

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Egz. SŁUŻBOWY

OPIS PATENTOWY

66663

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03.XII.1969 (P 137 297)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 10.II.1973

Kl. 12p,5

MKP C07d 41/06

UKD

Współtwórcy wynalazku: Ryszard Heropolitański, Aleksandra Obarska

Właściciel patentu: Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (Polska)

Sposób wydzielania i oczyszczania ϵ -kaprolaktamu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania ϵ -kaprolaktamu z mieszaniny zawierającej 1,0—70% wagowych kaprolaktamu. Mieszaninę wyjściową stanowi zarówno olej laktamowy otrzymany przez zobojętnienie, np. amoniakiem, mieszaniny poreakcyjnej po przegrupowaniu Beckmanna oksymu cykloheksanonu i częściowe usunięcie siarczanu amonu, jak również produkt odpadowy powstały w procesie otrzymywania czystego kaprolaktamu.

Olej laktamowy jest wodną mieszaniną kaprolaktamu zawierającą zanieczyszczenia, takie jak cykloheksanon, anilina, ortonitrofenazyna oraz niewielkie ilości (do 3% wagowych) siarczanu amonu. Produktem odpadowym są rafinaty po ekstrakcji oleju laktamowego, cieczy wyczerpane pochodzące z destylacji kaprolaktamu lub mieszanina tych odpadów, zawierająca średnio 1,5—2,5% wagowych kaprolaktamu.

Najczęściej stosowana dotychczas metoda przemysłowa wydzielania i oczyszczania kaprolaktamu polega na tym, że olej laktamowy poddaje się ekstrakcji trójchloroetylenem na wieżach ekstrakcyjnych. Ekstrakt kaprolaktamu w trójchloroetylenie następnie reekstrahuje się wodą, z wodnego roztworu kaprolaktamu oddestylowuje się wodę i pod zmniejszonym ciśnieniem rozdestylowuje kaprolaktam. W celu uzyskania kaprolaktamu o wysokiej czystości poddaje się go kilkakrotnej destylacji. Omawiana metoda jest bardzo kosztowna i ma wiele wad. Wymaga ona ekstrakcji, reekstrakcji a na-

2

stępnie kilkakrotnej destylacji. Poza znaczną ilością operacji technologicznych, metoda ta wymaga dużych ilości energii na odparowanie wody z wodnego reekstraktu kaprolaktamu.

5 Stosowanie w znanych metodach innego rozpuszczalnika, lepiej ekstrahującego kaprolaktam, nie dało pozytywnych wyników ze względu na znaczne trudności przy następnym stadium reekstrakcji wodą. Inne znane metody przewidują możliwość wydzielania kaprolaktamu przez bezpośrednią destylację z ekstraktu w rozpuszczalnikach organicznych. Metody te w wersjach podanych w praktyce nie mogą być jednak stosowane, gdyż większość przytaczanych rozpuszczalników, a w tym wszystkie 10 rozpuszczalniki chlorowe, najlepiej nadające się do ekstrakcji, podczas destylacji ulegają częściowemu rozkładowi, co w reakcji wtórnej powoduje polimeryzację kaprolaktamu. Inne, nie powodujące po- 15 limeryzacji, są słabymi ekstrahentami kaprolaktamu. Przeważającą zaś ich większość jest trudno usunąć całkowicie z kaprolaktamu, co obniża jego wartość. Na przykład rafinat pozostający po ekstrakcji oleju laktamowego trójchloroetylenem zawiera średnio 1,5—2,5% wagowych kaprolaktamu. 20

25 Wydzielenie kaprolaktamu z rafinatu i innych produktów odpadowych, jak pozostałości podestylacyjnej kaprolaktamu, jest bardzo kłopotliwe i nie jest opłacalne w dotychczasowym procesie produkcyjnym. Dlatego cały produkt odpadowy kierowany 30

jest do ścieków. Kaprolaktam zaś pozostawiony w odpadach stanowi niemały odsetek całej produkcji.

Omawiane niedogodności i wady omija sposób według wynalazku umożliwiając zaniechanie procesu reekstrakcji, a tym samym zaoszczędzenia znacznych ilości ciepła na odparowanie roztworów wodnych. Sposób według wynalazku polega na tym, że olej laktamowy, bądź odpady zawierające kaprolaktam, ekstrahuje się chloroformem lub trójchlo-roetylenem, przy czym rozpuszczalnik oddestylo-wuje się bezpośrednio w obecności dodatku alko-holu metylowego lub etylowego. Stosowany dodatek w ilości 0,5—10% objętościowych w stosunku do ilości rozpuszczalnika całkowicie przeciwdziała roz-kładowi rozpuszczalników chlorowych, a tym sa-mym polimeryzacji kaprolaktamu. Oddestylowy-wanie rozpuszczalnika prowadzi się do momentu, w którym temperatura cieczy w kubie będzie wyż-sza o około 20°C od temperatury wrzenia rozpusz-czalnika bądź dodawanego alkoholu, jeżeli jego temperatura wrzenia jest wyższa od temperatury wrzenia rozpuszczalnika.

W celu całkowitego usunięcia rozpuszczalników, których nawet małe ilości obniżają wartość kapro-laktamu, po wstępnym jego odpędzeniu sposobem według wynalazku, wprowadza się do kaprolaktamu wodę w ilości koniecznej do wytworzenia azeotropu z rozpuszczalnikiem, który oddestylowuje się pod normalnym bądź zmniejszonym ciśnieniem. Nastę-pnie uzyskany surowy kaprolaktam poddaje się dal-szemu oczyszczaniu znaną metodą.

Kaprolaktam otrzymany metodą według wyna-lazku odznacza się wysoką czystością nie ustępują-cą produktowi uzyskiwanemu innymi znanymi me-todami wydziałania i oczyszczania. Do ekstrakcji nadają się różne rozpuszczalniki z tym jednak, że chloroform jako najlepszy rozpuszczalnik kaprolak-tamu pozwala na najwyższy stopień ekstrakcji, a ponadto na wydzielenie tego produktu z niskopro-centowych odpadów i ścieków. Przykładowo roz-puszczalność kaprolaktamu w 190 ml trójchlo-roetyleny w 18°C wynosi około 90,6 g, natomiast w tych samych warunkach w chloroformie rozpusz-czalność wynosi około 151 g. Wydzielanie kapro-laktamu sposobem według wynalazku można pro-wadzić w aparatach do ekstrakcji ciągłej i perio-dycznej.

Przykład I. Do rozdzielacza wprowadza się 6 litrów oleju laktamowego zawierającego 60% wa-gowych kaprolaktamu, 2—3% siarczanu amonu, nieznaczące ilości zanieczyszczeń organicznych i wo-dę. Zawartość wytrząsa się z 3 l chloroformu. Po odstaniu ekstrakt chloroformowy stanowiący dolną warstwę rozdziela się od rafinatu. Otrzymuje się z jednorazowej ekstrakcji około 6,5 l ekstraktu i 2,5 l rafinatu. Rafinat poddaje dalszej ekstrakcji chloroformem w ilości 1/4 ilości rafinatu i ekstrak-cję prowadzi się czterokrotnie. Do ekstraktu dodaje się 1% alkoholu etylowego w stosunku do ilości wprowadzonego rozpuszczalnika i oddestylowuje chloroform pod normalnym ciśnieniem. Po osią-gnięciu w kolbie destylacyjnej temperatury 110°C destylację przerywa się i po schłodzeniu zawartości kolby poniżej temperatury 100°C dolewa się 100 ml wody i dalej prowadzi destylację pod zmniejszonym

ciśnieniem. W pierwszej frakcji oddestylowuje chloroform, alkohol i woda a następnie kaprolaktam z wydajnością 89%. Oddestylowany kaprolaktam oczyszcza się dalej znanymi metodami.

Przykład II. Olej laktamowy ekstrahuje się identycznie jak w przykładzie I z tą różnicą, że zamiast chloroformu stosuje się trójchlo-roetylen a ekstrakcję rafinatu po pierwszej ekstrakcji pro-wadzi się siedmiokrotnie. Ekstrakty łączy się i do-daje, jak w przykładzie I, 1,5% objętościowych alkoholu metylowego a następnie wodę. Uzyskany tą metodą kaprolaktam nie różni się czystością od uzyskanego w przykładzie I z tym, że stopień eks-trakcji jest niższy. W rafinacie pozostaje około 2% wagowych kaprolaktamu.

Przykład III. Sześć litrów ścieków będących rafinatem po ekstrakcji oleju laktamowego trójchlo-roetylenem o zawartości około 1,6% wagowych ka-pro-laktamu, poddaje się ekstrakcji w rozdzielaczach laboratoryjnych w sposób następujący: do rozdzie-lacza wlewa się 1 litr ścieków i wstrząsa z 250 ml chloroformu. Po odstaniu chloroform, stanowiący dolną warstwę, spuszcza się z rozdzielacza i używa powtórnie do dalszych ekstrakcji. Warstwę górną, stanowiącą rafinat ścieków, ekstrahuje się powtór-nie czystym chloroformem, który używa się nastę-pnie do drugiej ekstrakcji następnej porcji. Pierw-szą porcję ścieków ekstrahuje się trzykrotnie czy-stym chloroformem, następne zaś porcje ekstrahuje się czterokrotnie użytym do ekstrakcji poprzedniej i jeden raz czystym rozpuszczalnikiem.

Ekstrakty chloroformowe zlewa się razem i do-daje 1% objętościowy alkoholu etylowego w sto-sunku do ilości zawartego w ekstrakcie chloroformu. Następnie chloroform oddestylowuje się i po-stępuje dalej jak w przykładzie I. W opisanym przykładzie uzyskano 126,25 g surowego kaprolakta-mu zawierającego, według wykonanych analiz, 87,3 czystego kaprolaktamu. Wydajność ekstrakcji wynosiła 90,9%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydziałania i oczyszczania ε-kaprolak-tamu z mieszaniny w postaci oleju laktamowego lub ścieków zawierającej kaprolaktam w ilości 70—1,0% wagowych przez ekstrakcję rozpuszczal-nikami organicznymi i następne oddestylowanie rozpuszczalnika, **znamienny tym**, że rozpuszczalnik, taki jak chloroform lub trójchlo-roetylen oddesty-lowuje się z ekstraktu, do którego uprzednio do-dano alkohol metylowy lub etylowy w ilości 0,5—10% objętościowych w stosunku do wprowadzo-nego rozpuszczalnika do momentu, gdy temperatura cieczy w kubie będzie wyższa o około 20°C od tem-peratury wrzenia rozpuszczalnika, bądź dodanego alkoholu, po czym wprowadza się do układu wodę, którą oddestylowuje w formie azeotropu z resztkami rozpuszczalnika pod normalnym lub zmniejszo-nym ciśnieniem, a uzyskany kaprolaktam oczyszcza się dalej znanymi metodami.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się ekstrakty pochodzące z kilkakrotnej ekstrakcji mieszaniny, zwłaszcza zawierającej niż-sze stężenia kaprolaktamu.