



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 16.06.1971 (P. 148832)

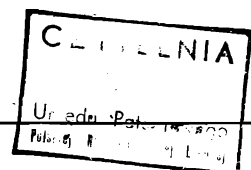
Pierwszeństwo: 17.06.1970 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 30.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 25.02.1977

MKP C07d 41/06

Int. Cl.²
C07D 223/02



Twórcy wynalazku: Jan Elmendorp, Abraham Hermanus, De Rooij

Uprawniony z patentu: Stamicarbon N. V. Heerlen (Holandia)

Sposób wyodrębniania laktamów ze środowiska zawierającego steżony kwas siarkowy lub trójtlenek siarki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania laktamów ze środowiska zawierającego steżony kwas siarkowy lub trójtlenek siarki.

Wiadomo, że laktamy powstają z alicyklicznych oksymów w drodze przegrupowania Beckmanna. Na skalę przemysłową przegrupowania tego dokonuje się działając na oksym oleum z trójtlenkiem siarki.

Przegrupowania oksymu cykloheksanonu do ϵ - ϵ -kapolaktamu-monomeru nylonu 6 dokonuje się działając na wyżej wymieniony oksym oleum zawierającym 6% wagowych wolnego SO_3 , w temperaturze około 125°C . W podobny sposób, działając silnie kwaśnymi czynnikami, takimi jak oleum, można przegrupowywać również inne alicykliczne oksymy, np. oksym cyklopentanonu, oksym metylcykloheksanonu lub oksym cykloheptanonu. Laktamy można również otrzymywać ze związków cykloalkilowych posiadających trzeciorzędowy atom węgla, poddając je nitrozowaniu w steżonym kwasie siarkowym. W obu przypadkach laktam stanowiący bardzo słabą azotową zasadę organiczną, znajduje się w mieszaninie reakcyjnej w postaci kwaśnego siarczanu odpowiedniego sprzężonego kwasu.

W celu wyodrębnienia laktamu pH mieszaniny reakcyjnej doprowadza się wodą amoniakalną do wartości 4,5 wskutek czego laktam przechodzi w postać wolnej zasady. Steżony roztwór wodny lak-

2

tamu oddziela się od wykazującego większą gęstość roztworu siarczanu amonu.

Wadą powyższego sposobu wyodrębniania laktamu jest to, że kwas siarkowy i trójtlenek siarki stosowane do przeprowadzania przegrupowania Beckmanna w całości przechodzą w siarczan amonu. Na przykład przy przegrupowaniu oksymu cykloheksanonu, przeprowadzanym za pomocą oleum o 6% zawartości wolnego SO_3 , na każdą tonę ϵ -kapolaktamu otrzymuje się około 1,8 t siarczanu amonu. Ponieważ siarczan amonu produkowany jest w przemyśle chemicznym w ilościach przekraczających możliwości zbytu, cena na ten produkt, stosowany jako mineralny nawóz azotowy, jest niska. Produkcja uboczna siarczanu amonu jest więc ze względów ekonomicznych niepożądana.

Znane są sposoby, np. amerykański opis patentowy nr 2 737 511, ekstrakcji laktamu ze środowiska kwaśnego po rozcieńczeniu mieszaniny reakcyjnej wodą, nie mieszającą się z wodą rozpuszczalnikiem organicznym, takim jak np. chloroform. Próbowano również przeprowadzać ekstrakcję rozpuszczalnikami nieorganicznymi, mianowicie ciekłym SO_2 . Przy takim sposobie postępowania pozbawiony laktamu roztwór kwasu siarkowego można po zateżeniu ponownie stosować do przegrupowania Beckmanna.

Jeżeli kwas stosowany do przegrupowania Beckmanna utrzymuje się w obiegu zamkniętym, to wadą takiego sposobu, oprócz konieczności zate-

zania kwasu, z którego ekstrahuje się laktam, jest nagromadzenie się w nim produktów ubocznych, pogarszających jakość produkowanego laktamu.

