



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81675 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
C07D 223/00  
B01J 19/26  
C07D 201/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КАПРОЛАКТАМУ БАГАТОСТУПІНЧАТИМ ПЕРЕГРУПУВАННЯМ БЕКМАНА

1

(21) а200512401  
(22) 17.05.2004  
(24) 25.01.2008  
(86) РСТ/EP2004/005340, 17.05.2004  
(31) 03076589.5  
(32) 23.05.2003  
(33) EP  
(31) 03076590.3  
(32) 23.05.2003  
(33) EP  
(31) 03076591.1  
(32) 23.05.2003  
(33) EP  
(31) 03076592.9  
(32) 23.05.2003  
(33) EP  
(72) СМЕТС ТЕОДОРУС МАРІЯ, ЛЕММЕНС  
ЙОАННЕС АЛЬБЕРТУС ВІЛЬХЕЛЬМУС, NL/NL,  
ТОМІССЕН ПЕТРУС ЙОЗЕФ ХУБЕРТУС  
(73) ДСМ АЙ ПИ ЕССЕТС Б.В.  
(56) US 3914217 А, 21.10.1975  
(57) 1. Спосіб одержання капролактаму  
багатоступінчатим перегрупуванням Бекмана  
циклогексаноноксиму, який подають в реакційну  
суміш, яка містить сірчану кислоту,  $SO_3$  і  
капролактam, причому вміст  $SO_3$  в реакційній  
суміші принаймні на останній стадії  
перегрупування складає між 9 і 20% мас. і мольне  
відношення М реакційної суміші, що визначають як  
 $(\eta_{SO_3} + \eta_{H_2SO_4}) / \eta_{cap}$ , принаймні на останній стадії  
перегрупування складає між 1 і 1,4, де  
 $\eta_{SO_3}$  = кількості  $SO_3$  в реакційній суміші, в молях,  
 $\eta_{H_2SO_4}$  = кількості  $H_2SO_4$  в реакційній суміші, в  
молях,  
 $\eta_{cap}$  = кількості капролактаму в реакційній суміші, в  
молях,  
та для підтримання реакційної суміші додають  
олеум.

с)

2

2. Спосіб за п. 1, в якому мольне відношення М  
реакційної суміші принаймні на останній стадії  
перегрупування складає між 1,15 і 1,4 і вміст  $SO_3$  в  
реакційній суміші принаймні на останній стадії  
перегрупування складає між 10 і 18% мас.  
3. Спосіб за п. 1, який є безперервним, в якому:  
а) подають олеум і циклогексаноноксим в першу  
реакційну суміш, що містить капролактam, сірчану  
кислоту і  $SO_3$ ,  
б) подають частину першої реакційної суміші і  
циклогексаноноксим в другу реакційну суміш, що  
містить капролактam, сірчану кислоту і  $SO_3$ , де  
мольне відношення М другої реакційної суміші  
складає між 1,0 і 1,4 і вміст  $SO_3$  у другій реакційній  
суміші складає між 9 і 20% мас,  
с) відводять частину другої реакційної суміші.  
4. Спосіб за п. 1, який є безперервним, в якому:  
а) подають олеум і циклогексаноноксим в першу  
реакційну суміш, яка містить капролактam, сірчану  
кислоту і  $SO_3$ ,  
б) подають частину першої реакційної суміші і  
циклогексаноноксим у другу реакційну суміш, яка  
містить капролактam, сірчану кислоту і  $SO_3$ ,  
с) відводять частину другої реакційної суміші,  
д) подають частину другої реакційної суміші і  
циклогексаноноксим в третю реакційну суміш, що  
містить капролактam, сірчану кислоту і  $SO_3$ , при  
цьому мольне відношення М в третій реакційній  
суміші складає між 1,0 і 1,4 і вміст  $SO_3$  в третій  
реакційній суміші складає між 9 і 20% мас., і  
е) відводять частину третьої реакційної суміші.  
5. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-4, в якому  
циклогексаноноксим містить води менше 2% мас.  
6. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-5, в якому  
циклогексаноноксим містить води менше 1% мас.  
7. Спосіб за будь-яким одним з пп. 1-6, в якому  
циклогексаноноксим одержують за допомогою:  
а) приготування органічного середовища, що  
містить циклогексаноноксим, розчинений в  
органічному розчиннику,  
б) відділення дистиляцією циклогексаноноксиму  
від вказаного органічного середовища.

(13) C2

(11) 81675

(19) UA

Винахід відноситься до способу отримання капролактаму за допомогою перегрупування Бекмана циклогексаноноксиму, що подається в реакційну суміш, що містить, (i) сірчану кислоту, (ii)  $\text{SO}_3$  і (iii) капролактаму.

Капролактаму може бути отриманий за допомогою перегрупування циклогексаноноксиму за Бекманом. Таке перегрупування Бекмана може бути проведено домішуванням циклогексаноноксиму до реакційної суміші, що містить капролактаму, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ . В такому способі сірчана кислота і  $\text{SO}_3$  чинять каталітичну дію на перетворення циклогексаноноксиму в капролактаму. Таке перетворення, як відомо, відбувається миттєво.

