



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.09.71 (P. 150800)

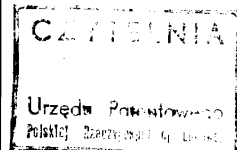
Pierwszeństwo: 01.10.70 Szwajcaria

Zgłoszenie ogłoszono: 10.05.73

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP
C07d 41/06

Int. Cl.²
C07D 227/02



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Inventa AG für Forschung und Patentverwertung,
Zurich (Szwajcaria)

Sposób oczyszczania laktamów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania laktamów o 6–12 atomach węgla w pierścieniu za pomocą ekstrakcji węglowodorami.

W przypadku omawianych tu produktów, tj. laktamów, chodzi o produkty wytwarzane w skali wielkoprzemysłowej. Wiadomo, że produktom tym stawia się coraz większe wymagania odnośnie ich czystości. Aby dojść dożądanego celu rozwijano najrozmaitsze metody, takie jak przekrystalizowanie, ekstrakcja z roztworów wodnych lub organicznych, obróbka środkami adsorbcyjnymi, obróbka substancjami utleniającymi lub redukującymi, i destylacja z nad substancji kwaśnych lub alkalicznych. Nie jest do kładnie znane, z czego składają zanieczyszczenia, które mają być usunięte, a kryteria stosowane przy pomiarach czystości produktu są często empiryczne. Każda z wyszczególnionych metod prowadzi w jakiś sposób do oczyszczenia laktamów, jednak efekt oczyszczania tymi metodami ma zawsze jakieś granice. Dlatego znane są też sposoby oczyszczania, w których wzajemnie splata się kilka dróg oczyszczania.

Znaczna rozpuszczalność kaprolaktamu w większości stosowanych rozpuszczalników powoduje albo duże straty produktu, albo przy dobrej wydajności małą skuteczność oczyszczania wskutek niewystarczającej selektywności. Ekstrakcje w układzie ciecz-ciecz wymagają wysokich nakładów aparaturowych i wysokich mocy energetycznych zwłaszcza wówczas, gdy trzeba odparować warstwy wodne. Efekt oczyszczania w takich wypadkach jest na ogół niewystarczający i stąd konieczne jest stosowanie ekstrakcji w połączeniu z innymi sposobami, takimi jak

2

wymiana jonowa, traktowanie środkami adsorbcyjnymi lub dodatkami chemicznymi.

W odniesieniu do sposobów znanych, można wskazać na opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2861988, który omawia sposób ponownego uzyskania kaprolaktamu w stosunkowo czystej postaci, przy czym surowy laktam rozpuszcza się na gorąco w rozpuszczalniku nie mieszającym się z wodą, roztwór chłodzi się w celu wykrystalizowania przeważającej części kaprolaktamu i oddziela się wykrystalizowany kaprolaktam, po czym przesącz organiczny ekstrahuje się wodą. I tak np. destylowany laktam całkowicie rozpuszcza się w temperaturze 65°C w mieszaninie izomerów heptamu, po czym roztwór chłodzi się do temperatury 30°C. Odsączony płatek filtracyjny przemycia się świeżą ilością rozpuszczalnika a przesącz ekstrahuje się wodą w ciągu 15 minut.

Ten opis patentowy St. Zjedn. Am. traktuje jednoznacznie o krystalizacji z rozpuszczalnika, podczas której najpierw laktam całkowicie rozpuszcza się w temperaturze 65°C, a później otrzymany roztwór chłodzi się do temperatury 30°C. Przemycanie odsączonego placka filtracyjnego według tego opisu patentowego St. Zjedn. Am. zachodzi za pomocą świeżych ilości rozpuszczalnika nie w celu oczyszczenia grudek kryształu, lecz w celu powierzchniowego oczyszczenia powierzchni kryształów, to znaczy w celu wymycia jeszcze powierzchniowo związanego ługu macierzystego.