W celu zachowania kwasu siarkowego stosowanego do przegrupowania oksymu w laktam w postaci wolnej, z równoczesnym uwolnieniem laktamu ze związku z tym kwasem, które umożliwiłoby ekstrakcję laktamu, próbowano do mieszaniny reakcyjnej dodawać siarczan amonu w takiej ilości, by tworzył się kwaśny siarczan amonu (niemieckie zgłoszenie patentowe 1 620 468 5). Po ekstrakcji laktamu np. benzenem pozostaje wówczas stężony roztwór kwaśnego siarczanu amonu, którego kwaśne właściwości można wykorzystać np. do roztwarzania fosfatu.

Wadą powyższego sposobu jest to, że wskutek zbyt niskiej kwasowości roztwór nie daje się bezpośrednio do roztwarzania fosfatów, lecz konieczne jest bądź to wzmacnianie go dodatkiem silnego kwasu, np. azotowego bądź też ekstrakcja wolnego kwasu siarkowego z roztworem kwaśnego siarczanu amonu i dopiero następnie stosowanie uwolnionego kwasu do roztwarzania fosfatu.

Celem wynalazku jest wyodrębnianie laktamów ze środowiska kwasu siarkowego, połączone ze stosowaniem tego kwasu do roztwarzania fosfatu.

Obecnie stwierdzono, że kwasowość środowiska, z którego ekstrahuje się laktam można regulować nie tylko wprowadzaniem siarczanu amonu, lecz również wprowadzaniem odpowiednich ilości soli słabych kwasów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że jako czynnik zmieniający stopień kwasowości stosuje się roztwór jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego, ewentualnie zawierający wolny kwas fosforowy, przy czym roztwór wprowadza się w takiej ilości, że wyrażony w molach stosunek jednozasadowego fosforanu do sumy kwasu siarkowego i wolnego SO_3 wynosi co najmniej 0,25 : 1,0.

Jeżeli do obniżenia kwasowości mieszaniny laktam — kwas siarkowy stosuje się jednozasadowy fosforan amonu lub metalu alkalicznego, to po ekstrakcji laktamu mieszaninę zawierającą kwas fosforowy, kwas siarkowy i kwaśny lub obojętny siarczan amonu lub metalu alkalicznego można stosować do przerobu fosfatu na jednozasadowy fosforan amonu lub metalu alkalicznego. Zaletą tego sposobu jest to, że nie wprowadza się do obiegu ciał obcych, a jedynie roztwór produktu końcowego.

Wystarczające rozluźnienie wiązania laktam — kwas siarkowy względnie laktam — trójtlenek siarki, umożliwiające wyodrębnienie laktamu osiąga się wprowadzając 1/4 mola jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego, korzystnie w postaci wodnego roztworu o stężeniu 40—50% wagowych, na 1 mol kwasu siarkowego względnie trójtlenku siarki. Po ekstrakcji laktamu otrzymuje się roztwór, z którego krystalizacja rozpoczyna się w temperaturze 20—30°C, co umożliwia ekstrakcję laktamu w tak niskiej temperaturze. Ponieważ ekstrakcję można przeprowadzić szybko, prawie całkowicie można wyeliminować hydrolizę laktamu.

Ekstrakcja laktamów ze środowiska zawierającego kwas siarkowy lub trójtlenek siarki przebiega tym łatwiej, im bardziej, wyrażony w molach stosunek jednozasadowego fosforanu do sumy kwasu siarkowego i trójtlenku siarki przekracza wartość 0,25 : 1, przy czym doskonałe wydajności ekstrakcji uzyskuje się przy stosunku 1 : 3, jednak ze względów praktycznych do roztwarzania fosfatów stosuje się kwaśne roztwory po ekstrakcji laktamu, w których rzeczony stosunek składników nie przekracza wartości 2 : 1. Przy takim składzie roztworu roztwarzanie fosfatu jest szybkie i całkowite.