Такий спосіб описаний, наприклад, в патенті США 3914217. У способі, як він описаний в патенті США 3914217, перегрупування Бекмана проводиться послідовно в три стадії. Циклогексаноноксिम подається на кожну стадію, що містить циркулюючу суміш для перегрупування, що має відношення маси сірчаної кислоти +  $\text{SO}_3$  до маси капролактаму і вміст  $\text{SO}_3$ , що знаходяться в певному діапазоні. Циркулююча суміш для перегрупування в першій стадії має відношення маси сірчаної кислоти +  $\text{SO}_3$  до маси капролактаму від 1,33 до 1,80 (мольне відношення від 1,55 до 2,17) і вміст  $\text{SO}_3$  від 2 до 14% мас; циркулююча суміш для перегрупування у другій стадії має відношення маси сірчаної кислоти +  $\text{SO}_3$  до маси капролактаму від 1,14 до 1,31 (мольне відношення від 1,32 до 1,55) і вміст  $\text{SO}_3$  щонайменше 0,82% мас, переважно від 0,82 до 6,5% мас, і циркулююча суміш для перегрупування на третій стадії має відношення маси сірчаної кислоти +  $\text{SO}_3$  до маси капролактаму від 1,00 до 1,13 (мольне відношення від 1,15 до 1,33) і вміст  $\text{SO}_3$  щонайменше 0,4% мас, переважно від 0,4 до 4% мас. Реакційна суміш, отримана на третій стадії перегрупування, що по суті містить капролактаму, сірчану кислоту і можливо залишковий триоксид сірки, подається в реакторну систему разом з аміаком, водою і розчинником, таким як толуол. Сірчана кислота і  $\text{SO}_3$  нейтралізуються перетворенням сірчаної кислоти і  $\text{SO}_3$  в сульфат амонію і одночасно капролактаму екстрагується з розчину сульфату амонію, що утворився в цій системі.

Відомо, що перегрупування може бути здійснене при різних значеннях мольного відношення М. Це особливо випадок для так званого багаступінчастого перегрупування, в якому мольне відношення М реакційної суміші зменшується на кожній наступній стадії.

Однак виявилось, що в способі, який, наприклад, був описаний в патенті США 3914217, вихід капролактаму все ще був малий при роботі з низьким мольним відношенням.

Як було тут використано, мольне відношення М реакційної суміші визначається як  $(n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4})/n_{\text{cap}}$ , де  $n_{\text{SO}_3}$  = кількості  $\text{SO}_3$  в реакційній суміші, в молях (1 моль  $\text{SO}_3$  відповідає 80г),  $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  - кількості  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакційній суміші, в молях (1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідає 98г) і  $n_{\text{cap}}$  = кількості капролактаму в реакційній суміші, в

молях (1 моль капролактаму відповідає 113г). Як тут використовується, під вмістом  $\text{SO}_3$  (в % мас.) мається на увазі кількість  $\text{SO}_3$  (в грамах) по відношенню до всієї кількості (в грамах) реакційної суміші, що містить сірчану кислоту,  $\text{SO}_3$  і капролактаму. Під  $\text{SO}_3$  розуміється  $\text{SO}_3$ , яка може бути проаналізована, як така в реакційній суміші.

Задачею винаходу є спосіб отримання капролактаму перегрупуванням Бекмана циклогексаноноксиму з підвищеним виходом капролактаму при роботі при низькому мольному відношенні.

Ця мета досягається при вмісті  $\text{SO}_3$  в реакційній суміші від 9 до 20% мас. і при мольному відношенні М реакційної суміші, що визначається як  $(n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4})/n_{\text{cap}}$ , від 1 до 1,4, де

$n_{\text{SO}_3}$  = кількості  $\text{SO}_3$  в реакційній суміші, в молях,

$n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = кількості  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в реакційній суміші, в молях,

$n_{\text{cap}}$  = кількості капролактаму в реакційній суміші, в молях.

Виявилось, що при способі згідно з винаходом підвищується вихід капролактаму, коли проводять перегрупування Бекмана циклогексаноноксиму. Робота при низькому мольному відношенні вигідна, оскільки вона приводить до утворення меншої кількості сульфату амонію під час подальшої нейтралізації.

У способі за винаходом підвищується якість отриманого капролактаму, оскільки менше утворюється побічних продуктів.

Виявилось також дивно, що незважаючи на високі кількості  $\text{SO}_3$ , на якість капролактаму це не вплинуло негативно.

Як тут використовується, вміст  $\text{SO}_3$  (в % мас.) дається відносно маси реакційної суміші, що містить сірчану кислоту,  $\text{SO}_3$  і капролактаму.