Z czeskosłowackiego opisu patentowego nr 126518 znane jest urządzenie do wykrystalizowania kaprolaktamu z rozpuszczalników organicznych, takich jak benzen, tolu-

en i cykloheksan, to jest z rozpuszczalników o niższym ciężarze właściwym od kaprolaktamu. Wykryształizowanie to przeprowadza się metodą ciągłą w kolumnie, która składa się z półek, wzajemnie oddzielonych dnami, i przez którą w górę porusza się rozpuszczalnik, natomiast ruch oczyszczonego kaprolaktamu jest skierowany z góry na dół. Każda półka w dnie jest zaopatrzona w zamknięcie, które przepuszcza tylko wznoszący się ług macierzysty. Zebrane na dnie przestrzeni krystalizacyjnej, wytrącone z roztworu kryształy biegają przewodem do zbiornika stapiającego (roztopienie kryształów), skąd udają się one w stanie stopionym do niższej półki, przestrzeni zaopatrzonej w ściankę rozdzielczą, chłodnicę i mieszałko, gdzie są one ponownie rozpuszczane w przeciwnieprądowym strumieniu rozpuszczalnika. Najniższa półka jest zaopatrzona w doprowadzanie czystego rozpuszczalnika i w urządzenie odbioru kryształów, a głowica kolumny jest wyposażona w odpływ ługu macierzystego i urządzenie odprowadzające laktam poddawany oczyszczaniu.

Funkcja kolumny spoczywa w umożliwieniu stopniowego ochładzania gorącego roztworu kaprolaktamu, przy czym wytrącone kryształy po przejściu każdej półki są znowu stapiane i rozpuszczane. Chodzi w tym sposobie o wielokrotną krystalizację z prowadzonego w przeciwnieprądzie rozpuszczalnika, a zatem o wykryształizowanie rozpuszczonego laktamu z rozpuszczalnika; u góry o wykryształizowanie z roztworu utworzonego z już zabrudzonego ługu macierzystego, a u dołu o wykryształizowanie z roztworu utworzonego z czystego rozpuszczalnika.

W dole omawianej kolumny kryształy pochodzące z ostatniego stopnia przekryształizowania dochodzą do zatkania ze świeżym rozpuszczalnikiem. Przy tym całkowicie kończy się proces krystalizacji. Kryształy równocześnie przemycia się, to znaczy ich powierzchnie uwalnia się od związanego ługu macierzystego. Przemycane są zatem kryształy laktamem już wcześniej oczyszczane za pomocą tego znanego sposobu.

W obu omówionych znanych sposobach końcowym etapem oczyszczania jest przemycanie już oczyszczanych kryształów lub placka filtracyjnego, to znaczy uwalnianie powierzchni produktu od związanego ługu macierzystego. Należy jednak podkreślić, że przed tym końcowym zabiegiem musi być przeprowadzony szereg kosztownych operacji i czynności, co jest oczywistą niedogodnością.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu uzyskania wysokowartościowego laktamu na drodze uproszczonego oczyszczania pozostałości laktamu, zawierających zanieczyszczenia o wysokim stężeniu, umożliwiającego równocześnie wyeliminowanie omówionych niedogodności znanych sposobów.

Stwierdzono, że można znacznie łatwiej uzyskać znakomity i wystarczający efekt oczyszczania laktamów, jeżeli zanieczyszczony laktam, np. kaprolaktam, w stanie krystalicznym ekstrahuje się rozpuszczalnikami organicznymi, który selektywnie rozpuszcza zanieczyszczenia, nie rozpuszczając przy tym laktamu wcale lub tylko bardzo nieznacznie.

Sposób oczyszczania laktamów o 6–12 atomach węgla w pierścieniu za pomocą ekstrakcji węglowodorami polega według wynalazku na tym, że laktamy w stanie krystalicznym ekstrahuje się w temperaturze 10–45°C, korzystnie w temperaturze 10–30°C, w ciągu 5–60 minut, korzystnie w ciągu 10–30 minut, za pomocą niepodstawionych cykloalkanów o 5–6 atomach węgla, ich pochodnych alkilowych o łącznie co najwyżej 10 atomach węgla, prostych lub

rozgałęzionych węglowodorów alifatycznych o 5–10 atomach węgla lub za pomocą eteru naftowego, przy czym utrzymuje się stosunek wagowy laktamu do ekstrahenta równy od 1:1,5 do 1:4. Korzystnie ekstrahuje się kaprolaktam.

W sposobie według wynalazku celowo stosuje się jako rozpuszczalnik cykloheksan, w którym na przykład kaprolaktam wykazuje tylko nieznaczna rozpuszczalność. Można stosować również inne węglowodory alifatyczne lub cykloalifatyczne. Szczególnie nadają się węglowodory metylocyklopentan, metylocykloheksan oraz alifatyczne węglowodory o łańcuchu prostym lub rozgałęzionym o 5–10 atomach węgla, takie jak n-heksan i eter naftowy.

W sposobie według wynalazku laktam wprowadza się do rozpuszczalnika w postaci kryształów lub łusek. Po przeprowadzeniu ekstrakcji laktam oddziela się od rozpuszczalnika na drodze sączenia lub odwirowania. Laktam otrzymany zawiera jeszcze około 10% rozpuszczalnika, który można usunąć na drodze suszenia pod próżnią, albo w przypadku prowadzenia kolejno następującej destylacji, za pomocą strumienia gazu obojętnego, wprowadzonego do stopu.

Łatwa ekstrakcja kryształów sposobem według wynalazku w przeciwieństwie do pracochłonnej metody omawianej w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2861988, wykorzystuje procesy dyfuzyjne w substancji stałej, przy czym ekstrakcja sposobem według wynalazku jest zdecydowanie różna od omawianego w tej znanej metodzie przemycania oczyszczonego placka filtracyjnego świeżymi ilościami rozpuszczalnika.

Obróbce ekstrakcyjnej sposobem według wynalazku poddawane są nieoczyszczone kryształy laktamu w warunkach, w których praktycznie występuje nierozpuszczalność obrabianych kryształów, przeciwnie niż w skomplikowanej metodzie przedstawionej w czechosłowackim opisie patentowym nr 126518.

Jest nieoczekiwanym fakt, że obróbka laktamów w stanie krystalicznym w omówionych niskich temperaturach za pomocą rozpuszczalników wskazanych w sposobie według wynalazku daje w efekcie skuteczne działanie oczyszczające, bowiem jest to sprzeczne z dotąd uznaną doktryną, iż w układzie ciecz ciało stałe dyfuzja jednego składnika do kryształu przebiega zbyt wolno, by mogła być wykorzystana technicznie.

Skuteczność dyfuzji ciecz-ciało stałe w sposobie według wynalazku jest tym bardziej zaskakująca dla tych przypadków, w których zanieczyszczenia laktamu składają się ze związków chemicznie pokrewnych laktamowi, zwłaszcza z metylolaktamów i alifatycznych amidów kwasowych, bowiem np. ekstrakcyjne traktowanie w temperaturze pokojowej w ciągu 20–30 minut stężonych, wodnych roztworów kaprolaktamu, np. zawierających 90% laktamu i 10% wody, nie daje żadnych, ze sposobem według wynalazku porównywalnych efektów oczyszczania.

Otrzymany po ekstrakcji sposobem według wynalazku i wysuszony produkt jest drobnokrystaliczny i w porównaniu z materiałem wyjściowym wykazuje znacznie lepsze własności. Poprawa ta widoczna jest nie tylko odnośnie liczby nadmannianowej i ilości lotnych zasad, ale przede wszystkim na chromatogramie gazowym oraz w widmie UV oczyszczonej próbki laktamowej, to znaczy, że widoczne na chromatogramie gazowym zanieczyszczenia są wyraźnie mniejsze, a przepuszczalności światła przy charakterystycznej długości fali zwiększają się. W przypadku laktamu laurynowego zachodzi szczególnie duże polepsze-

nie danych na chromatogramie gazowym, oraz zawartości ketonów i liczby APHA.

Sposób według wynalazku jest szczególnie odpowiedni do oczyszczania pozostałości laktamu, które wskutek przeprowadzonych zabiegów wzbogacania, takich jak na przykład krystalizacja stopu, zawierają zanieczyszczenia o wysokim stężeniu. Takie ługi krystalizacyjne już nie dają się oczyścić za pomocą zwykłej destylacji, podczas gdy zastosowanie sposobu według wynalazku daje wysokowartościowy laktam. Oczywiście, sposób ten można stosować również wówczas, gdy wstępne oczyszczone laktamy należy przeprowadzić w produkty o najwyższym stopniu czystości, na przykład w celu spełnienia wysokich wymagań stawianych przez producentów poliamidów.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej sposób według wynalazku.

Przykład I. 200 g kaprolaktamu w postaci łusek, wykazującego liczbę nadmanganianową 100, oraz zawartość lotnych zasad równą 1,3 miesza się w 400 ml cykloheksanu w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej. Przemyty laktam odsącza się i traktuje 400 ml cykloheksanu. Wydajność: 186,6 g = 93,3% wydajności teoretycznej, liczba nadmanganianowa 600 a zawartość lotnych zasad równa 0,49. Po destylacji próżniowej nad 0,18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 12500, zawartości lotnych zasad równej 0,19 i o przepuszczalności światła: $LD_{290} = 88,5\%$ i $LD_{310} = 94,5\%$. W celu porównania materiał wyjściowy poddaje się tylko destylacji próżniowej nad 0,18% NaOH, otrzymując wówczas laktam o nieznacznie polepszonych właściwościach: Liczba nadmanganianowa 4300, zawartość lotnych zasad równa 0,75, przepuszczalność światła $LD_{290} = 34,5\%$ i $LD_{310} = 65\%$.

Przykład II. 200 g kaprolaktamu wyżej podanej jakości stapia się i wprowadza mieszając do 300 ml cykloheksanu, przy czym podczas dodawania chłodzi się wodą tak, by temperatura nie wzrastała powyżej 20°C. Po wykrystalizowaniu całej ilości laktamu oddziela się rozpuszczalnik stosując sączenie. Wydajność: 196,2 g = 98,1% wydajności teoretycznej, liczba nadmanganianowa 400 a zawartość lotnych zasad równa 0,58. Po destylacji próżniowej nad 18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 18000, zawartość lotnych zasad równa 0,13 i przepuszczalności światła $LD_{290} = 86,0\%$, $LD_{310} = 94,5\%$.

Przykład III. W czasie krystalizacji utrzymuje się temperaturę 45°C, dalej postępuje się analogicznie jak w przykładzie II. Wydajność: 194,6 g = 97,3% wydajności teoretycznej, liczba nadmanganianowa 800 a zawartość lotnych zasad równa 0,42. Po destylacji próżniowej nad 18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 20000, zawartości lotnych zasad równej 0,14 i przepuszczalności światła: $LD_{290} = 77,5\%$, $LD_{310} = 89\%$.

Przykład IV. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie III, utrzymując stosunek kaprolaktamu: cykloheksanu równy 1 : 2. Wydajność: 192,4 g = 96,2% wydajności teoretycznej, liczba nadmanganianowa 300 a zawartość lotnych zasad równa 0,63. Po destylacji próżniowej nad 0,18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 18000, zawartości lotnych zasad równej 0,21 i przepuszczalności światła: $LD_{290} = 89\%$, $LD_{310} = 95,5\%$.

Przykład V. 200 g bezwodnego laktamu poekstrakcyjnego (liczba nadmanganianowa 200, lotnych zasad 0,35, przepuszczalność światła $LD_{290/310} = 22,0/43,09\%$, takiego jaki otrzymuje się po zobojętnieniu i ekstrakcji produktu reakcji przegrupowania Beckmanna oksymu cykloheksanonu za pomocą kwasu siarkowego, wprowadza

się w stanie stopionym do 400 ml cykloheksanu stosując intensywne mieszanie. Podczas wprowadzania (w ciągu 5 minut) oraz w ciągu następnych 30 minut utrzymuje się temperaturę 20°C. Następnie odsącza się drobnokrystaliczny osad. Wydajność 196,6 g = 98,3% wydajności teoretycznej. Liczba nadmanganianowa: 850, zawartość lotnych zasad równa 0,2. Przepuszczalność światła: $LD_{290} = 33,0\%$, $LD_{310} = 47,5\%$. Po destylacji próżniowej nad 0,18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 28000, zawartości lotnych zasad równej 0,03 i przepuszczalności światła $LD_{290} = 94,5\%$, $LD_{310} = 97,0\%$.

Przykład VI. 200 g laktamu poekstrakcyjnego (liczba nadmanganianowa 200, lotnych zasad 0,34) destylowano z dodatkiem 0,18% NaOH (brak przedgonu; 3,2% pogomu). Wydajność: 193,6 g odpowiada 96,8% wydajności teoretycznej. Liczba nadmanganianowa 3600, lotnych zasad 0,13. Przepuszczalność światła: $LD_{310} = 89,5\%$. Użytkany w ten sposób ciekły, destylowany laktam wprowadza się następnie do 400 ml cykloheksanu w temperaturze 20°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 30 minut, stosując mieszanie. Po upływie tego czasu kryształ laktamu odsącza się. Wydajność: 190,9 g. Liczba nadmanganianowa 20000, lotnych zasad 0,04. Przepuszczalność światła: $LD_{290} = 96,5\%$, $LD_{310} = 98,5\%$.

Przykład VII. 200 g silnie zanieczyszczonego kaprolaktamu (liczba nadmanganianowa 80, lotnych zasad 1,62, przepuszczalność światła $LD_{290/310} = 0$) wprowadza się w postaci łusek w temperaturze 20°C do 400 ml n-heksanu i energicznie miesza w ciągu 30 minut, po czym odsącza. Wydajność: 198,6 g = 99,3% wydajności teoretycznej, liczba nadmanganianowa 400, lotnych zasad 0,51. Przepuszczalność światła: $LD_{290} = 22,5\%$, $LD_{310} = 38,5\%$. Po destylacji nad 0,18% NaOH otrzymuje się produkt o następujących właściwościach: Liczba nadmanganianowa: 16000, lotnych zasad 0,23. Przepuszczalność światła: $LD_{290} = 84,5\%$, $LD_{310} = 92,0\%$.

Przykład VIII. 200 g bardzo zanieczyszczonego kaprolaktamu, otrzymanego podczas innego zabiegu oczyszczania (liczba nadmanganianowa <50, lotnych zasad 1,69) intensywnie mieszając dodaje się w postaci stopionej do 400 ml metylocykloheksanu w taki sposób, by temperatura mieszaniny nie przekroczyła temperatury 25°C. Powstający szlamowaty osad krystaliczny po utrzymywaniu go w ciągu 30 minut w temperaturze 15–20°C odsącza się na nucz. Wydajność: 196,1 g = 98% wydajności teoretycznej. Liczba nadmanganianowa: 600, lotnych zasad 0,38. Przepuszczalność światła: $LD_{290} = 26\%$, $LD_{310} = 40,5\%$. Po destylacji nad 0,18% NaOH otrzymuje się bez zbierania przedgonu produkt o liczbie nadmanganianowej 20000, zawartości lotnych zasad równej 0,12 i przepuszczalności światła: $LD_{290} = 87\%$, $LD_{310} = 93\%$, z wydajnością 192,9 g.

Przykład IX. 100 g sproszkowanego laktamu laurynowego (o zawartości ketonów 775 części na milion, APHA 50 i zawartości oksymu 5 części na milion) miesza się w 400 ml cykloheksanu w ciągu 30 minut w temperaturze pokojowej. Odsączony i wysuszony laktam wykazuje następujące dane analityczne: zawartość ketonów = 385 części na milion, APHA = 35, zawartość oksymów (5 części na milion, wydajność = 99,2% wydajności teoretycznej).