Do ekstrakcji laktamów z mieszaniny po przeprowadzeniu przegrupowania Beckmanna stosuje się nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki organiczne, takie jak benzen, cykloheksan, heptan, chlorowcowane węglowodory, nitrowęglowodory, eter, dioksan i nitryle. Ekstrakcję przeprowadza się z roztworów całkowicie lub prawie całkowicie zobojętnionych.

Spośród rozpuszczalników nieorganicznych stosować można ciekły dwutlenek siarki. Dobre wyniki otrzymuje się stosując chloroform lub 1, 1, 2, 2-tetrachloroetan, które wykazują niską temperaturę wrzenia a współczynniki podziału laktamów między te rozpuszczalniki a fazę wodną są wysokie.

Ilość laktamu, który przy jednostopniowej ekstrakcji przechodzi z mieszaniny reakcyjnej do rozpuszczalnika zależna jest nie tylko od rodzaju i ilości tego rozpuszczalnika, lecz również od stosunku molowego jednozasadowego fosforanu do sumy kwasu siarkowego i trójtlenku siarki oraz od zawartości wody w mieszaninie reakcyjnej. Powyższe zależności przedstawione są graficznie, dla chloroformu i benzenu, fig. 1 i 2.

Wpływ temperatury, w zakresie 10—40°C, jest nieznaczny.

Otrzymany w sposobie według wynalazku roztwór zawierający wolny kwas siarkowy i/lub fosforan po ekstrakcji laktamu można stosować do roztwarzania fosfatu, w wyniku którego to procesu otrzymuje się kwas fosforowy i gips. Po odsączeniu gipsu i częściowym zobojętnieniu kwasu fosforowego amoniakiem lub wodorotlenkiem metalu alkalicznego, otrzymuje się roztwór jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego zawierający pewną ilość wolnego kwasu fosforowego, który to roztwór częściowo zawraca się do ekstrakcji laktamu a częściowo poddaje zateżnieniu i krystalizacji, otrzymując stały jednozasadowy fosforan amonu lub metalu alkalicznego.

Na wykresie przedstawionym fig. 1 na osi rzędnych odłożono stopień ekstrakcji (η), wyrażony w procentach, a na osi odciętych wyrażony w molach stosunek jednozasadowego fosforanu amonu do kwasu siarkowego w mieszaninie reakcyjnej. W mieszaninie tej na 100 moli ϵ -kaprolaktamu przypada 150 moli kwasu siarkowego, brak natomiast trójtlenku siarki. Na jedną część znajdującego się w mieszaninie ϵ -kaprolaktamu stosowano 9 części wagowych rozpuszczalnika. Krzywa I ilustruje ekstrakcję chloroformem, krzywa II ekstrakcję benzenem.

Na wykresie przedstawionym fig. 2 na osi rzędnych odłożono stopień ekstrakcji, a na osi odcię-

tych wyrażoną w molach ilość wody. Krzywa I ilustruje ekstrakcję chloroformem. W mieszaninie reakcyjnej na 100 moli laktamu przypada 150 moli H_2SO_4 , 110 moli H_3PO_4 i 190 moli $NH_4H_2PO_4$. Krzywa II ilustruje ekstrakcję benzenem. W tym przypadku na 100 moli laktamu przypada w mieszaninie oprócz wody, 150 moli H_2SO_4 i 300 moli $NH_4H_2PO_4$. Również i w tym przypadku do ekstrakcji 11 części wagowej laktamu stosowano 9 części wagowych rozpuszczalnika.

Jak wynika z powyższych wykresów, ilość wody ma na stopień ekstrakcji mały wpływ, w porównaniu z wpływem stosunku molowego składników poddawanego ekstrakcji roztworu.

W celu zapobieżenia hydrolizie laktamu do odpowiedniego aminokwasu (np. ϵ -kaprolaktamu do kwasu ϵ -aminokapronowego), ekstrakcję przeprowadza się w stosunkowo niskiej temperaturze, nie przekraczającej $40^\circ C$, a korzystnie nie przekraczającej $30^\circ C$.

Jeden z wariantów prowadzenia sposobu według wynalazku obejmuje ekstrakcję laktamu z roztworu zawierającego jednozasadowy fosforan amonu lub metalu alkalicznego. Po ekstrakcji laktamu roztwór zawierający kwas siarkowy można stosować do roztwarzania fosfatu. Roztwór ten może być stosowany do roztwarzania fosfatu bez zabiegów wstępnych, lecz wadą takiego postępowania jest to, że następuje wypadanie gipsu, który oblepia fosfat, powodując straty tego surowca. Lepsze wyniki otrzymuje się stosując roztwarzanie pośrednie, polegające na tym, że z masy powstałej w wyniku działania kwaśnego roztworu na fosfat wytrąca się gips a zawierającym wolny kwas fosforowy roztworem działa się na fosfat. Takie zastosowanie sposobu według wynalazku przedstawione jest schematycznie fig. 3

Do mieszalnika A wprowadza się przewodem 1 mieszaninę reakcyjną zawierającą laktam i kwas siarkowy a przewodem 25 roztwór jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego. Stąd przewodem 2 mieszanina przechodzi do ekstraktora B, do którego przewodem 5 doprowadza się rozpuszczalnik organiczny nie mieszkający się z wodą. Ekstrakt laktamu doprowadza się przewodem 6 do wyparki C, gdzie następuje odparowanie rozpuszczalnika. Skroplony rozpuszczalnik przewodem 7 zawraca się do ekstraktora, a laktam przewodem 8 odprowadza z układu.

Pozbawiony laktamu roztwór kwasu siarkowego i jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego, zawierający pewną ilość rozpuszczalnika, przewodem 3 przeprowadza się z ekstraktora B do kolumny odpędowej D. Odpędzany rozpuszczalnik po skropleniu doprowadza się przewodem 4 do obiegu ekstrakcji.

Przewodem 10 do reaktora roztwarzającego F doprowadza się fosfat, a przewodami 13 i 17 roztwory zawierające wolny kwas. Mieszaninę poreakcyjną doprowadza się przewodem 11 do zbiornika E, gdzie następuje wytrącenie gipsu. Również do tego zbiornika przewodem 9 doprowadza się z kolumny odpędowej D roztwór zawierający wolny kwas siarkowy.

Zawieszę gipsu w roztworze kwasu fosforowego odprowadza się ze zbiornika E przewodem 12. Część roztworu przewodem 13 zawraca się do reaktora F, a pozostałość doprowadza się do urządzenia 14, w którym przez sączenie lub dekantację oddziela się gips. Pozbawiony gipsu roztwór kwasu fosforowego odprowadza się przewodami 16, 18 i 19. Część roztworu przewodem 17 zawraca się do reaktora F, część przewodem 20 doprowadza się do neutralizatora H, do którego doprowadza się również, przewodem 24, NH_3 lub wodorotlenek metalu alkalicznego. Z neutralizatora przewodem 25 roztwór doprowadza się do mieszalnika A.

Wytrącony gips w urządzeniu G2 przemywa się wodą doprowadzaną przewodem 21. Kryształy gipsu odprowadza się z układu przewodem 22. Wodę płuczną wraz z ługiem macierzystym kryształów gipsu przewodem 23 doprowadza się do neutralizatora H.

Możliwe są różne wyżej przedstawione modyfikacje sposobu, zachowujące jednak przewodnią myśl wynalazku, którą jest ekstrakcja zawierającej laktam mieszaniny reakcyjnej, po uprzednim obniżeniu stopnia jej kwasowości, roztworem jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego i wykorzystanie pozbawionego laktamu roztworu, zawierającego wolny kwas siarkowy, do roztwarzania fosfatu.

