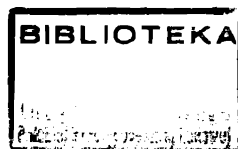




67d 4406



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 44093

Kl. 12 p. 5

Stamicarbon N. V.

Heerlen, Holandia

Sposób wydzielania laktamu z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej

Patent trwa od dnia 9 października 1959 r.

Pierwszeństwo: 9 października 1958 r. (Holandia).

Wynalazek dotyczy sposobu wydzielania laktamu z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej. Chodzi tu najczęściej o mieszaninę reakcyjną, w której powstał laktam na drodze przegrupowania Beckmanna odpowiedniego oksymu w silnym kwasie nieorganicznym jak kwas siarkowy lub fosforowy. Jak wiadomo, tę kwaśną mieszaninę reakcyjną zubożają się przez dodatek zasady, po czym górną warstwę zawierającą laktam utworzoną w czasie tego zubożenia oddziela się i ekstrahuje rozpuszczalnikiem organicznym.

W procesie tym tworzy się dolna warstwa, która zawiera duże ilości soli nieorganicznej, np. fosforanu amonowego albo siarczanu amonowego, nadającej się do zastosowania jako nawóz sztuczny, którą otrzymuje się z dolnej warstwy na drodze krystalizacji. Jako nawozy sztuczne — sole te nie są dostatecznie białe. Z drugiej strony laktam wydzielony według znanych sposobów zawiera duże ilości za-

nieczyszczeń, wskutek czego do dalszego oczyszczania tego laktamu potrzeba stosunkowo wysokiego nakładu kosztów.

Proponowano już (holenderski opis patentowy nr 81037) górną warstwę zawierającą około 65% laktamu steżać do zawartości 80 — 90% wagowych laktamu przed ekstrakowaniem go za pomocą rozpuszczalnika organicznego. Sposób ten ma jednak tę wadę, że steżenie laktamu do zawartości 80 — 90% wagowych wymaga dużych urządzeń i związane jest z wysokimi kosztami. Oprócz tego sposób ten ma tę wadę, że czasami podczas ekstrakcji wydzielają się składniki smoliste. Te smoliste składniki w przypadku stosowania tradycyjnego otwartego urządzenia ekstrakcyjnego np. tak zwanego mieszalnika osadnikowego można usunąć choć z wielkim trudem przez wyczerpywanie, jednak prawie uniemożliwiają one stosowanie nowocześniejszego, zamkniętego urządzenia ekstrakcyjnego, np. tak zwanej kolumny z tarczami

rotacyjnymi albo kolumny pulsacyjnej. Oprócz tego okazuje się, że sól nieorganiczna, którą otrzymuje się tym sposobem nie jest dostatecznie biała.

Wynalazek dotyczy sposobu nie wykazującego wyżej wymienionych wad, za pomocą którego można prowadzić ekstrakcję w nowoczesnym urządzeniu.

Sposób według wynalazku wydzielania laktamu z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, polega na zobojętnianiu kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, oddzielaniu otrzymywanej górnej warstwy zawierającej laktam i ekstrahowaniu jej rozpuszczalnikiem organicznym. W tym celu kwaśną mieszaninę reakcyjną zobojętnia się tylko w takim stopniu, ażeby wartość p_H dolnej warstwy nie przekraczała 5,5 korzystnie 4,7, podczas gdy górną warstwę zawierającą laktam, po oddzieleniu zobojętnia się dalej przed ekstrakcją albo w czasie ekstrakcji tak dalece, żeby wartość p_H fazy wodnej podczas całej ekstrakcji utrzymywała się powyżej 5,0.

Jeżeli w przeciwieństwie do sposobu według wynalazku górną warstwę zawierającą laktam oddzieli się przy wartości p_H powyżej 5,5, wówczas wytrąca się sól nieorganiczna, która nie jest dostatecznie biała. Oprócz tego występuje jeszcze ta niedogodność, że w czasie dalszej ekstrakcji potrzebne jest większe urządzenie ekstrakcyjne.

