

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

74 179

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12p, 5

Zgłoszono: 22.10.1971 (P. 151164)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07d 41/06

Zgłoszenie ogłoszono: 31.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1975



Twórcy wynalazku: Marian Gucwa, Andrzej Kasznia, Konstanty Makal,
Jerzy P. Gawłowski

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

Sposób oczyszczania wodnych roztworów E-kaprolaktamu na wymienniczkach jonowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania wodnych roztworów E-kaprolaktamu na wymienniczkach jonowych w układzie anionit — kationit — anionit.

E-kaprolaktam otrzymany z oksymu cykloheksanonu przez przegrupowanie Beckmanna, ze zdepolimeryzowanego polikaproamidu lub z ekstrakcji monomeru z polikaproamidu zawiera między innymi zanieczyszczenia barwne i/lub jonowe.

Produkty polimeryzacji z takiego kaprolaktamu posiadają niską odporność na działanie czynników atmosferycznych i światła, co uniemożliwia ich zastosowanie do produkcji włókien, szczeciny, filmów oraz innych artykułów technicznych i użytkowych o wysokich wskaźnikach wytrzymałościowych i estetycznych.

Znaną metodą oczyszczania kaprolaktamu w skali przemysłowej jest usuwanie zanieczyszczeń barwnych i jonowych na żywicach jonowymiennych, w ten sposób, że wodny roztwór kaprolaktamu przepuszcza się przez układ szeregowo połączonych kolumn, wypełnionych jonitami o różnym stopniu zasadowości i kwasowości, aż do momentu przebiccia jonowego i barwnego. Stosuje się w tym celu równoległe ciągi składające się każdy z trzech kolumn, przy czym pierwszą kolumnę napełnia się wysokoporowatym, silnie zasadowym anionitem, drugą kolumnę kationitem, a trzecią znowu anionitem. Poszczególne ciągi zastępuje się nawzajem w miarę wyczerpywania się zdolności jonowymiennej zawartych w nich złóż.

Znany jest także sposób polegający na wykorzystaniu w miejsce pojedynczych kolumn w opisanym wyżej układzie trójkolumnowym — trzech kolumn, tak że roztwór kaprolaktamu przechodzi najpierw przez dwie znajdujące się w szeregu kolumny. Z chwilą przebiccia pierwszej kolumny zostaje ona wycofana z obiegu i poddana regeneracji, a roztwór kieruje się bezpośrednio przez drugą kolumnę do nowołączonej kolumny ze świeżym złożem.

Wadą wyżej opisanych sposobów są duże wahania w czystości roztworu kaprolaktamu odprowadzanego z układu jonitów, gdyż proces oczyszczania prowadzi się, aż do utraty własności jonowymiennych złóż jonitowych i w miarę wyczerpywania się tych własności roztwór zawiera coraz to większe stężenia niepożądanych zanieczyszczeń. Ponadto przywrócenie pierwotnych własności jonowymiennych tak wyeksploatowanym złożom

jest niemożliwe, mimo stosowania dużych ilości czynników regenerujących. W konsekwencji zchodzi szybsze i nieodwracalne zużywanie się jonitów, co wobec wysokich cen wymienniczy jonowych poważnie rzutuje na opłacalność tego procesu. Dalszą wadą wyżej opisanych sposobów jest konieczność stosowania dużej ilości kolumn.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej opisanych wad i zapewnienie odpowiednio wysokiej czystości roztworu E-kaprolaktamu, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości aparatury stosowanej w procesie oczyszczania.

Niespodziewanie stwierdzono, że można rozwiązać to zadanie, jeśli proces oczyszczania wodnego roztworu kaprolaktamu w układzie anionit-kationit-anionit przerywa się w momencie częściowej utraty własności jonowymiennych przez złoża kolumn. Następnie dokonuje się wymiany kolumn w układzie, tak by kolumna pracująca dotychczas na końcu układu została włączona przez złożo z kationitem.

Na podstawie wielu przeprowadzonych doświadczeń ustalono, że sposób według wynalazku daje szczególnie dobre wyniki, jeśli wymiany kolumn w układzie dokonuje się po utracie 50–70% zdolności jonowymiennych złoża pierwszej kolumny anionitowej.

