčce v prostředí olea při teplotách 70 až 130 °C a aciditě přesmykové směsi 54 až 61,5 % hmotnostních H₂SO₄, **v y z n a č e n ý t í m**, že přesmyk oximu se provádí dvou-stupňově ve dvou oddělených reakčních stupních tvořených cirkulační smyčkou, přičemž do prvního reakčního stupně se přivádí 85 až 95 % oximu, vztaženo k celkovému nástřiku oximu a 100 % celkového nástřiku olea, přičemž hmotnostní poměr kyseliny sírové v prvním reakčním stupni, vyjádřený celkovou aciditou reakční směsi, vztažený ke kaprolaktamu, leží v rozmezí 1,6 až 1,35, do druhého reakčního stupně se přivádí reakční směs z prvního reakčního stupně, která se před vstupem do reaktoru mísí v poměru 1 : 1 až 6 s reakční směsí cirkulující ve druhém reakčním stupni a 5 až 15 % oximu, vztaženo na celkový nástřik oximu, přičemž hmotnostní poměr kyseliny sírové, vyjádřený celkovou kyselostí reakční směsi ke kaprolaktamu, leží ve druhém reakčním stupni v rozmezí 1,10 až 1,35.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č e n ý t í m**, že poměr cirkulace reakční směsi v prvním reakčním stupni ku cirkulaci reakční směsi ve druhém stupni činí 1 : 0,05 až 0,35, přičemž reakční směs je z prvního stupně přiváděna do cirkulační smyčky druhého stupně za odvod reakční směsi a před nástřik oximu.

Konec dokumentu