Згідно з винаходом циклогексаноноксिम вводиться в реакційну суміш, що містить сірчану кислоту,  $\text{SO}_3$  і капролактаму, і що має мольне відношення від 1 до 1,4 і вміст  $\text{SO}_3$  від 9 до 20% мас, переважно вище 10% мас, більш переважно вище 12% мас. і переважно менше 18% мас. Переважно, щоб мольне відношення М реакційної суміші було від 1,15 до 1,4 і вміст  $\text{SO}_3$  в реакційній суміші був від 9 до 20% мас, переважно вище 10% мас, більш переважно вище 12% мас і переважно менше 18% мас. Як тут використовується, значення М, концентрації  $\text{SO}_3$  і температури реакційної суміші відносяться особливо до цих значень реакційної суміші, отриманої після подачі ціслогексаноноксиму в реакційну суміш. Значення М і вмісту  $\text{SO}_3$  можуть бути отримані будь-яким відповідним способом. У переважному втіленні спосіб є безперервним, причому вказаний спосіб переважно включає в себе підтримку реакційної суміші в стані циркуляції, подачу суміші, що містить сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ , наприклад, олеум, або реакційної суміші, що містить капролактаму, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ , в циркулюючу реакційну суміш, і відведення частини циркулюючої реакційної суміші. Кількість суміші, що містить сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ , вміст  $\text{SO}_3$  в ній, кількість циклогексаноноксиму, що подається в циркулюючу

реакційну суміш, і вміст води в оксимі, що подається в циркулюючу реакційну суміш, може вибиратися таким чином, щоб М і вміст  $\text{SO}_3$  мали переважні значення. Олеум може мати будь-яку прийнятну концентрацію  $\text{SO}_3$ , наприклад, від 18 до 35% мас.  $\text{SO}_3$ .

Переважно, щоб циклогексанооксим вводився в реакційну суміш, що має вміст води менше 2% мас, більш переважно менше 1% мас, переважно менше 0,2% мас. і навіть більш переважно менше 0,1% мас. Подача циклогексанооксиму, що має такий малий вміст води, переважна, оскільки вона забезпечує ефективне отримання реакційної суміші, що має вміст  $\text{SO}_3$  вище 9% мас, і додавання великих кількостей  $\text{SO}_3$  не потрібне. Додавання циклогексанооксиму, що має такий вміст води, робить можливим здійснення перегрупування Бекмана при низькому мольному відношенні і в той же самий час при високому вмісті  $\text{SO}_3$ , і додавання великих кількостей  $\text{SO}_3$  не потрібне. Здійснення перегрупування Бекмана при низькому мольному відношенні і високому вмісті  $\text{SO}_3$  переважне, оскільки це приводить до підвищення виходу капролактаму, а кількість сульфату амонію під час подальшої нейтралізації не збільшується (таке саме мольне відношення). Крім того, великі кількості  $\text{SO}_3$  при такому низькому мольному відношенні приводять до підвищеної якості отриманого капролактаму.

Температура, при якій проводиться перегрупування Бекмана в реакційній суміші, що має мольне відношення від 1 до 1,4 і вміст  $\text{SO}_3$  від 9 до 20% мас, може мати будь-яку відповідну величину. Переважно, щоб температура була від 70 до 130°C, більш переважно, щоб температура була від 80 до 120°C.

У переважному втіленні перегрупування проводиться в декілька стадій, сполучених послідовно, в яких мольне відношення М реакційної суміші переважно зменшується в кожній наступній стадії (тут також звана багатоступінчастим перегрупуванням). Переважно, щоб перегрупування проводилося щонайменше в дві і більше стадій, переважно щонайменше в три стадії, сполучені послідовно. Кожна з цих стадій завантажуються циклогексанооксимом і переважно, щоб весь необхідний олеум завантажувався на першій стадії. Переважно, щоб циклогексанооксим подавався на кожну стадію і щоб при цьому його кількість зменшувалась від стадії до стадії. Це переважно, оскільки через більш низьке мольне відношення на кожній наступній стадії, вихід капролактаму зменшується на кожній наступній стадії. Подача циклогексанооксиму на кожну стадію, яка проводиться таким чином, щоб його кількість зменшувалась на кожній наступній стадії, приводить до того, що загальний високий вихід капролактаму зберігається при порівняльній кількості утвореного сульфату амонію як побічного продукту. При багатоступінчастому перегрупуванні перегрупування Бекмана на кожній стадії переважно проводиться в циркулюючій реакційній суміші, що містить капролактаму, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ , за допомогою безперервної подачі

циклогексанооксиму і окремо від цього, олеуму (перша стадія) відповідно до кількості циркулюючої реакційної суміші, що відводиться від попередньої стадії (якщо така є), в циркулюючу реакційну суміш і за допомогою безперервного відведення кількості циркулюючої реакційної суміші, еквівалентної кількості циклогексанооксиму і кількості олеуму (перша стадія), відповідно до кількості циркулюючої реакційної суміші, що відводиться від попередньої стадії (якщо така є), і що вводиться в циркулюючу реакційну суміш, і за допомогою безперервної подачі вказаної кількості на наступну стадію (якщо така є). На останній стадії багатоступінчастого перегрупування частина циркулюючої реакційної суміші, яка переважно відводиться, еквівалентна кількості циклогексанооксиму і кількості циркулюючої реакційної суміші, відведений від попередньої стадії і введеній в циркулюючу реакційну суміш останньої стадії; з вказаної частини регенерується капролактаму. Переважно, щоб олеум безперервно вводився в циркулюючу реакційну суміш першої стадії в кількості, достатній для збереження мольного відношення М циркулюючої реакційної суміші щонайменше на останній стадії багатоступінчастого перегрупування в діапазоні від 1 до 1,4. Робота при такому низькому мольному відношенні і високому вмісті  $\text{SO}_3$  переважна особливо на останній стадії багатоступінчастого перегрупування, оскільки низькі мольні відношення на останній стадії багатоступінчастого перегрупування приводять до утворення малих кількостей сульфату амонію під час подальшої нейтралізації, а високі кількості  $\text{SO}_3$  при такому низькому мольному відношенні приводять до підвищеного виходу капролактаму і додатково приводять до підвищення якості отриманого капролактаму.

