

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

303 428

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C01B 21/14 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2003-1626**
(22) Přihlášeno: **12.12.2001**
(30) Právo přednosti: **14.12.2000 DE 10062325**
(40) Zveřejněno: **15.10.2003**
(**Věstník č. 10/2003**)
(47) Uděleno: **01.08.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.09.2012**
(**Věstník č. 37/2012**)
(86) PCT číslo: **PCT/EP2001/014578**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2002/048031**

(56) Relevantní dokumenty:

EP 0334121 A; CZ 9603312 A; EP 0059366 A; US 3313595 A.

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE

(72) Původce:

Bender Michael, Ludwigshafen, DE
Wilfinger Hans Jörg, Schifferstadt, DE
Schenkel Albert, Ludwigshafen, DE

(74) Zástupce:

JUDr. Petr Kalenský, Hálkova 2, Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

Způsob kontinuální výroby hydroxylamonných solí

(57) Anotace:

Způsob kontinuální výroby hydroxylamonných solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého s vodíkem ve zředěném vodnatém roztoku minerální soli ve více za sebou zařazených reakčních stupních spočívá v tom, že přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny se před přívodem do více za sebou zařazených reakčních stupňů rozdělí na alespoň dva dílčí proudy, první z uvedených dílčích proudů se zavede do prvního reakčního stupně, druhý z uvedených dílčích proudů se zavede do jiného než prvního reakčního stupně, přičemž se přítok zředěného vodného roztoku minerální kyseliny do více za sebou zařazených reakčních stupňů řídí pomocí hodnoty pH tohoto jiného než prvního reakčního stupně.

CZ 303428 B6

Způsob kontinuální výroby hydroxylamonných solí

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu kontinuální výroby hydroxylamonných solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého s vodíkem ve zředěném vodnatém roztoku minerální soli ve více za sebou zařazených reakčních stupních.

Dosavadní stav techniky

Kontinuální výroba hydroxylamonných solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého s vodíkem ve zředěném vodnatém roztoku minerální soli v přítomnosti suspendovaného katalyzátoru z ušlechtilého kovu je známým postupem a je popsána například v DE-C-1 177 118. Přitom je vodnatý roztok minerální kyseliny, který obsahuje suspendovaný katalyzátor, veden více za sebou zařazenými reakčními stupni, do každého reakčního stupně se vede směs z oxidu dusnatého a vodík a v posledním reakčním stupni se odebírá roztok hydroxylamonné soli, obsahující katalyzátor. U tohoto postupu je nevýhodný vznik nežádoucích vedlejších produktů, jako je oxid dusný, dusík a amonné soli, které vedou ke zmenšení výtěžku hydroxylamonných solí a vedle toho v případě vysoké koncentrace oxidu dusného vedou k explozivním směsím.

K redukci vzniku vedlejších produktů u této reakce se v EP-B-0 059 366 navrhuje udržovat v posledním reakčním stupni hodnotu pH nižší než 2,0 a pomocí hodnoty pH v tomto posledním reakčním stupni řídit přívod čerstvého vodnatého roztoku minerální soli. Neuspokojivý je u tohoto postupu sklon měřené veličiny (hodnota pH v posledním reakčním stupni) a řídicí veličiny (přívod vodnatého roztoku minerální kyseliny do prvního reakčního stupně) k oscilaci, která zejména při vysokých obrazech oxidu dusnatého vede ke snížení výtěžku z důvodu vzniku vedlejšího produktu.

Podstata vynálezu

Předložený vynález spočívá v úkolu navrhnout způsob, který umožňuje kontinuální výrobu hydroxylamonných solí katalytickou redukcí dusíku s vodíkem ve zředěném vodnatém roztoku minerální soli ve více za sebou zařazených reakčních stupních technicky jednoduchým postupem a při zabránění shora uvedeným nevýhodám.

Proto byl vyvinut způsob, který spočívá v tom, že

přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny se před přívodem do více za sebou zařazených reakčních stupňů rozdělí na alespoň dva dílčí proudy,

první z uvedených dílčích proudů se zavede do prvního reakčního stupně,

druhý z uvedených dílčích proudů se zavede do jiného než prvního reakčního stupně, přičemž se přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny do více za sebou zařazených reakčních stupňů řídí pomocí hodnoty pH tohoto jiného než prvního reakčního stupně.

Zpravidla se používá vodík a oxid dusnatý v molárním poměru 1,5 : 1 až 6:1. Zvláště dobré výsledky se obdrží, když se dbá na to, aby se v jednotlivých reakčních stupních udržoval molární poměr vodíku k oxidu dusnatému 1,5 : 1 až 2,5 : 1, zejména 2 : 1.

Obecně se používají jako minerální kyseliny neredukovatelné silné minerální kyseliny, jako kyselina chloristá, kyselina dusičná, kyselina sírová, nebo kyselina fosforečná, nebo kyselé soli,

jako hydrogensíran amonný, nebo jejich směsi. Přednostně přichází do úvahy kyselina sírová, nebo hydrogensíran amonný, nebo jeho směsi, zejména kyselina sírová.

5 Zpravidla se vychází ze 4 až 6 normálního vodnatého roztoku minerální kyseliny. V reakčních stupních obvykle nastává pokles koncentrace kyseliny.

Reakce může výhodně probíhat za zvýšených teplot v rozsahu 30 až 80 °C, zejména 40 až 60 °C.

10 Reakce může probíhat zpravidla za běžného tlaku v okolí a za zvýšeného tlaku, například při přetlaku vzhledem k tlaku v okolí až 10 MPa, přednostně až 5 MPa, zejména až 3 MPa.

15 Jako katalyzátor pro redukci oxidu dusnatého přichází s výhodou do úvahy katalyzátory z ušlechtilého kovu, přednostně platiny, které se obecně používají nanesené na nosiči, přednostně na uhlíku, zejména na grafitu. Zvláště se osvědčuje platina na uhlíku, zejména na grafitu. Katalyzátory se používají v jemné formě. Přednostně takový katalyzátor obsahuje 0,2 až 5 hmotn. % platiny. Výhodně obsahují katalyzátory přídavně jeden nebo více prvků 5. skupiny periodické soustavy s atomovou hmotností přes 31, 6. skupiny periodické soustavy s atomovou hmotností přes 31, nebo síru obsahující sloučeniny jako kontaminující složky. Vhodné katalyzátory a jejich výroba jsou popsány například v DE-C-1 088 037, DE-C-920 963, DE-C-956 038, DE-C-945 752
20 a EP-0 059 366.

Reakce se provádí ve více za sebou zařazených reakčních stupních. Zpravidla se používá 2 až 10 reakčních stupňů, přednostně 4 až 8 reakčních stupňů. Výhodně se reakční stupně komunikačně propojí.

25 Přednostně se do reakčních stupňů přivádí vodnatý roztok minerální kyseliny, který obsahuje suspendovaný katalyzátor.

30 Podle vynálezu se přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny před přívodem do více za sebou zařazených reakčních stupňů rozdělí na alespoň dva, například dva, tři, nebo čtyři, přednostně dva dílčí proudy.

35 Podle vynálezu se přivádí první z uvedených dílčích proudů do prvního reakčního stupně a druhý z uvedených dílčích proudů do jiného než prvního reakčního stupně, přednostně do posledního reakčního stupně.

40 Jestliže se používají dva dílčí proudy, musí ležet poměr objemových proudů prvního z uvedených dílčích proudů k druhému z uvedených dílčích proudů v rozsahu 100 : 1 až 5 : 1, přednostně 20 : 1 až 10 : 1.

První z uvedených dílčích proudů potom protéká po sobě jednotlivými reakčními stupni, přičemž obsah hydroxylamonné soli za spotřeby kyseliny nepřetržitě vzrůstá.

45 Z posledního reakčního stupně se reakční směs odebírá v takovém množství, jak se do reakčních stupňů přivádí zředěný roztok minerální kyseliny.

Výhodně se reakční stupně zavází směsí z oxidu dusnatého a vodíku odděleně, shromažďují se vznikající odpadní plyny a přivádí se, výhodně po ochuzení o vedlejší produkty a po přidavku oxidu dusnatého, do reakčních stupňů, přednostně do prvního reakčního stupně.

50 Podle vynálezu se řídí přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny ve více za sebou zařazených reakčních stupních prostřednictvím hodnoty pH reakčního stupně, do kterého se přivádí druhý z uvedených dílčích proudů. Měření hodnoty pH se může provádět známým způsobem.

bem kontinuálně, například prostřednictvím komerčně dostupných elektrod, nebo diskontinuálně, například prostřednictvím pH papírku, nebo pH měřicích tyček.

5 Uvedená hodnota pH má být menší než 2, přednostně má ležet v rozsahu 0,9 až 1,8. Jestliže se jako minerální kyselina používá kyselina sírová, pak se jako zvláště výhodná jeví hodnota pH v rozsahu 1,0 až 1,5.

10 Řízení uvedené hodnoty pH se může provést technicky jednoduchým způsobem regulací uvedeného dílčího proudu. Ve výhodné podobě provedení se udržuje první dílčí proud konstantní a uvedená hodnota pH se reguluje prostřednictvím druhého dílčího proudu.

Hydroxylamonná sůl, která se obdrží podle způsobu podle vynálezu, je vhodná k výrobě cyklohexanonoximu, výchozí sloučeniny pro výrobu kaprolaktamu.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Způsob kontinuální výroby hydroxylamonných solí katalytickou redukcí oxidu dusnatého s vodíkem ve zředěném vodnatém roztoku minerální soli ve více za sebou zařazených reakčních stupních, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že

25 přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny se před přívodem do více za sebou zařazených reakčních stupňů rozděljuje na alespoň dva dílčí proudy,

první z uvedených dílčích proudů se zavádí do prvního reakčního stupně,

druhý z uvedených dílčích proudů se zavádí do jiného než prvního reakčního stupně, přičemž se přítok zředěného vodnatého roztoku minerální kyseliny do více za sebou zařazených reakčních stupňů řídí pomocí hodnoty pH tohoto jiného než prvního reakčního stupně.

30

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že druhý z uvedených dílčích proudů se zavádí do posledního ze za sebou umístěných reakčních stupňů.

35 3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že v reakčním stupni, do kterého se zavádí druhý z uvedených dílčích proudů, se udržuje hodnota pH menší než 2.

4. Způsob podle nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako minerální kyselina se používá kyselina sírová.

40 5. Způsob podle nároků 1 až 4, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako minerální kyselina se používá kyselina sírová, druhý z uvedených proudů se zavádí do posledního ze za sebou zařazených reakčních stupňů a v tomto stupni se udržuje hodnota pH v rozsahu 1,0 až 1,5.

45

Konec dokumentu