To zjawisko można wyjaśnić w sposób następujący. Kwaśna mieszanina reakcyjna zawiera zanieczyszczenia, które w przypadku doprowadzenia ich do wyższej wartości p_H działają co najmniej częściowo jako substancje powierzchniowo czynne. Zanieczyszczenia te znajdują się częściowo w górnej warstwie zawierającej laktam w przypadku kiedy dolna warstwa wykazuje p_H poniżej 5,5; w przypadku kiedy wartość p_H jest wyższa od 5,5 zanieczyszczenia te znajdują się głównie w dolnej warstwie roztworu nieorganicznej soli. Jeżeli następnie obydwie warstwy rozdzieli się przy wartości p_H powyżej 5,5, wówczas zanieczyszczenia te przechodzą częściowo do roztworu soli nieorganicznej, przez co z jednej strony mogą być przyczyną zabarwienia soli nieorganicznej, a z drugiej strony nie mogą spełnić w czasie procesu ekstrakcji korzystnej funkcji substancji powierzchniowo - czynnej. Jeżeli, jak w sposobie według wynalazku, obydwie warstwy rozdzieli się przy wartości p_H poniżej 5,5 i jeżeli wartość p_H podwyższy się

przed ekstrakcją albo w czasie ekstrakcji przez dodatek zasady, np. amoniaku, wówczas wymienione zanieczyszczenia działają jako substancje powierzchniowo - czynne, wskutek czego następuje lepsze zetknięcie się obydwu faz w czasie ekstrakcji. Jeżeli wydzieloną przy wartości p_H poniżej 5,5 górną warstwę zawierającą laktam poddawałoby się ekstrakcji bez dalszego zobojętniania, wówczas zanieczyszczenia te powodowałyby wyżej wspomniane tworzenie substancji smolistych.

W czasie ekstrakcji wartość p_H fazy wodnej obniża się. Dlatego konieczne jest warstwę laktamową zawierającą wodę tak dalece zobojętnić przed ekstrakcją albo w czasie ekstrakcji, ażeby wartość p_H podczas ekstrakcji utrzymywała się powyżej 5,0. Jeżeli nie uczyniłoby się tego, wówczas pod koniec ekstrakcji otrzymałoby się fazę wodną, o zbyt niskiej wartości p_H , przez co wystąpiłoby tworzenie się substancji smolistych.

Według wynalazku korzystnie jest górną warstwę zawierającą laktam zobojętnić przed ekstrakcją albo w czasie ekstrakcji w takim stopniu, aby wartość p_H fazy wodnej była utrzymywana w czasie ekstrakcji w granicach od 7 do 8. Przy wartości p_H powyżej 7, działanie wymienionych zanieczyszczeń jako substancji powierzchniowo - czynnych jest lepsze. W celu osiągnięcia wartości p_H poniżej 8 potrzebne są znowu stosunkowo duże ilości zasady.

Ponieważ w sposobie według wynalazku nie następuje odkładanie się substancji smolistych, sposób ten nadaje się korzystnie do stosowania w nowoczesnym urządzeniu ekstrakcyjnym, przy czym korzystnie ekstrakcję prowadzi się w tak zwanej kolumnie z tarczami rotacyjnymi.

Można ewentualnie dodać roztworu soli nieorganicznej podczas destylacji, np. część wydzielonego roztworu soli nieorganicznej. Osiąga się przez to tak zwany efekt wysolenia, dzięki czemu wystarczy mniejsze urządzenie ekstrakcyjne. Okazało się jednak, że przez dodatek tego rodzaju soli w czasie ekstrakcji otrzymuje się laktam, który w niewielkim stopniu, jednak wyraźnie jest gorszej jakości. Przed decyzją, czy dodać sól nieorganiczną w czasie ekstrakcji należy więc rozważyć wymienioną zaletę z wymienioną niedogodnością.

Następujące przykłady mają na celu bliższe wyjaśnienie wynalazku bez ograniczania go.