Jedną z możliwości modyfikacji jest pominięcie neutralizatora i doprowadzanie amoniaku lub wodorotlenku metalu alkalicznego bezpośrednio do mieszalnika A. Odprowadzaną przewodem 23 wodę płuczną można łączyć z roztworem przepływającym przewodem 18. W wariacie sposobu przedstawionym fig. 3 woda płuczną służy do rozcieńczenia roztworu tłoczonego przewodem 25, co jest korzystne, ponieważ roztwór ten nie powinien hydrolizować laktamu, a więc krystalizacja z tego roztworu winna zachodzić dopiero przy stosunkowo niskiej temperaturze. Do reaktora F można zawracać różne ilości roztworu zawierającego wolny kwas, zależnie od ilości roztwarzanego fosfatu i stężenia gipsu. Korzystne jest takie ustawienie przepływu pozbawionego gipsu roztworu przez przewód 18, by stężenie gipsu w E nie przekraczało 30% wagowych a suma wolnego kwasu w roztworach przepływających przewodami 13 i 18 wystarczała do roztworzenia w reaktorze F doprowadzanego przewodem 10 fosfatu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest nie tylko poprawa ekonomicznych wskaźników procesu, wynikająca z wykorzystania kwasu użytego do przegrupowania Beckmanna do roztwarzania fosfatu, lecz również poprawa gospodarki wodnej. Zawracanie roztworu jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego w układzie łączącym przegrupowanie Beckmanna z uzyskiwaniem rzeczono go roztworu ogranicza ilość doprowadzanej wody do tej, która potrzebna jest do płukania wytrąconego gipsu. Dzięki temu koszt odparowania wody przy przeróbce roztworu odprowadzanego z układu są niskie.

Poniższy przykład ilustruje przedmiot wynalazku.

Przykład. Do mieszaniny 100 moli ϵ -kaprolaktamu i 150 moli kwasu siarkowego dodaje się

wodny roztwór kwaśnego fosforanu amonu o składzie 150 moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 1378 moli H_2O , po czym ϵ -kaprolaktam ekstrahuje się chloroformem.

Pozbawionym laktamu roztworem, zawierającym wolny kwas siarkowy, wytrąca się gips z masy roztworzonego fosfatu, w skład której wchodzi 150 moli CaO i 40,5 moli P_2O_5 .

Z układu odprowadza się breję 150 moli gipsu w 780 molach wody, częściowo związanej jako

woda hydratacyjna. Po oddzieleniu gipsu otrzymuje się roztwór o składzie wyrażonym w molach: 28,4 H_3PO_4 , 52,6 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i 388 H_2O . Po zobojętnieniu 52,6 molami NH_3 otrzymuje się roztwór 150 moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w 1378 molach H_2O , który zawraca się do mieszalnika A.

W poniższej tablicy zestawiono ilości przepływających produktów. Numeracja odpowiada numeracji przewodów na schemacie przedstawionym fig. 3.

Tablica

Przewód nr	Przepływ w molach									
	CaO	P_2O_5	H_2SO_4	CaSO_4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	H_3PO_4	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	kaprolaktam	NH_3	H_2O
1			150					100		
2			150				150	100		1378
3			150				150			1378
8								100		
9			150				150			1378
10	150	40,5								
11				1072	150	581	1481,2			13096
12			150	1222		881	1631,2			14474
13				1072		772,9	1431			12698
14				150		108,1	200,2			1776
15				150		30,9	57,2			722
16						77,2	143,0			1054
17						27,1	50,2			370
18						50,1	92,8			684
19						28,4	52,6			388
20						21,7	40,2			296
21										1140
22				150						780
23						30,9	57,2			1082
24									52,6	
25							150			1378