Przykład X. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie II, z tym że oczyszczanie prowadzi się za pomocą eteru naftowego o temperaturze wrzenia 110–140°C. Otrzymuje się produkt o zawartości ketonów = 183 części na milion. APHA = 35, zawartości oksymów < 5 części na milion i wydajnością = 99,4% wydajności teoretycznej.

Z podanych przykładów jest widoczną przydatność i użyteczność metody oczyszczania sposobem według wynalazku. I tak np. oczyszczanie według przykładów I-IV czterech tamże powołanych próbek kaprolaktamu daje w wyniku następujące wartości średnie:

podwyższenie liczby nadmanganianowej ze 100 do 525 (a więc 5,25-krotnie);

obniżenie zawartości lotnych zasad z 1,3 na 0,53 (a więc o przeszło połowę);

w przykładzie V:

podwyższenie liczby nadmanganianowej z 200 do 850 (a więc około 4,5-krotnie);

obniżenie zawartości lotnych zasad z 0,35 do 0,2 (a więc o 43%);

w przykładzie VII:

podwyższenie liczby nadmanganianowej z 80 do 400 (a więc 5-krotnie);

obniżenie zawartości lotnych zasad z 1,62 na 0,51 (a więc o 68%);

w przykładzie VIII:

podwyższenie liczby nadmanganianowej z 50 do 600 (a więc 12-krotnie);

obniżenie zawartości lotnych zasad z 1,69 na 0,38 (a więc o 77%);

Przykład XI. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie V z tym że oczyszczanie prowadzi się za pomocą frakcji heptanu o temperaturze wrzenia 95-98°C. Otrzymuje się produkt o liczbie nadmanganianowej 700 i o zawartości lotnych zasad 0,3.

Po destylacji próżniowej nad 0,18 NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 20000, zawartości lotnych zasad 0,11 i o przepuszczalności światła $LD_{290} = 93,7\%$ i $LD_{310} = 97,0\%$; z wydajnością 190 g, odpowiadającą 95% wydajności teoretycznej.

Przykład XII. Postępuje się analogicznie jak w przy-

kładzie V z tym, że oczyszczanie prowadzi się za pomocą izooktanu. Otrzymuje się produkt o liczbie nadmanganianowej 700 i o zawartości lotnych zasad 0,37.

Po destylacji próżniowej nad 0,18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 19000, zawartości lotnych zasad 0,05 i o przepuszczalności światła $LD_{290} = 93,7\%$ i $LD_{310} = 94,5\%$; z wydajnością 189 g, odpowiadającą 94,5% wydajności teoretycznej.

Przykład XIII. Postępuje się analogicznie jak w przykładzie V z tym, że oczyszczanie prowadzi się za pomocą frakcji benzyny o temperaturze wrzenia 80-110°C otrzymuje się produkt o liczbie nadmanganianowej 700 i o zawartości lotnych zasad 0,3.

Po destylacji próżniowej nad 0,18% NaOH otrzymuje się laktam o liczbie nadmanganianowej 20000, zawartości lotnych zasad 0,2 i o przepuszczalności światła $LD_{290} = 90\%$ i $LD_{310} = 94\%$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania laktamów o 6-12 atomach węgla w pierścieniu za pomocą ekstrakcji węglowodorami, **znamienny tym**, że laktamy w stanie krystalicznym ekstrahuje się w temperaturze 10-45°C, korzystnie w temperaturze 10-30°C, w ciągu 5-60 minut, korzystnie w ciągu 10-30 minut, za pomocą niepodstawionych cykloalkanów o 5-6 atomach węgla, ich pochodnych alkilowych o łącznie co najwyżej 10 atomach węgla, prostych lub rozgałęzionych węglowodorów alifatycznych o 5-10 atomach węgla lub za pomocą eteru naftowego, przy czym utrzymuje się stosunek wagowy laktamu do ekstrahenta równy od 1 : 1,5 do 1 : 4.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ekstrahuje się kaprolaktam.