Przykład I. Mieszaninę reakcyjną utworzoną na drodze przegrupowania Beckmanna oksymu cykloheksanonu z kwasem siarkowym zobojętnia się amoniakiem wśród intensywnego mieszania, aż dolna warstwa osiągnie wartość $p_H = 4$, którą mierzy się szklaną elektrodą kalomelową. Powstaje układ dwuwarstwowy, którego górna warstwa składa się z około 65% kaprolaktamu, około 1% siarczanu amonowego i około 34% wody, a dolna warstwa składa się z około 40%-owego wodnego roztworu siarczanu amonowego i małej ilości kaprolaktamu. Te małe ilości kaprolaktamu wydzielają się z tej warstwy przez obróbkę benzenem. Do górnej warstwy dodaje się amoniak, po czym ekstrahuje się w kolumnie z tarczami rotacyjnymi w temperaturze około $20^\circ C$ za pomocą benzenu zawierającego laktam, otrzymanego przy obróbce dolnej warstwy. Wysokość kolumny wynosi 440 cm, a średnica 6,5 cm. Szybkość obrotu wynosi 475 obr./minutę. Górna warstwa dopływa do kolumny z szybkością 10 litrów/godzinę, a benzen z szybkością 30 litrów/godzinę.

Faza wodna wypływająca u dołu kolumny wykazuje wartość $p_H = 7,5$, podczas gdy zawartość laktamu wynosi 0,4%. Po pracy kolumny w ciągu 120 godzin bliższe badania nie wykazały obecności składników smolistych.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, przy czym jednak w przeciwieństwie do sposobu według wynalazku, po wydzieleniu górnej warstwy zawierającej laktam nie dodaje się amoniaku. Wartość p_H fazy wodnej wychodzącej z kolumny z tarczami rotacyjnymi wynosi w tym przypadku 3,5, a zawartość laktamu około 2%. Po 50 godzinach trzeba kolumnę wyłączyć z pracy z powodu całkowitego zanieczyszczenia składnikami smolistymi.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I, jednak z tą różnicą, że już przed oddzieleniem warstwy wartość p_H doprowadza się do 7. Bez dalszego dodawania amoniaku górną warstwę zawierającą laktam, ekstrahuje się w kolumnie z tarczami rotacyjnymi. W tym przypadku zawartość laktamu w wodnym roztworze wychodzącym z kolumny wynosi 2,5%. Siarczan amonowy otrzymany po wydzieleniu z wodnej warstwy jest znacznie mniej biały aniżeli produkt otrzymany w obydwu poprzednich przykładach.

Wynalazek nie ogranicza się w żadnym razie do wydzielenia kaprolaktamu. Wynalazek

można również stosować przy innych laktamach, np. przy kaprylolaktamie. Poza tym wynalazek nie ogranicza się do laktamu otrzymanego na drodze przegrupowania Beckmanna odpowiedniego oksymu. Również przy obróbce np 1 – nitro – 1 – hydroksymetylocykloheksanu w kwaśnym środowisku otrzymuje się laktam w kwaśnej mieszaninie reakcyjnej w stosunku, do którego można znaleźć zastosowanie sposób według wynalazku. Dalej wynalazek nie ogranicza się do kwaśnych mieszanin zawierających kwas siarkowy; także przy zastosowaniu innych kwasów nieorganicznych jak kwasu fosforowego można stosować sposób według wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielenia laktamu z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, przez zobojętnienie kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, oddzielenie otrzymanej górnej warstwy zawierającej laktam i ekstrakcję rozpuszczalnikiem organicznym, znamienny tym, że kwaśną mieszaninę reakcyjną zobojętnia się tylko w takim stopniu, że wartość p_H dolnej warstwy nie przekracza 5,5, podczas gdy górną warstwę zawierającą laktam po oddzieleniu zobojętnia się dalej przed ekstrakcją albo w czasie ekstrakcji tak, iż wartość p_H fazy wodnej podczas całej ekstrakcji wynosi powyżej 5,0.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że kwaśną mieszaninę reakcyjną zobojętnia się korzystnie tylko w takim stopniu, ażeby wartość p_H dolnej warstwy nie wzrosła powyżej 4,7.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, znamienny tym, że górną warstwę zawierającą laktam po wydzieleniu zobojętnia się przed ekstrakcją albo w czasie ekstrakcji tak, żeby wartość p_H fazy wodnej podczas całej ekstrakcji wynosiła 7 – 8.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienny tym, że ekstrakcję prowadzi się w kolumnie z tarczami rotacyjnymi.

Stamicarbon N. V.

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy