



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 01 19 (P. 229273)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82 08 02

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 15

Int. Cl.³ C07D 223/10

Twórcy wynalazku: Anna Chodkiewicz, Danuta Janicka, Andrzej Krzysztoforski, Marek Pochwalski, Tadeusz Smętek, Stanisław Traciłowski

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Puławy” Puławy; Zakłady Azotowe im Feliksa Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

**Sposób wydzielania rozpuszczalnika z ekstraktu
w procesie ekstrakcji kaprolaktamu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania rozpuszczalnika z ekstraktu w procesie ekstrakcji kaprolaktamu.

W wyniku zobojętnienia wodą amoniakalną sulfatu laktamu — produktu przegrupowania oksymu cykloheksanonu — powstają dwie nie mieszające się warstwy. Górna, zwana olejem laktamowym jest roztworem wodnym zawierającym około 60—70% kaprolaktamu, 1,0—1,5% siarczanu amonowego i 1,0—2,0% zanieczyszczeń organicznych. Dolną warstwę stanowi tak zwany ług siarczanowy, który jest roztworem wodnym zawierającym około 40% siarczanu amonowego i 0,8—1,0% kaprolaktamu. Zarówno z oleju laktamowego jak i z ługu siarczanowego wyodrębnia się kaprolaktam na drodze ekstrakcji selektywnym rozpuszczalnikiem organicznym, na przykład toluenem, trójchloroetylenem, benzenem lub mieszaniną azeotropową cykloheksanu z benzenem.

W wyniku ekstrakcji jednym z wyżej wymienionych rozpuszczalników uzyskuje się ekstrakt zawierający około 10—20% kaprolaktamu oraz niewielkie ilości zanieczyszczeń, takich jak siarczan amonowy, związki organiczne i inne.

Jednym ze znanych i powszechnie stosowanych sposobów wydzielania chlorowego rozpuszczalnika /trójchloroetylenu/ jest reekstrakcja, w której za pomocą wody wyekstrahuje się kaprolaktam z rozpuszczalnika organicznego. Rozpuszczalnik otrzymany w procesie reekstrakcji jako rafinat pod-

2

daje się regeneracji polegającej na oddestylowaniu go od wysokowrzących zanieczyszczeń zawartych w nim. Otrzymany w wyniku reekstrakcji około 20—30% roztwór wodny kaprolaktamu z kolei poddaje się zateżeniu do około 90% w próżniowych urządzeniach wyparnych a następnie poddawany jest dalszym procesom oczyszczania.

Drugi z obecnie stosowanych sposobów wydzielania rozpuszczalnika organicznego z ekstraktu kaprolaktamowego polega na bezpośrednim oddestylowaniu rozpuszczalnika z ekstraktu w postaci heteroazeotropu z wodą, jednostopniowo w kolumnie próżniowej.

W tym rozwiązaniu pominięty jest etap reekstrakcji kaprolaktamu z rozpuszczalnika organicznego do wody, tak że z kolumny odpędowej heteroazeotropu jako ciecz wyczerpaną uzyskuje się stężony roztwór wodny zawierający około 90% kaprolaktamu. Wykorzystuje się tu znany sposób wydzielania składnika bardziej lotnego z mieszaniny dwuskładnikowej, to jest kaprolaktam — rozpuszczalnik organiczny za pomocą dodatku czynnika azeotropującego, w tym przypadku wody, z którą składnik bardziej lotny, to jest rozpuszczalnik organiczny tworzy heteroazeotrop o maksymalnej prężności cząstkowej par obu składników i minimalnej temperaturze wrzenia.

Według znanego stanu techniki stosowanie destylacji heteroazeotropowej dla wydzielania całości rozpuszczalnika z ekstraktu jest niezbędne z dwóch

powodów. Po pierwsze operację destylacji prowadzi się wówczas w niższej temperaturze, co zapobiega przegrzaniu i wynikającej stąd degradacji kaprolaktamu. Po wtóre określona część zanieczyszczeń lotnych zawartych w surowym kaprolaktamie również oddestylowuje z heteroazeotropem i jest usuwana z układu wraz z warstwą wodną powstałą wskutek rozwarstwiania skroplonego heteroazeotropu. Wówczas rozpuszczalnik organiczny, stanowiący warstwę organiczną powstałą wskutek tegoż rozwarstwiania jest pozbawiony w stopniu zadowalającym wyżej wymienionych zanieczyszczeń lotnych i może być zwracany bezpośrednio do procesu ekstrakcji.

Obydwa przedstawione wyżej sposoby charakteryzują się bardzo wysokimi wskaźnikami zużycia pary grzewczej i wody chłodzącej a w przypadku pierwszego także wysoką kapitałochłonnością, co niekorzystnie wpływa na koszt produkcji kaprolaktamu.

Znany jest również sposób wydzielania chlorowego rozpuszczalnika podany w polskim opisie patentowym nr 66 663. Sposób ten polega na oddestylowaniu rozpuszczalnika takiego jak tri lub chloroform z ekstraktu w obecności alkoholu metylowego lub etylowego z ograniczeniem temperatury do ok. 107°C. Pozostałą część rozpuszczalnika oddestylowuje się w formie azeotropu z wodą. W praktyce przemysłowej metoda ta jest nie stosowana, gdyż nie zapewnia uzyskania odpowiedniej czystości kaprolaktamu — po pewnym czasie skumulowane zanieczyszczenia powodują spadek jakości produktu. Konieczność rozbudowy kosztownych węzłów oczyszczania sprawia, że metoda ta nie jest opłacalna.

Jak wynika ze stanu techniki zawartego w opisie patentowym Nr 66 663 uzyskanie odpowiedniej czystości kaprolaktamu w procesach bezpośredniego oddestylowania rozpuszczalnika jest bardzo trudne, a dla metod innych od podanej w wyżej wymienionym opisie patentowym praktycznie niemożliwe.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że w przypadku stosowania do ekstrakcji kaprolaktamu rozpuszczalników niepolarnych np. toluenu, można uniknąć wszystkich wyżej wymienionych wad, to jest wysokiej kapitałochłonności, wysokiej energochłonności procesu, jak również pogorszenia jakości kaprolaktamu postępując zgodnie ze sposobem według wynalazku.

Sposób wydzielania rozpuszczalnika z ekstraktu

w procesie ekstrakcji kaprolaktamu metodą heteroazeotropowej destylacji z wodą według wynalazku polega na tym, że pierwszą część wydzielanego niepolarnego rozpuszczalnika, korzystnie toluenu, oddestylowuje się bez dodatku wody utrzymując ciecz wyczerpaną w temperaturze nie wyższej niż 125°C i czas przebywania ekstraktu w tej fazie destylacji nie dłuższy niż 20 min., korzystnie 5 do 15 min., przy czym pary z destylacji bez dodatku wody stosuje się korzystnie jako medium grzejne dla wydzielania drugiej części rozpuszczalnika w destylacji z dodatkiem wody jako czynnika azeotropującego, a następnie destylat rozpuszczalnika przemycza się wodą w ilości 2 do 10, korzystnie 4 do 7 części na 100 części rozpuszczalnika, a pozostałą mieszaninę poddaje się rozdzielaniu i usuwa warstwę wodną. Jako wody do przemyczania można stosować destylat heteroazeotropowy.

Dalszym ulepszeniem pozwalającym uzyskać dodatkowe efekty energetyczne jest, że do destylacji heteroazeotropowej część wody niezbędnej do utworzenia heteroazeotropu wprowadza się w postaci pary wodnej. Stwierdzono, że ilość wprowadzonej pary wodnej winna wynosić od 1/10 do 1/3 całkowitej ilości pary grzewczej zużywanej w destylacji heteroazeotropowej.

Okazało się, że stosowanie w operacji oddestylowania rozpuszczalnika bez dodatku wody wyższych temperatur cieczy wyczerpanej do 125°C poprawia jakość kaprolaktamu.

Zestawienie wskaźników jakościowych uzyskanych w rezultacie stosowania sposobu wg wynalazku wykazuje, że uzyskany produkt pośredni, tak zwany surowy kaprolaktam, jest lepszej jakości, co ma korzystne znaczenie w procesie jego dalszej przeróbki. W tabeli „Sposób I” oznacza sposób według stanu techniki obejmujący reekstrakcję wodną. „Sposób II” oznacza sposób obejmujący heteroazeotropowe oddestylowanie całości rozpuszczalnika znany ze stanu techniki. „Sposób III” oznacza sposób według wynalazku.

Równocześnie stwierdzono na podstawie porównania pomierzonych współczynników załamania światła i ekstynkcji, że czystość zregenerowanego rozpuszczalnika sposobem wg wynalazku — po rozdzielaniu mieszaniny dwufazowej i usunięciu warstwy wodnej — nie różni się od czystości rozpuszczalnika otrzymywanego w drugim stopniu, tj. w wyniku destylacji heteroazeotropowej.

Sposób według wynalazku może być realizowany w kilku wariantach, różniących się przede

Tabela

Wskaźniki jakości uśrednione	Sposób I	Sposób II	Sposób III
Zawartość kaprolaktamu % wag.	90,0	90,0	90,0
3% liczba nadmanganowa sec	15—30	20—25	20—30
Zasady lotne, mval/kg	2,5—8,0	2,0—10,0	1,5—7,0
Ekstynkcja 50% roztworu przy = 290 nm	1,0—2,5	1,7—3,0	1,5—2,0

wszystkim sposobem i efektem wykorzystania ciepła. Najprostsze rozwiązanie polega na podzieleniu operacji oddestylowania rozpuszczalnika na dwa etapy: w pierwszym z nich oddestylowuje się część — korzystnie większość — rozpuszczalnika bez dodawania wody jako czynnika azeotropującego, w drugim zaś prowadzi się destylację heteroazeotropową.

Oba układy mogą pracować pod tym samym ciśnieniem — na przykład niższym od atmosferycznego lub też układ pierwszy może pracować pod ciśnieniem wyższym — na przykład atmosferycznym, a drugi pod niższym — na przykład pod próżnią.

Ulepszeniem tego wariantu będzie prowadzenie obu etapów tej operacji pod zróżnicowanym ciśnieniem, wykorzystując opary z układu pierwszego (pracującego pod ciśnieniem wyższym) jako czynnik grzewczy, w układzie drugim (pracującym pod ciśnieniem niższym). Można również zasadę wykorzystania oparów jako medium grzejnego zrealizować jedynie w układzie pierwszym, dzieląc go na dwie szeregowo pracujące kolumny, przy czym destylat z pierwszej (pracującej pod ciśnieniem wyższym) będzie służył jako medium grzejne skraplane w odparowniku drugiej (pracującej pod ciśnieniem niższym). Wówczas układ drugi, pracujący w systemie heteroazeotropowym, pracowałby niezależnie od układu pierwszego, ewentualnie korzystając z tego samego systemu próżniowego.

Dalszym ulepszeniem będzie prowadzenie destylacji heteroazeotropowej w układzie drugim z ograniczeniem przeponowego doprowadzania ciepła i z wprowadzeniem w to miejsce „żywej” pary niskociśnieniowej do dolnej części kolumny heteroazeotropowej, co pozwala na dalsze oszczędności energetyczne. Stwierdzono, że korzystnie jest wprowadzić w formie pary „żywej” od 1/10 do 1/3 całkowitej ilości pary grzewczej niezbędnej dla tej kolumny. Można wreszcie — celem dalszego zwiększenia oszczędności energetycznych — wykorzystać parę destylatu z danej kolumny (ewentualnie nadmiar tych par nieskroplony w odparowniku następnej kolumny skojarzonej z nią cieplnie) do wstępnego podgrzewania ekstraktu podawanego do tej kolumny. Do tego samego celu można również użyć pary powstającej przy ewentualnym rozprężaniu cieczy wyczerpanej z kolumny pracującej pod wyższym ciśnieniem, przed jej wprowadzeniem do kolejnej kolumny pracującej pod ciśnieniem niższym.