В одному переважному втіленні винаходу перегрупування проводиться в дві стадії, сполучені послідовно. У цьому втіленні капролактаму переважно отримували безперервним способом, що включає в себе:

а) подачу (i) олеуму і (ii) циклогексанооксиму в першу реакційну суміш, що містить капролактаму, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ ,

б) подачу (iii) частини першої реакційної суміші і (iv) циклогексанооксиму в другу реакційну суміш, що містить капролактаму, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ , де мольне відношення М другої реакційної суміші складає від 1,0 до 1,4 і вміст  $\text{SO}_3$  у другій реакційній суміші складає від 9 до 20% мас, і

є) відведення частини другої реакційної суміші, з якої регенерується капролактаму. Переважно, щоб перша і друга реакційні суміші підтримувалися в стані циркуляції.

У ще більш переважному втіленні винаходу перегрупування проводиться в три стадії, сполучені послідовно. У цьому втіленні капролактаму отримують безперервним способом, що включає в себе:

а) подачу (i) олеуму і (ii) циклогексанооксиму в першу реакційну суміш, що містить капролактаму, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ ,

b) подачу (iii) частини першої реакційної суміші і (iv) циклогексаноноксиму в другу реакційну суміш, що містить капролактам, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ ,

c) відведення частини другої реакційної суміші,

d) подачу (н) частини другої реакційної суміші і (vi) циклогексаноноксиму в третю реакційну суміш, що містить капролактам, сірчану кислоту і  $\text{SO}_3$ , де мольне відношення М третьої реакційної суміші складає від 1,0 до 1,4 і вміст  $\text{SO}_3$  в третій реакційній суміші складає від 9 до 20% мас, і

e) відведення частини третьої реакційної суміші, з якої регенерується капролактам. Переважно, щоб перша, друга і третя реакційні суміші підтримувалися в стані циркуляції.

Виявилося, що ефективним способом здійснення двоступінчастого або тріступінчастого перегрупування, в якому друга або третя суміш для перегрупування має мольне відношення М від 1,0 до 1,4 і вміст  $\text{SO}_3$  від 9 до 20% мас, є введення циклогексаноноксиму у вказану суміш для перегрупування, причому вказаний циклогексаноноксим має вміст води менше 2% мас, переважно менше 1% мас, переважно менше 0,2% мас, і навіть більш переважно менше 0,1% мас. Використання циклогексаноноксиму, що має вміст води менше за 2% мас, переважно тому, що використання циклогексаноноксиму з такою малою кількістю води приводить до того, що може бути забезпечене низьке мольне відношення в поєднанні з високим вмістом  $\text{SO}_3$  без додавання великих кількостей  $\text{SO}_3$ . Додавання великих кількостей  $\text{SO}_3$  не вигідне, оскільки в олеумі тоді повинна бути висока концентрація  $\text{SO}_3$  (суміш  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ ), що не вигідно з економічної точки зору, або через зростання ризику димлення олеуму і зменшення його текучості, або ж при використанні олеуму з порівняно низькою концентрацією  $\text{SO}_3$  треба буде подавати великі кількості олеуму в суміш для перегрупування з розрахунку на кількість оксиму, що приводить до утворення великих кількостей побічного продукту (сульфату амонію) під час подальшої нейтралізації. Введення циклогексаноноксиму, що має такий низький вміст води, переважно, оскільки може бути отриманий більш високий вихід капролактаму для даної кількості доданого  $\text{SO}_3$ , або треба буде додавати менше  $\text{SO}_3$  для отримання заданого виходу капролактаму. Крім того, введення циклогексаноноксиму, що має такий низький вміст води, переважно, оскільки може бути досягнута більш висока якість отриманого капролактаму для даної кількості  $\text{SO}_3$ , доданої в процес, або треба буде додавати менше  $\text{SO}_3$ , щоб отримати капролактама заданої якості.

Одним способом отримання циклогексаноноксиму, що має вміст води менше 2% мас, є сушіння циклогексаноноксиму з високим вмістом води, наприклад, інертним газом. Переважним способом отримання циклогексаноноксиму із вмістом води менше 2% мас, є спосіб, в якому циклогексаноноксим отримують за допомогою:

a) приготування органічного середовища, що містить циклогексаноноксим, розчинений в органічному розчиннику, і

b) відділення дистиляцією циклогексаноноксиму від вказаного органічного середовища.

Приготування органічного середовища, що містить циклогексаноноксим, розчинений в органічному розчиннику, переважно здійснюється контактуванням в реакційній зоні в протитечії потоку розчину циклогексанону в органічному розчиннику, який є також розчинником для циклогексаноноксиму, з потоком фосфату, що містить буфер, водним розчином гідроксиламонію; і видаленням з реакційної зони органічного середовища з циклогексаноноксиму, розчиненого у вказаному органічному розчиннику. Особливо прийнятними органічними розчинниками для використання в способі приготування циклогексаноноксиму є толуол і бензол. Як органічний розчинник переважно використовуються толуол. Фосфат, що містить буфер, водне реакційне середовище переважно безперервно рециркулюються між зоною синтезу гідроксиламонію і зоною синтезу циклогексаноноксиму. У зоні синтезу гідроксиламонію гідроксиламоній утворюється каталітичним відновленням воднем нітратних іонів або окису азоту. У зоні синтезу циклогексаноноксиму гідроксиламоній, що утворився в зоні синтезу гідроксиламонію, вступає в реакцію з циклогексаном з утворенням циклогексаноноксиму. Циклогексаноноксим потім може бути виділений з водного реакційного середовища, яке рециркулюється в зону синтезу гідроксиламонію. Органічне середовище, що містить утворений циклогексаноноксим, розчинений у вказаному органічному розчиннику, відводиться із зони реакції і може бути продистильований для регенерації циклогексаноноксиму, що має, наприклад, вміст води менше 2% мас, менше 1% мас, менше 0,2% мас, або навіть менше 0,1% мас.

Органічне середовище звичайно містить циклогексаноноксим, вказаний органічний розчинник і можливо циклогексанон. У випадку, якщо органічне середовище містить циклогексанон, концентрація циклогексанону в органічному середовищі може бути вищою за 0,1% мас, переважно вище за 0,5% мас, найбільш переважно вище 1% мас. Концентрація циклогексанону в органічному середовищі може бути нижчою за 10% мас, переважно нижче 5% мас. Концентрація циклогексаноноксиму в органічному середовищі може бути вищою за 5% мас, переважно вище 10% мас, більш переважно вище 25% мас і може бути нижчою за 60% мас, переважно нижче 50% мас. Концентрація органічного розчинника в органічному середовищі може бути вищою за 40% мас, переважно вище за 50% мас, і може бути нижчою за 95% мас, переважно нижче за 90% мас.

У вказаному переважному способі отримання циклогексаноноксиму, що має вміст води менше 2% мас, відділення циклогексаноноксиму з вказаного органічного середовища здійснюється дистиляцією. Дистиляція може проводитись будь-яким відповідним чином. Дистиляція може проводитись з використанням будь-якої

відповідної колони або комбінації колон. В одному втіленні розділення дистиляцією включає в себе дистиляцію органічного середовища для отримання органічного розчинника як дистиляту (відігнаного продукту) і циклогексаноноксиму як залишкового продукту. Циклогексаноноксим, наприклад, отриманий як залишковий продукт, може, наприклад, містити води менше 2% мас, переважно менше 1% мас, більш переважно менше 0,2% мас, більш переважно менше 0,1% мас, і може подаватися в реакційну суміш (суміші). Дистиляція може проводитись при будь-якій прийнятній температурі, наприклад, при температурі між 35 і 115°C, переважно між 50 і 100°C і при будь-якому прийнятному тиску, наприклад, між 0,006 і 0,020 МПа, переважно між 0,012 і 0,020 МПа. Як тут використовується, під температурою розуміється температура у верхній частині колони, в якій здійснюється дистиляція. Як тут використано, під тиском розуміється тиск у верхній частині колони, в якій здійснюється дистиляція. Приклади здійснення дистиляції описані в GB-A-1303739 і EP-A-5291.

При багатоступінчастому перегрупуванні мольне відношення М переважно різне в кожній реакційній суміші. Мольне відношення в першій, другій і, якщо використовується, в третій реакційній суміші тут позначається відповідно як М(1), М(2) і М(3). Концентрація SO<sub>3</sub> в першій, другій і, якщо використовується, в третій реакційній суміші тут відповідно позначається як C<sub>SO3</sub>(1), C<sub>SO3</sub>(2) і C<sub>SO3</sub>(3). Температура першої, другої і, якщо використовується, третьої реакційної суміші тут позначається відповідно як Т(1), Т(2) і Т(3). Як тут використано, значення для М, концентрацій SO<sub>3</sub> і для температури відносяться зокрема до їх значень в реакційній суміші, отриманій після подачі циклогексаноноксиму в реакційну суміш.

Переважні значення для М і концентрації SO<sub>3</sub> можуть бути отримані за допомогою подачі циклогексаноноксиму у відповідних кількостях на різні стадії при відповідних кількостях води і при подачі прийнятних кількостей олеуму для отримання відповідної концентрації SO<sub>3</sub>.

Переважно М(2) менше М(1). Переважно М(3) менше М(2).

У переважному втіленні М(1) складає від 1,2 до 2,2, переважно від 1,4 до 1,9, більш переважно від 1,5 до 1,8. Переважно C<sub>SO3</sub>(1) складає від 9 до 20% мас, більш переважно більше 10% мас. і навіть більш переважно більше 12% мас. Підвищені значення C<sub>SO3</sub>(1) мають ту перевагу, що C<sub>SO3</sub>(2) в другій реакційній суміші може підтримуватися високим без подачі олеуму в другу реакційну суміш. C<sub>SO3</sub>(1) переважно менше 18% мас. і навіть більш переважно менше 17% мас. Переважно Т(1) складає від 70 до 130°C, більш переважно від 70 до 120°C.

У переважному втіленні М(2) в двоступінчастому перегрупуванні складає від 1,0 до 1,4, переважно від 1,2 до 1,4, і М(2) в триступінчастому перегрупуванні складає від 1,0 до 1,6, переважно від 1,2 до 1,4. Переважно C<sub>SO3</sub>(2) складає від 9 до 20% мас, більш переважно більше 10% мас, більш переважно

більше 12% мас. Підвищені концентрації C<sub>SO3</sub>(2) у вищезазначених діапазонах М(2), як виявилось дивно, приводять до значно більш високих виходів. C<sub>SO3</sub>(2) переважно менше 18% мас. і навіть більш переважно менше 16% мас. Переважно Т(2) складає від 70 до 130°C і більш переважно від 80 до 120°C.

У переважному втіленні М(3) складає від 1,0 до 1,4 і переважно від 1,0 до 1,3. Переважно C<sub>SO3</sub>(3) складає від 9 до 18% мас, переважно більше 10% мас, більш переважно більше 11% мас. Підвищені концентрації C<sub>SO3</sub>(3) у вищезазначених діапазонах для М(3), що виявилось дивним, приводять до значно більш високих виходів. C<sub>SO3</sub>(3) переважно менше 17% мас. і навіть більш переважно менше 16% мас. Переважно Т(3) складає від 70 до 130°C і більш переважно від 80 до 120°C.

Переважно в такому багатоступінчастому перегрупуванні перегрупування проводиться на великому числі стадій, сполучених послідовно, в якому мольне відношення М реакційної суміші переважно зменшується на кожній подальшій стадії. Переважно перегрупування проводиться щонайменше в дві стадії і більш переважно щонайменше в три стадії, сполучені послідовно. Олеум може подаватися в реакційну суміш будь-яким відповідним способом. Переважно, щоб весь олеум, що подається, вводився в першу реакційну суміш, а циклогексаноноксим переважно подавався в першу, другу і, якщо використовується, в третю реакційну суміш. Переважно, щоб кількість циклогексаноноксиму, що подається в першу реакційну суміш, була більшою від кількості циклогексаноноксиму, що подається у другу реакційну суміш і, якщо використовується третя, то переважно, щоб кількість циклогексаноноксиму, що подається у другу реакційну суміш, була більшою від кількості циклогексаноноксиму, що подається в третю реакційну суміш. Це вигідно, оскільки через меншу величину мольного відношення на кожній наступній стадії, вихід капролактаму зменшується на кожній наступній стадії. Подача циклогексаноноксиму на кожну стадію із зменшенням його кількості від стадії до стадії приводить до того, що загальний високий вихід капролактаму підтримується при порівняно меншій кількості сульфату амонію, що утворюється, що є побічним продуктом. Переважно від 60 до 95% мас. від загальної кількості циклогексаноноксиму, що подається в першу, другу і, якщо використовується, то в третю реакційну суміш, подається в першу реакційну суміш. Переважно від 5 до 40% мас. від загальної кількості циклогексаноноксиму, що подається в першу, другу і, якщо використовується, то в третю реакційну суміш, подається у другу реакційну суміш. Якщо використовується третя реакційна суміш, то переважно від 2 до 15% мас. від загальної кількості циклогексаноноксиму, що подається в першу, другу і третю реакційні суміші, подається в третю реакційну суміш.

Переважно, щоб одна об'ємна частина циклогексаноноксиму безперервно вводилася щонайменше в 10 об'ємних частин реакційної

суміші, більш переважно щонайменше в 20 об'ємних частин реакційної суміші.

Циклогексаноноксим переважно подається в реакційну суміш у вигляді рідкого розплаву.

Циклогексаноноксим (розплав) і окремо від нього олеум переважно вводяться через дільники. Переважно, щоб циклогексаноноксим інтенсивно перемішувався з реакційною сумішшю. Відповідні способи для домішування циклогексаноноксиму до реакційної суміші, наприклад, описані в патенті США 3601318 і EP-A-15617. У переважному втіленні винаходу циклогексаноноксим домішується до реакційної суміші з використанням змішувального пристрою, показаного на Фіг.2. Змішувальний пристрій на Фіг.2 включає в себе циліндричний трубопровід 101, який в першій частині 101a звукується до горловини 101b і після горловини 101b розширюється у другій частині 101c. Друга частина 101c трубопроводу сполучена з другим трубопроводом 102. У горловині є отвори 103, які сполучені з живильною камерою 104. Циклогексаноноксим подається через отвори 103 і живильну камеру 104 в реакційну суміш. Змішувальний пристрій включає в себе замки 105, які можуть відкривати і закривати незалежно отвори 103. Змішувальний пристрій також включає в себе відбійну перегородку 106, розташовану проти виходу з трубопроводу 101. Трубопровід відкривається в колекторну ємність В, що має стінки 110, перелив 111 і випуск 112. Реакційна суміш, що виходить з трубопроводу 102, збирається в колекторну ємність В і виходить з колекторної ємності В частково через лінію 112 для подальшої циркуляції і частково через перелив 111 для подачі в наступну реакційну суміш або на регенерацію капролактаму. У більш переважному втіленні винаходу змішувальний пристрій включає в себе (i) трубопровід, по якому може протікати реакційна суміш, і (ii) канали, розташовані навколо трубопроводу, при цьому вказані канали відкриваються в трубопровід, причому вказаний спосіб включає в себе: пропущення реакційної суміші через трубопровід і подачу циклогексаноноксиму в реакційну суміш через один або більше вказаних каналів, при цьому  $Re$  реакційної суміші  $> 5000$ , переважно більше 10000, де  $Re$  - число Рейнольдса, що визначається співвідношенням  $\rho V D / \eta$ , в якому

$\rho$  = щільності (в  $\text{кг/м}^3$ ) реакційної суміші, яка подається в трубопровід,

$V$  = швидкості реакційної суміші і визначається як  $W/A$ , де  $W$  - швидкість потоку (в  $\text{м}^3/\text{с}$ ) реакційної суміші, що подається в трубопровід, і  $A$  - площа поперечного перерізу трубопроводу (в  $\text{м}^2$ ) на рівні, де вказані канали відкриваються в трубопровід,

$D$  = діаметру трубопроводу на рівні, де вказані канали відкриваються в трубопровід (в м),

$\eta$  = в'язкості реакційної суміші, що подається в трубопровід (в  $\text{Pas}$ ).

Регенерація капролактаму з реакційної суміші, отриманої (на останній стадії) перегрупуванням Бекмана, може бути здійснена відомими способами. Переважно, щоб реакційна суміш, отримана (на останній стадії) перегрупуванням Бекмана, була нейтралізована аміаком у воді, і отриманий таким чином сульфат амонію був

видалений з розчину капролактаму. Розчин капролактаму може бути очищений відомими способами.

На Фіг.1 показана переважна установка для триступінчастого перегрупування, що включає першу систему циркуляції, другу систему циркуляції і третю систему циркуляції. Перша система циркуляції включає в себе змішувальний пристрій А1, колекторну ємність В1, насос С1 і холодильник D1, і перша реакційна суміш підтримується в стані циркуляції по лінії 1. Друга система циркуляції включає в себе змішувальний пристрій А2, колекторну ємність В2, насос С2 і холодильник D2, і друга реакційна суміш підтримується в стані циркуляції по лінії 11. Третя система циркуляції включає в себе змішувальний пристрій А3, колекторну ємність В3, насос С3 і холодильник D3, і третя реакційна суміш підтримується в стані циркуляції по лінії 21. Циклогексаноноксим і олеум подаються в першу реакційну суміш відповідно по лінії 2 і лінії 3. Частина першої реакційної суміші відводиться з колекторної ємності В1 по лінії 4 і подається у другу реакційну суміш. Циклогексаноноксим подається у другу реакційну суміш по лінії 12. Частина другої реакційної суміші відводиться з колекторної ємності В і по лінії 14 і подається в третю реакційну суміш. Циклогексаноноксим подається в третю реакційну суміш по лінії 22. Частина третьої реакційної суміші відводиться з колекторної ємності В3 по лінії 24. Спосіб проводиться безперервно.

На Фіг.2 показано змішувальний пристрій, який переважно використовується як змішувальний пристрій А1, змішувальний пристрій А2 і змішувальний пристрій А3.

Наступні конкретні приклади потрібно розуміти, як такі, що просто ілюструють, але не обмежують подальший винахід.

У прикладах вихід капролактаму визначається таким чином: Проби беруться з реакційної суміші, що виходить з останньої стадії перегрупування. Вихід (кількість капролактаму, що утворився з розрахунку на кількість циклогексаноноксиму, що подається в реакційну суміш) визначається таким чином: До першої частини (0,2г) кожної проби додавалася концентрована сірчана кислота (20мл, 96% мас), а також 15г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  і 0,7г  $\text{HgO}$ . Вміст азоту в отриманій кислій суміші визначався методом К'ельдаля, і з нього розраховувалася мольна концентрація азоту в першій частині проби (TN). Друга частина кожної проби екстрагується хлороформом. Цей спосіб заснований на тому факті, що капролактаму надходить в фазу хлороформу. Домішки залишаються у водній фазі. Екстрагована водна фаза аналізується на вміст азоту методом К'ельдаля, і потім розраховувалася мольна концентрація азоту у другій частині проби (RN). Вихід розраховується таким чином:

$$\% \text{ виходу} = (1 - \text{RN}/\text{TN}) \times 100$$

Поглинаюча здатність при 290nm ( $E_{290}$ ), що використовується як показник якості отриманого капролактаму, визначалася таким чином:

Реакційна суміш, що виходить з останньої стадії перегрупування, нейтралізувалася аміаком, і отримана водна фаза, що містить капролактаму,

розділялася. Поглинаюча здатність розділеної водної фази, що містить капролактаму, вимірювалася при довжині хвилі 290нм з використанням 1см кювети (розрахованої для 70% мас. водного розчину капролактаму).

#### ПРИКЛАДИ I-V

У лабораторній установці в 0,5л реакторі з відбійною перегородкою, забезпеченому турбінною мішалкою, в реакційну суміш, що містить капролактаму, сірчану кислоту і триокис сірки, безперервно додавалися циклогексаноноксим (що містить менше 100ч/млн води) і олеум, і реакційна суміш безперервно відводилася. Кількість реакційної суміші, що відводиться, еквівалентна кількості циклогексаноноксиму і олеуму, що вводяться в реакційну суміш.

Циклогексаноноксим інтенсивно змішувався з реакційною сумішшю. У кожному експерименті мольне відношення М реакційної суміші підтримувалося на рівні близько 1,2. Температура, при якій проводилися експерименти, була 95°C. Вміст SO<sub>3</sub> (% SO<sub>3</sub>) в реакційній суміші змінювався від 5 до 15% при використанні олеуму з різним вмістом SO<sub>3</sub>. Результати наведені в Табл. 1. Нижченаведена Табл. 1 показує, що при даному мольному відношенні вихід капролактаму підвищується і якість поліпшується із збільшенням кількості SO<sub>3</sub> в реакційній суміші.

Таблиця 1

% SO <sub>3</sub>	Вихід	Загасання при 290нм (1см кювета, 70% мас.)
4,5	97,73	3,7
6,7	97,95	3,2
9,4	98,21	2,50
13,6	98,51	1,42

#### ПРИКЛАДИ VI-X

Приклади I-V повторювалися тільки з тією різницею, що температура, при якій проводилися експерименти, була 75°C. Результати наведені в Табл. 2. Нижченаведена Табл. 2 показує, що при даному мольному відношенні вихід капролактаму підвищується і якість поліпшується із збільшенням кількості SO<sub>3</sub> в реакційній суміші.

Таблиця 2

% SO <sub>3</sub>	Вихід	Загасання при 290нм (1см кювета, 70% мас.)
3,4	97,66	2,8
6,3	97,85	2,2
9,9	98,23	1,27
15,2	99,04	0,3

#### ПРИКЛАД XI

Використовувалася установка, показана на Фіг.1 і 2. На першу стадію системи перегрупування подавалися 7,1 тонн/год, оксиму, що містить менше 100ч/млн води (2), і 9,8 тонн/год, олеуму, що містить 29% мас. SO<sub>3</sub> (3). Температура в ємності насоса (С1) підтримувалася при 102°C за допомогою циркуляції першої реакційної суміші з

швидкістю 400 тонн/год, через холодильник (D1), в якому її температура знижувалася до 77°C. Оксим домішується до циркулюючої першої реакційної суміші за допомогою змішувального пристрою (A1), що має діаметр горловини 51см (101b), і змішувальний пристрій забезпечувався 16 каналами (діаметр 3мм). Циклогексаноноксим подавався через 8 каналів (8 каналів знаходилися в закритому положенні). Швидкість циркулюючої суміші в горловині була 40м/с, а швидкість, з якої циклогексаноноксим подавався в циркулюючу реакційну суміш, була 41 м/с. Потік (4), що виходить з реактора, спрямовувався у другу стадію системи перегрупування, де в нього додавалося (12) 1,9 тонн/год. оксиму такого ж походження. У другій і третій стадіях системи перегрупування оксим домішувався до циркулюючої другої і третьої реакційних сумішей за допомогою змішувального пристрою (відповідно A2 і A3), як такі, що використовуються в першій стадії, але габарити яких пристосовані до більш низької пропускної спроможності другої і третьої стадій. Швидкість циркуляції становила 150 тонн/год., вихідна температура холодильника (D2) становила 72°C і реактор працював при температурі 86°C. У кінці вихідний потік (14) з реактора подавався в третю стадію системи перегрупування, де в нього додавалося (22) 1,1 тонн/год, оксиму. Робоча температура знов становила 86°C, регульована швидкістю циркуляції 100 тонн/год, і вихідною температурою 76°C холодильника (D3).

Мольне відношення М відповідно першої, другої і третьої реакційних сумішей складали відповідно 1,70, 1,35 і 1,20. Вміст SO<sub>3</sub> в першій, другій і третій реакційних сумішах відповідно становив 16,7, 15,0 і 14,3% мас. Виходи у вихідних потоках кожного реактора перегрупування визначалися з використанням вищенаведеного методу. Ці виходи були загальними виходами і розрахунком визначалися виходи другої і третьої стадій. Загальний вихід триступінчастої системи перегрупування був 99,5%. Вихід третьої стадії був 98,9%. Загасання при 290нм (визначене, як вказано вище) було 0,365.

#### ПОРІВНЯЛЬНИЙ ЕКСПЕРИМЕНТ А

Приклад XI був повторений лише з тією різницею, що був використаний циклогексаноноксим з 4,5% мас. води і що олеум, що подається з швидкістю 9,3 тонн/год., містив 29% мас. SO<sub>3</sub>. Для забезпечення таких самих відношень споживання олеуму до споживання оксиму подача олеуму регулювалася таким чином, щоб мольні відношення, виміряні в кожній з трьох стадій, були близькі або однакові з величинами в Прикладі XI. Мольне відношення М в третій реакційній суміші становило 1,20. Вміст SO<sub>3</sub> в першій, другій і третій реакційних сумішах відповідно був 7,9, 4,9 і 3,4% мас. Визначалися виходи у вихідному потоку кожного реактора перегрупування. Ці виходи є загальними виходами і розрахунком визначався вихід у другій і третій стадіях. Загальний вихід триступінчастої системи перегрупування був 99,3%. Вихід в третій стадії був 98,3%. Загасання при 290нм (що визначається, як вказано вище) було 1,036.

