



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 27.04.73 (P. 162213)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.12.74

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1977

MKP C07d 41/06

Int. Cl.² C07D 223/02



Twórcy wynalazku: Tadeusz Soliński, Andrzej Kasznia, Jerzy Gawłowski, Konstanty Makal, Czesław Brożek

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób wydzielania E-kaprolaktamu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania ε-kaprolaktamu z mieszaniny zawierającej sole kwasów mineralnych i organicznych, wielkocząsteczkowe produkty polimeryzacji, produkty rozkładu i smoły, szczególnie z mieszaniny uzyskanej jako pozostałość po destylacji kaprolaktamu.

Stan techniki. W technologii wytwarzania i oczyszczania kaprolaktamu głównym źródłem odpadów są destylacje wstępne lub końcowe, połączone zazwyczaj z wprowadzaniem do kaprolaktamu niewielkich ilości różnych dodatków, szczególnie mocnych zasad jak na przykład ługu sodowego, zadaniem których jest podwyższenie jakości oddestylowanego kaprolaktamu. W rezultacie tych operacji jako ciecz wyczerpaną uzyskuje się wieloskładnikowe mieszaniny, zawierające 15–45% kaprolaktamu obok różnorodnych soli kwasów mineralnych i organicznych, wielkocząsteczkowych produktów polimeryzacji, produktów rozkładu i smół.

Wysokie koszty wytwarzania kaprolaktamu i równocześnie wielkotonażowa produkcja tego monomeru to zasadnicze czynniki ekonomiczne poszukiwania różnorodnych sposobów regeneracji i zagospodarowywania takich odpadów, nawet jeśli zawartość w nich kaprolaktamu jest bardzo niska.

Znane w technice sposoby rozwiązania tego zagadnienia polegają na sporządzaniu z pozostałości podestylacyjnych roztworu wodnego, który następnie kontaktuje się z roztworem siarczanu amonowego, doprowadza mieszaninę do odczynu kwaśne-

2

go i oddziela warstwę górną w celu ponownej destylacji (opis patentowy polski nr 47773) lub ekstrahuje się rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą i destyluje (opis patentowy NRD nr 79494).

5 W innym rozwiązaniu wodny roztwór pozostałości oczyszcza się przy pomocy zasadowych i kwasowych wymienników jonowych, a następnie przerabia w taki sam sposób, w jaki otrzymuje się pozostałości podestylacyjne (opis patentowy RFN nr 1171435). W jeszcze innym sposobie wodny roztwór pozostałości podestylacyjnych dodaje się do neutralizowanej mieszaniny otrzymanej z przegrupowania oksymu cykloheksanonu za pomocą kwasu siarkowego lub oleum (świadcstwo autorskie 15 ZSRR nr 213031).

20 Wspólną wadą wszystkich procesów jest sporządzanie z pozostałości podestylacyjnych roztworu wodnego, w którym stężenie soli kwasów mineralnych i organicznych oraz innych zanieczyszczeń przewyższa stężenie kaprolaktamu. Z kolei podczas łączy tego roztworu z roztworami kaprolaktamu lub siarczanu amonowego znaczna większość substancji zanieczyszczających powraca do obiegu i kumulując się zaniża stopniowo jakość wytwarzanego kaprolaktamu bądź siarczanu amonowego. 25 Po ekstrakcji lub jonitowym oczyszczaniu roztworu pozostałości podestylacyjnych otrzymuje się bardzo duże objętości rafinatu bądź roztworów po regeneracji jonitów, które stanowią bardzo kłopotliwe 30 i trudny do oczyszczania ładunek ścieków. Jeszcze

inną wadą rozwiązań znanych w technice jest to, że w rezultacie zakwaszania roztworu pozostałości podestylacyjnych wydzielają się zwykle w znacznych ilościach koloidalne zanieczyszczenia, co znacznie komplikuje proces ekstrakcji poprzez tworzenie się międzywarstw z zawiesziną, względnie uniemożliwia proces oczyszczania jonitowego poprzez zabijanie i nieodwracalne blokowanie złożeń jonitowych.

Istota wynalazku. Celem niniejszego wynalazku jest uniknięcie omówionych wyżej niedogodności, a zadaniem sposób wydzielania kaprolaktamu eliminujący konieczność wstępnego rozpuszczania pozostałości podestylacyjnych.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zadanie to rozwiązuje się przez przepuszczanie przegrzanej pary wodnej przez stopione pozostałości podestylacyjne ogrzane do temperatury powyżej temperatury wrzenia kaprolaktamu w zakresie ciśnień zbliżonych do atmosferycznego. Zgodnie z wynalazkiem stopioną mieszaninę kaprolaktamu soli kwasów mineralnych i organicznych, wielkocząsteczkowych produktów polimeryzacji, produktów rozkładu i smoł, szczególnie mieszaninę uzyskaną po oddestylowaniu kaprolaktamu, umieszczoną w kotle destylacyjnym nagrzewa się do temperatury wyższej od temperatury wrzenia kaprolaktamu, korzystnie 250°C do 350°C przy ciśnieniu 0,9 do 6 ata, korzystnie 1,0 do 3,0 ata, przepuszczając przez nią parę wodną przegrzaną do temperatury 300°C do 550°C, korzystnie 350°C do 500°C i ewentualnie stosując dodatkowo ogrzewanie przeponowe. Wytworzoną w kotle mieszaninę pary wodnej i kaprolaktamu kieruje się do wielostopniowego układu kondensacyjnego, korzystnie do dwu lub trójstopniowego układu kondensacyjnego, przy czym z pierwszego i ewentualnie z dalszych stopni odbiera się kaprolaktam lub jego stężony roztwór wodny, który przerabia się dalej i oczyszcza w znany sposób, natomiast w ostatnim stopniu kondensacyjnym wykrapla się nadmiar pary wodnej.

Wytworzoną w kotle mieszaninę pary wodnej i kaprolaktamu można również skierować do układu kondensacyjnego poprzez układ wymiany ciepła, w którym ciepłem wyprowadzanych par przegrzewa się wstępnie parę wodną doprowadzoną do kotła destylacyjnego.

Zalety wynalazku. Istotną zaletą wynalazku jest możliwość wydzielania kaprolaktamu z mieszanin, w których udział kaprolaktamu jest tak mały, że odzyskiwanie go poprzez destylację, ekstrakcję lub oczyszczanie jonitowe nie jest możliwe lub jest ekonomicznie nieopłacalne. Ponadto znaczną większość zanieczyszczeń po wydzieleniu kaprolaktamu wyprowadza się w postaci stopu krzepnącego w normalnej temperaturze, który zależnie od udziału substancji mineralnych może być spalany bądź usuwany na hałdy. Kolejną zaletą jest otrzymywanie zateżonych i łatwych do oczyszczenia roztworów kaprolaktamu wytwarzanego znanymi metodami.

Przykład. W kotle destylacyjnym ze stali kwasoodpornej, zaopatrzonym w mieszadło i beł-

kotkę umożliwiającą doprowadzanie pary wodnej pod lustro cieczy, umieszczono 100 kg stopionej i uprzednio nagrzanej do temperatury 160°C, mieszaniny o następującym składzie (w procentach wagowych): kaprolaktam 21,0, kwas aminokaproonowy i jego polimery oraz sole sodowe łącznie 34,2, produkty rozkładu, smoły i sole nieorganiczne łącznie 43,8, otrzymanej jako pozostałość po destylacji kaprolaktamu. Po uruchomieniu mieszadła przez stop barbotowano parę wodną przegrzaną do temperatury 450°C—500°C, dozowaną w takiej ilości, aby w kotle utrzymywało się nadciśnienie 0,5 at oraz temperatura 310°C—320°C. Mieszanina pary wodnej i kaprolaktamu wyprowadzana z kotła była schładzana do temperatury 205°C—215°C w wymienniku ciepła, służącym do wstępnego nagrzewania pary wodnej doprowadzanej do kotła, po czym wstępowała do dwustopniowego układu kondensacyjnego pracującego pod ciśnieniem atmosferycznym, z którego po pierwszym stopniu odbierano kondensat zawierający przeciętnie około 85% kaprolaktamu i 15% wody. Po skondensowaniu 30 litrów tego roztworu odłączono dopływ pary do kotła destylacyjnego. Roztwór wydzielonego kaprolaktamu oczyszczono przez utlenianie zanieczyszczeń wodnym roztworem nadmanganianu potasowego, a następnie w znany sposób wyodrębniono 22,3 kg kaprolaktamu, który po destylacji z dodatkiem 0,5% wodorotlenku sodu posiadał następujące wskaźniki jakości: liczba manganowa — 15 000 sekund, ekstynkcja 50%-owego roztworu przy 290 nm — 0,05, lotne zasady 0,5 milirównoważnika/kg.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania ϵ -kaprolaktamu z mieszaniny zawierającej sole kwasów mineralnych i organicznych, wielkocząsteczkowe produkty polimeryzacji, produkty rozkładu i smoły, szczególnie z mieszaniny otrzymanej jako pozostałość po destylacji kaprolaktamu, **znamienny tym**, że stopioną mieszaninę umieszczoną w kotle destylacyjnym nagrzewa się do temperatury wyższej od temperatury wrzenia kaprolaktamu przepuszczając przez nią przegrzaną parę wodną, a wytworzoną w kotle mieszaninę pary wodnej i kaprolaktamu kieruje się do układu kondensacyjnego, skąd odbiera się wydzielony kaprolaktam lub jego stężony roztwór wodny, który przerabia się dalej i oczyszcza w znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszaninę umieszczoną w kotle nagrzewa się do temperatury 250°C do 350°C przy ciśnieniu 0,9 do 6,0 ata, korzystnie 1 do 3 ata, przepuszczając przez nią parę wodną przegrzaną do temperatury 300°C do 550°C, korzystnie 350°C do 500°C i ewentualnie stosując dodatkowo ogrzewanie przeponowe.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wytworzoną w kotle mieszaninę pary wodnej i kaprolaktamu kieruje się do układu kondensacyjnego

5

poprzez układ wymiany ciepła, w którym ciepłem wyprowadzanych par przegrzewa się wstępnie parę wodną doprowadzaną do kotła destylacyjnego.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wytworzoną mieszaninę pary wodnej i kaprolaktamu wprowadza się do wielostopniowego układu

6

kondensacyjnego, korzystnie do dwu lub trójstopniowego układu kondensacyjnego, przy czym z pierwszego i ewentualnie z dalszych stopni odbiera się kaprolaktam lub jego stężony roztwór wodny, natomiast w ostatnim stopniu wykrapla się nadmiar pary wodnej.

5