Przedmiot wynalazku opisano w przykładach wykonania w oparciu o schematy układów destylacyjnych przedstawionych na rysunkach, przy czym fig. 1 przedstawia układ dwustopniowy atmosferyczno-próżniowy opisany niżej w przykładzie I, fig. 2 układ dwóch jednostopniowych kolumn próżniowych opisany niżej w przykładzie II, fig. 3 układ trzystopniowy atmosferyczno-próżniowy opisany niżej w przykładzie III.

Przykład I. Węzeł ekstrakcji oleju laktamowego opuszcza ekstrakt laktamowy o temperaturze 35—40°C w ilości 47000 kg/h, zawierający

około 14% kaprolaktamu, 1% wody i 85% toluenu. Po wstępnym podgrzaniu w wymienniku 1 ekstrakt wprowadza się na szczyt kolumny odpędowej 2 pracującej pod ciśnieniem atmosferycznym gdzie za pomocą pary grzewczej doprowadzanej do odparownika obiegowego 3 odparowuje się około 70% toluenu i całą wodę zawartą w ekstrakcie. Opary o temperaturze około 110°C ze szczytu kolumny 2 w ilości około 27000 kg/h doprowadza się do płaszcza odparownika 4 jako medium grzejne. Nadmiar par toluenu z odparownika 4 wraz z przegrzаныmi oparami heteroazeotropu zawartymi w nich skrapla się w podgrzewaczu ekstraktu 1.

Ciecz wyczerpana z kolumny odpędowej 2 zawierająca około 35% kaprolaktamu opuszcza dół kolumny w temperaturze około 120°C i wprowadzana jest do rozprężacza 5 pracującego pod próżnią rzędu 75%, gdzie w formie par oddziela się około 3840 kg/h toluenu, a temperatura obniża się do około 80°C. Ciecz i opary z rozprężacza 5 poddawane są destylacji heteroazeotropowej z wodą pod próżnią rzędu 75% w układzie składającym się z kolumny destylacyjnej 6, odparownika obiegowego 4, skraplacza 7, chłodnicy inertów 8, pompy próżniowej 9, chłodnicy destylatu 10 i rozdzielacza 14.

Toluen skroplony w odparowniku 4 i podgrzewaczu 1 zawierający pewną ilość zanieczyszczeń lotnych, w mieszalniku 14 miesza się z heteroazeotropem ze skraplacza 7 wskutek czego większość wspomnianych zanieczyszczeń przechodzi do wody i po chłodnicy 10 i rozdzielaczu 11 zostaje odprowadzona z układu. Zregenerowany w ten sposób rozpuszczalnik z rozdzielacza 14 pompą 12 zawraca się do procesu ekstrakcji kaprolaktamu, a załadowany do około 90% roztwór wodny kaprolaktamu pompą 13 kierowany jest do procesu dalszego oczyszczania.

Przykład II. Przyjmuje się ilość i skład chemiczny ekstraktu laktamowego podane w przykładzie I. Ekstrakt laktamowy poprzez podgrzewacz wstępny 1 wprowadza się do kolumny odpędowej 2, gdzie za pomocą pary grzewczej doprowadzonej do odparownika obiegowego 3 odparowuje około 87% toluenu i całą wodę zawartą w ekstrakcie. Jako medium grzejne w podgrzewaczu 1 wykorzystuje się opary z kolumny 2 o temperaturze rzędu 77,5°C.

Resztę oparów z podgrzewacza 1 skrapla się w kondensatorze 15 i ewentualnie w kondensatorze 7. Skroplony toluen zawierający pewną ilość zanieczyszczeń lotnych miesza się w mieszalniku 6 z destylatem — heteroazeotropem z kondensatora 8, a następnie schładza się w chłodnicy 10. Ciecz wyczerpana z kolumny odpędowej 2 zawierająca około 55% kaprolaktamu spływa grawitacyjnie na ssanie pompy międzystopniowej 16, która podaje ją do układu destylacji heteroazeotropowej, składającego się z kolumny destylacyjnej 6, odparownika obiegowego 4, kondensatora 7, chłodnicy inertów 8, pompy próżniowej 11, wspólnej chłodnicy kondensatu 10 oraz rozdzielacza 11.