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wyodrębniania laktamów ze środowiska zawierającego stężony kwas siarkowy lub trójtlenek siarki w drodze ekstrakcji odpowiednim rozpuszczalnikiem nie mieszającym się lub słabo mieszającym się z wodą, poprzedzonej wprowadzeniem do środowiska czynnika zmieniającego stopień kwasowości, a wskutek tego rozluźniającego wiązanie między laktamem a kwasem siarkowym, **znamienny tym**, że jako czynnik zmieniający stopień kwasowości stosuje się roztwór jednozasadowego fosforanu amonu lub metalu alkalicznego, ewentualnie

zawierający wolny kwas fosforowy, przy czym roztwór wprowadza się w takiej ilości, że wyrażony w molach stosunek jednozasadowego fosforanu do sumy kwasu siarkowego i wolnego SO_3 wynosi co najmniej 0,25 : 1,0.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się taką ilość roztworu zmieniającego kwasowość, że proporcja molowa jednozasadowego fosforanu do łącznej ilości kwasu siarkowego i wolnego SO_3 odpowiada wartości 0,25—2,0 : 1,0.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że ekstrakcję prowadzi się w temperaturze poniżej 40°C, korzystnie poniżej 30°C.

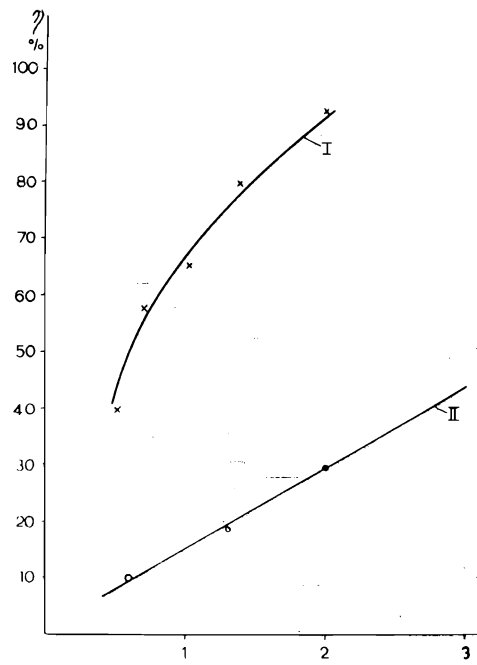


Fig. 1

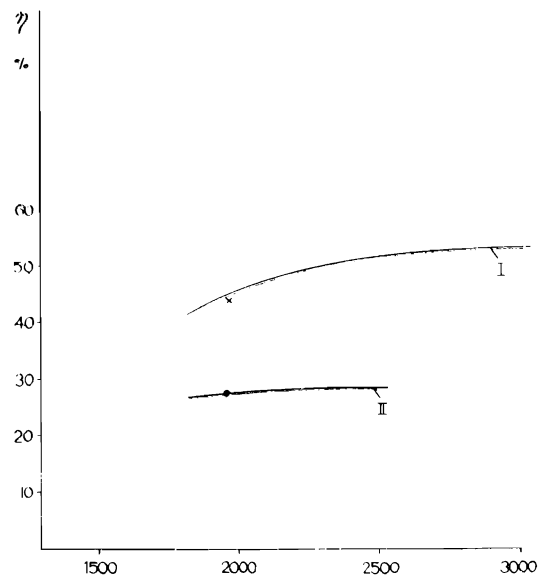


Fig. 2

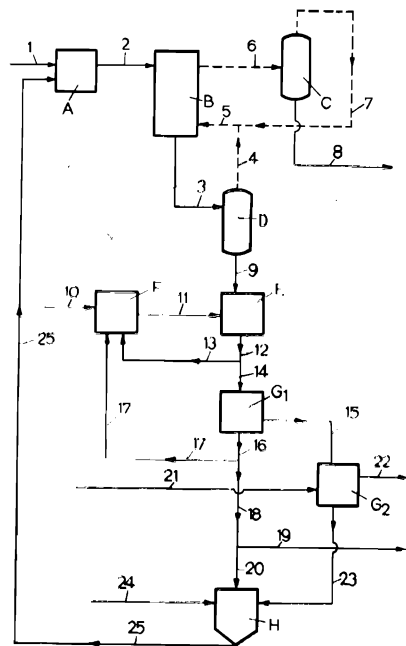


Fig. 3