Zgodnie z wynalazkiem oczyszczanie wodnych roztworów kaprolaktamu przeprowadza się w systemie pięciu kolumn, z których trzy wypełnione są anionitem, a dwie pozostałe kationitem, przy czym roztwór kaprolaktamu przepuszcza się stale przez trzy kolumny połączone szeregowo, z których dwie skrajne zawierają złożo anionitowe, a środkowa – złożo kationitowe. Stosunek objętości kationitu znajdującego się w kolumnie kationitowej do złoża anionitu w jednej z kolumn anionitowych wynosi 1 : 2. Z chwilą utraty 50–70% zdolności jonowymiennych przez złożo pierwszej kolumny anionitowej wyłącza się ją z obiegu i przeznaczają do regeneracji, a roztwór kieruje się do następnej, będącej w użyciu kolumny anionitowej i poprzez będącą w użyciu kolumnę kationitową do włączonej na koniec szeregu kolumny ze świeżym lub zregenerowanym złożem anionitu. Ten sposób postępowania powtarza się aż do zamknięcia pełnego cyklu, w którym wykorzystane zostają wszystkie trzy kolumny anionitowe, a roztwór kieruje się ponownie na pierwszą kolumnę anionitową. Wtedy wymienia się pracującą dotychczas kolumnę kationitową, którą kieruje się do regeneracji a na jej miejsce włącza się drugą kolumnę kationitową ze świeżym lub zregenerowanym złożem.

Zaletą wynalazku jest wyeliminowanie wahań z pracy jonitowego układu oczyszczania, dzięki czemu uzyskuje się wyższy przeciętnie stopień czystości roztworu kaprolaktamu, jak pokazuje to podane niżej zestawienie wyników z przeprowadzonych prób. Ponadto przez niedopuszczenie do utraty własności jonowymiennych przez złożo kolumny, do której dopływa surowy roztwór, uzyskuje się możliwość skutecznej regeneracji złoża, oszczędzając tym samym oszczędność w zużyciu kosztownych wymienniczy jonowych, a także chemikaliów – środków regenerujących oraz zmniejszenie ładunku i objętości ścieków chemicznych. Dalszą zaletą jest ograniczenie ilości aparatury oraz uproszczenie procesu oczyszczania przez zmniejszenie ilości kolumn do pięciu.

Sposób według wynalazku pokazany jest w przykładzie zilustrowanym rysunkiem.

P r z y k ł a d I. Kolumny I, III, V wypełnione słabo zasadowym anionitem Wofatytem EA–60, a kolumny II, IV silnie kwaśnym Wofatytem KPS przy stosunku objętości złoża anionitu do objętości złoża kationitu w każdej z kolumn z osobna wynoszącym 2, : 1 Oczyszczaniu poddane wodny roztwór o zawartości 48,9% wagiowych E-kaprolaktamu, który przesyłano przez kolumny z szybkością 3,3 objętości roztworu (1 objętość anionitu) 1 godz. Strumień roztworu E-kaprolaktamu skierowano przez kolumnę I, kolumnę II i kolumnę III do wylotu przy otwartych zaworach 3, 16, 23, 8, 12, 28, 31 i pozostałych zaworach zamkniętych.

Po osiągnięciu 50% utraty zdolności jonowymiennych przez złożo w kolumnie I wyłączono ją z obiegu przez zamknięcie zaworów 3, 16 i przekazano do regeneracji prowadzonej przy wykorzystaniu zaworów 7, 22 a strumień roztworu E-kaprolaktamu skierowano przez kolumnę III, kolumnę II i kolumnę V do wylotu przy otwartych zaworach 1, 11, 18, 17, 8, 5, 15, 29, podczas gdy pozostałe zawory były zamknięte. Z chwilą wyczerpania 50% zdolności jonowymiennych w kolumnie III odstawiono ją do regeneracji przez zamknięcie zaworu 18, 11 i otwarcie zaworów 10, 11 a strumień roztworu skierowano do kolumny V i przez kolumnę II i kolumnę I ze zregenerowanym złożem anionitu do wylotu przy otwartych zaworach 1, 2, 20, 25, 17, 23, 8, 4, 30, 31 pozostawiając resztę zaworów w stanie zamkniętym. Z chwilą utraty 50% zdolności jonowymiennych w kolumnie V wyłączono ją do regeneracji zamykając zawory 15, 20 i otwierając zawory 6, 21 oraz wyłączone z obiegu kolumnę kationitową II przez zamknięcie zaworów 23, 8 i przekazano ją regeneracji, którą prowadzono przy wykorzystaniu zaworów 24, 9 a strumień roztworu E-kaprolaktamu skierowano rozpoczynając następny cykl, przez kolumnę I kolumnę kationitową IV ze zregenerowanym kationitem i przez kolumnę III do wylotu przy otwartych zaworach 3, 16, 17, 25, 26, 13, 12, 28, 31 i pozostałych zaworach zamkniętych. Z chwilą wystąpienia 50% utraty zdolności jonowymiennych w kolumnie I, wyłączono ją z obiegu i przekazano do regeneracji jak w poprzednim cyklu, a roztwór E-kaprolaktamu przesłano do kolumny III i przez kolumnę IV i V do wylotu przy otwartych zaworach 1, 11, 25, 26, 13, 15, 29 i pozostałych zaworach zamkniętych.

Po utracie 50% zdolności jonowymiennych w kolumnie III wyłączono ją z obiegu i przekazano do regeneracji, jak w cyklu poprzednim, a strumień roztworu skierowano do kolumny V i przez kolumnę IV i kolumnę I ze zregenerowanym kationitem do wylotu przy otwartych zaworach 1, 2, 20, 26, 13, 5, 12, 28, 31 i pozostałych zaworach zamkniętych. W ten sposób zamknął się drugi cykl oczyszczania.

P r z y k ł a d II. Dla celów porównawczych ten sam roztwór kaprolaktamu oczyszczony przy zachowaniu tych samych parametrów wymiany jonowej prowadząc proces przez okres czasu odpowiadający utracie 80–85% zdolności jonowymiennych złoża pierwszej kolumny, po czym przeprowadzono regenerację układu oczyszczania i powtórzono drugi cykl wymiany jonowej w tych samych warunkach. Efekt oczyszczania wodnego roztworu kaprolaktamu według sposobu zgodnego z wynalazkiem oraz efekt oczyszczania na układzie porównawczym ilustruje tabela 1. Zużycie porównawcze środków do regeneracji jonitów, stanowiących wypełnienie kolumn, podane w tabeli 2.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania wodnych roztworów E-kaprolaktamu na wymiennicach jonowych w układzie anionit-kationit-anionit, **znamienny tym**, że oczyszczanie prowadzi się w systemie pięciu kolumn, z których trzy wypełnione są anionitem i dwie kationitem, natomiast roztwór przepuszcza się stale przez trzy kolumny połączone szeregowo, z których dwie skrajne zawierają złożo anionitowe a środkowa złożo kationitowe, przy czym z chwilą utraty 50–70% korzystnie 50% zdolności jonowymiennej przez złożo pierwszej kolumny anionitowej, wyłącza się ją z obiegu i przeznacza do regeneracji, a roztwór kieruje się do następnej, czynnej kolumny anionitowej i poprzez czynną kolumnę kationitową do włączonej na koniec szeregu kolumny ze świeżym lub zregenerowanym złożem anionitu i dalej prowadzi się wymianę kolumn w opisany sposób, aż do zamknięcia pełnego cyklu, w którym wykorzystane zostają wszystkie trzy kolumny anionitowe, a roztwór kieruje się ponownie na pierwszą kolumnę, przy czym wymienia się wtedy czynną dotychczas kolumnę kationitową, którą kieruje się do regeneracji, a na jej miejsce włącza się drugą kolumnę kationitową ze świeżym lub zregenerowanym złożem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek objętości kationitu w kolumnie kationitowej do objętości anionitu w jednej z kolumn anionitowych wynosi 1 : 2.

Tabela 1

Wskaźniki jakości wodnego roztworu kaprolaktamu oczyszczonego na wymiennicach jonowych

Wskaźnik	Jednostka	Roztwór przed oczyszcz. jonitowym	Układ zgodny z wynalazkiem			Układ porównawczy	
			cykl 1 okres 2	okres 3	cykl 2 okres 3	cykl 1	cykl 2
Barwa	APHA	300	4	4	4	60	75
Lotne zasady	mgMH ₃ /kg	145	8,28	8,75	8,75	16,4	20,8
Ekstynkcja przy 290 nm		1,50	0,75	0,80	0,80	1,50	1,50
pH		6,2	8,2	8,2	8,2	7,1	6,8
Przewodn. elektroli-tyczne	S/cm	82,5	0,7	0,7	0,7	4,2	7,0

Tabela 2

Zużycie czynników regenerujących w kg/m³ oczyszczonego roztworu kaprolaktamu

	Układ zgodny z wynalazkiem		Układ porównawczy	
	anionit	kationit	anionit	kationit
Wodorotlenek sodowy	1,9	0,6	2,6	0,9
Kwas azotowy	1,9	1,3	2,6	2,0
Woda zdeminalizowana		1.000		1.600