Układ dwóch kolumn destylacyjnych 2 i 6 pracuje pod próżnią rzędu 6%. wytwarzaną przez wspólną pompę próżniową 9. Woda zanieczyszczona z rozdzielacza 11 wyprowadzana jest z układu a zregenerowany rozpuszczalnik pompą 12 zawracany jest do procesu ekstrakcji kaprolaktamu. Jako ciecz wyczerpaną z kolumny 6 otrzymuje się około 90% roztwór wodny kaprolaktamu, który pompą 13 kierowany jest do dalszego oczyszczania.

Przykład III. Ekstrakt laktamowy w ilości i składzie podanym w przykładzie I poddawany jest — w odróżnieniu od przykładu II — wstępnemu zateżnieniu w układzie destylacyjnym pracującym pod ciśnieniem atmosferycznym, składającym się z podgrzewacza ekstraktu 1, kolumny odpędowej 2, odparownika obiegowego 3 ogrzewanego parą wodną i rozprężacza 5. Dalsze zateżnienie ekstraktu odbywa się w układzie destylacyjnym próżniowym składającym się z kolumny odpędowej próżniowej 6, odparownika obiegowego 4, kondensatora — chłodnicy 17 i kondensatora 15.

Kolumna odpędowa 2 z kolumną odpędową próżniową 6 tworzy układ destylacyjny dwustopniowy, gdyż opary z kolumny 2 służą jako medium grzejne w odparowniku obiegowym 4 kolumny 6. Sumarycznie na kolumnach odpędowych 2 i 6 odparowuje około 80—87% toluenu wprowadzonego z ekstraktem laktamowym, w związku z czym ciecz wyczerpana z dołu kolumny 6 zawiera około 47—55% kaprolaktamu. Ciecz ta pompą 16 podawana jest na szczyt kolumny destylacyjnej 18.

Resztę toluenu odbiera się w postaci heteroazeotropu z wodą z kolumny destylacyjnej 18, która pracuje we wspólnym systemie próżniowym z kolumną 6 analogicznie jak w przykładzie II. Nadmiar oparów z odparownika 4 skrapla się i schładza w chłodnicy 17. Ta sama chłodnica służy do schładzania skroplonego toluenu z odparownika 4. Natomiast nadmiar oparów toluenu z podgrzewacza ekstraktu 1 skrapla się w kondensatorze 15.

Układ destylacji heteroazeotropowej składa się

z kolumny 18, odparownika obiegowego 19, kondensatora 7, chłodnicy inertów 8, pompy próżniowej 9 i chłodnicy kondensatu 15. Destylat uzyskany z układu pierwszego (kolumna 2) miesza się w mieszalniku 14 z destylatem — heteroazeotropem, wskutek czego zanieczyszczenia zawarte w toluenie przechodzą do wody i po rozdzielaniu w rozdzielaczu 11 zostają wyprowadzone z układu. Odzyskany toluen z rozdzielacza 11 pompą 12 zawraca się do procesu ekstrakcji kaprolaktamu. Stężony roztwór wodny z dołu kolumny 18 zawierający około 90% kaprolaktamu pompą 13 kierowany jest do procesu dalszego oczyszczania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania rozpuszczalnika z ekstraktu w procesie ekstrakcji kaprolaktamu metodą heteroazeotropowej destylacji z wodą, **znamienny tym**, że pierwszą część wydzielanego niepolarnego rozpuszczalnika, korzystnie toluenu, oddestylowuje się bez dodatku wody utrzymując ciecz wyczerpaną w temperaturze nie wyższej niż 125°C i czas przebywania ekstraktu w tej fazie destylacji nie dłuższy niż 20 min., korzystnie 6 do 15 min., przy czym pary destylacji bez dodatku wody stosuje się korzystnie jako medium grzejne dla wydzielania drugiej części rozpuszczalnika w destylacji z dodatkiem wody jako czynnika azeotropującego, a następnie destylat rozpuszczalnika przemywa się wodą w ilości 2 do 10, korzystnie 4 do 7 części na 100 części rozpuszczalnika, a pozostałą mieszaninę poddaje się rozdzielaniu i usuwa warstwę wodną.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do przemywania destylatu rozpuszczalnika stosuje się destylat heteroazeotropowy.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część wody niezbędnej do utworzenia heteroazeotropu wprowadza się w postaci pary wodnej.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ilość wprowadzanej pary wodnej wynosi od 1/10 do 1/3 całkowitej ilości pary grzewczej zużywanej w destylacji heteroazeotropowej.

Fig.1

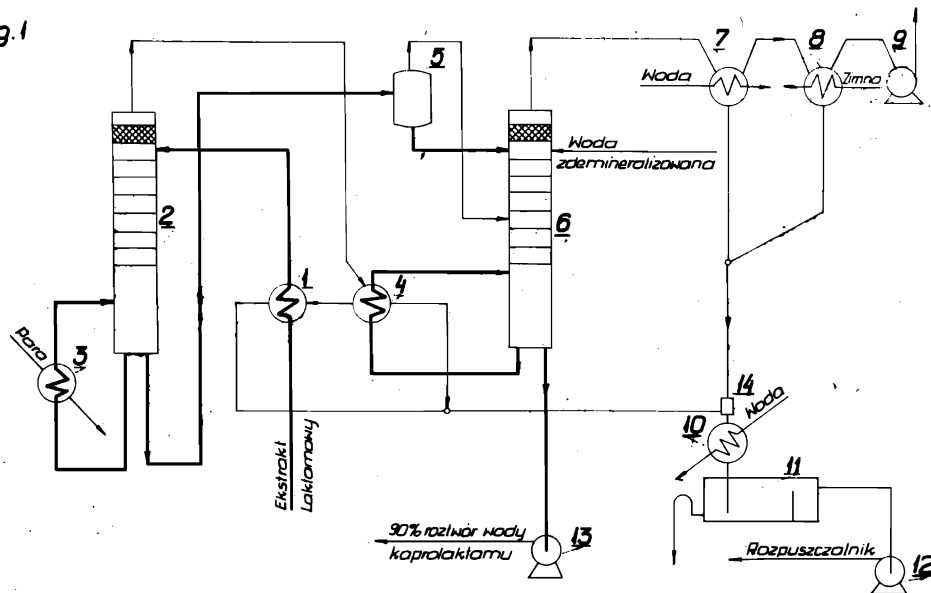


Fig. 2

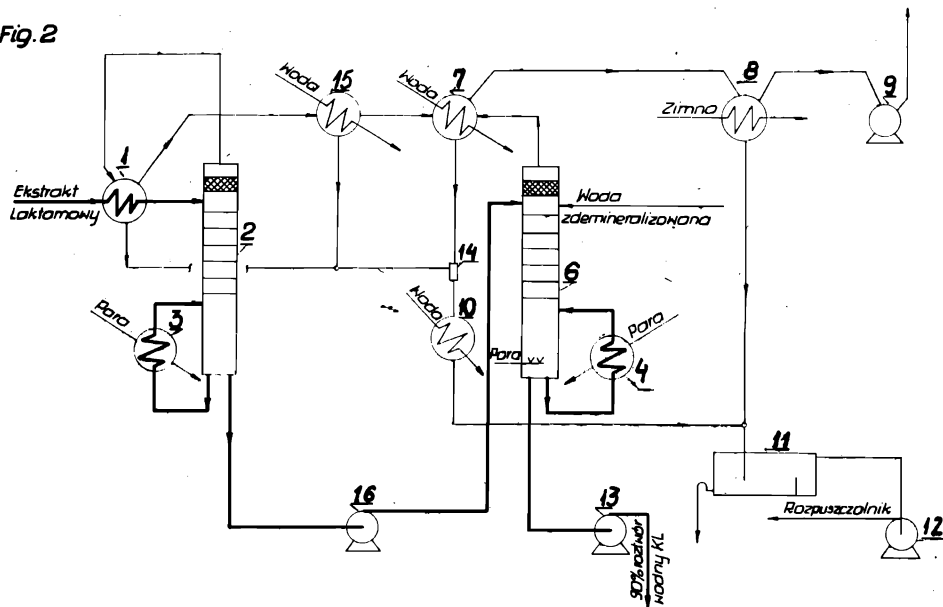


Fig.3

