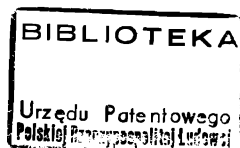


CO7c 101/au



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 40564

Kl. 12 q, 6/01

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania kwasu ϵ -aminokapronowego z produktów odpadowych przy wytwarzaniu ϵ -kaprolaktamu

Patent trwa od dnia 7 marca 1956 r.

Kwas ϵ -aminokapronowy zdobył duże znaczenie techniczne jako inicjator polimeryzacji i jako produkt wyjściowy do wytwarzania poliamidów. Najbardziej znana metoda otrzymywania tego kwasu polega na rozszczepianiu ϵ -kaprolaktamu za pomocą kwasów lub ługów i następnie wyodrębnianiu aminokwasu wydzielonego przez zubożenie mieszaniny reakcyjnej.

Duża niedogodność tego sposobu polega na tym, że otrzymany na tej drodze kwas jest bardzo drogi na skutek wysokiej ceny ϵ -kaprolaktamu.

Stwierdzono, że do wytwarzania kwasu ϵ -aminokapronowego mogą być użyte produkty odpadowe, powstające przy produkcji ϵ -kaprolaktamu, zwłaszcza otrzymywane w czasie rafinacji ϵ -kaprolaktamu pozostałości podestylacyjne, po usunięciu z nich, przez utlenienie lub za pomocą środka adsorbującego, silnie zabarwionych zanieczyszczeń. Czarnobrzowa, mazista, prawie całkowicie rozpuszczalna w wodzie po-

zostałość zawiera zasadniczo laktam, kwas aminokapronowy i substancje użyte do rafinacji.

Przez ogrzanie wodnego roztworu pozostałości podestylacyjnej z dodatkiem stężonego kwasu siarkowego do temperatury 100°C wywołuje się rozszczepienie zawartego w niej laktamu, po czym powstały siarczan kwasu aminokapronowego rozkłada się przez przepuszczanie gazowego amoniaku na kwas aminokapronowy i siarczan amonowy. Siarczan amonowy wytrąca się z roztworu przez dodanie rozpuszczalnego w wodzie alkoholu, np. metanolu i odsącza go lub odwirowuje.

Otrzymany w ten sposób przesącz o barwie żółtej do brązowej poddaje się utlenieniu lub działaniu adsorbentów w celu odbarwienia. Poza tym można stracić resztę jonów siarczanych przez dodatek małych ilości wodorotlenków ziem alkalicznych.

Po 12-24 godzinnym odstawianiu się alkoholowy roztwór kwasu aminokapronowego odprowadza się, pod próżnią lub bez niej, aż do za-

czynającej się krystalizacji i powstałą krystaliczną breję odsącza się lub odwirowuje.

Po przemyciu tym samym alkoholem i wysuszeniu otrzymuje się biały kwas ϵ -aminokapronowy, który może być stosowany jako inicjator polimeryzacji ϵ -kaprolaktamu i jako składnik polikondensacji do sztucznych tworzyw poliamidowych.

Stwierdzono również, że odparowywanie roztworu kwasu ϵ -aminokapronowego można przeprowadzić w ten sposób, że otrzymywany przy tym alkohol, na przykład metanol, można bezpośrednio użyć do strącenia siarczanu amonowego.

Przeprowadzenie tego procesu bliżej wyjaśnia załączony rysunek. Ze zbiornika z surowcem 1 tłoczy się w sposób ciągły alkoholowy roztwór kwasu ϵ -aminokapronowego za pomocą pompy 2 przez miernik 3 do wyparnika 4, ogrzewanego parą. Mieszanina pary i cieczy przechodzi do rozdzielacza 5 również ogrzewanego parą, w którym oddzielają się składniki ciekłe i w sposób ciągły ściekają do zbiornika 6. Uchodzące z rozdzielacza pary wprowadza się do dolnej części kolumny 7, wypełnionej pierścieniami Raschiga lub kształtkami w postaci siodełek, w której następuje rektyfikacja. Uchodzące z głowicy kolumny pary alkoholu skrapla się w kondensatorze 8 i chłodnicy 9 i zbiera alkohol w zbiorniku 10, przy czym pewną jego część można w celu uregulowania odcieku doprowadzić za pomocą pompy 11 z powrotem do głowicy kolumny. Zebrany w zbiorniku 6 wodno-alkoholowy roztwór kwasu ϵ -aminokapronowego tłoczy się za pomocą pompy 12 poprzez miernik 13 do drugiego wyparnika 14, ogrzewanego parą, gdzie następuje dalsze stężenie. Nasycony na gorąco wodny roztwór kwasu ϵ -aminokapronowego po przejściu przez ogrzewany syfon 15 zbiera się w zbiorniku 16 zaopatrzonym w mieszadło i płaszcz do studzenia. W zbiorniku tym roztwór schładza się do temperatury 20°C. Powstaje krystaliczna breja, którą, po ewentualnym uprzednim rozcieńczeniu tym samym alkoholem, oddziela się od ługu macierzystego na wirówce 17. Pary uchodzące z aparatu wyparnego 14 zawierają znacznie więcej wody, niż pary z aparatu wyparnego 4 i dlatego wprowadza się je bezpośrednio do dolnej części kolumny 7, w której to części zależnie od potrzeby utrzymuje się temperaturę w granicach 93° — 96°C.

Uzyskany z powrotem w ten sposób alkohol zawiera poniżej 2% wody i dlatego może być znów użyty do wytrącania siarczanu amonowego.

Przykład I. 100 kg pozostałości podestylacyjnej, otrzymanej w czasie rafinacji ϵ -kaprolaktamu rozpuszcza się w 150 l wody i po dodaniu 60 kg stężonego kwasu siarkowego ogrzewa w ciągu 6 godzin w temperaturze 100° — 102°C. Po ostudzeniu do temperatury 20°C rozcieńcza się roztwór wodą do gęstości 1,15. Następnie przez wprowadzenie gazowego amoniaku zobojętnia się go do wartości $P_H=8$ — 8,5 i rozcieńcza 2300 l bezwodnego metanolu, przy czym wytrąca się prawie cała ilość siarczanu amonowego. Po odsączeniu lub odwirowaniu do zabarwionego na żółto lub brązowo przesączu dodaje się 6 litrów 30%-wej wody utlenionej i pozostawia w spokoju na przeciąg 12 — 24 godzin. Następnie zagęszcza się roztwór w wyżej opisanym aparacie do czasu rozpoczęcia się krystalizacji. Powstałą krystaliczną papkę kwasu aminokapronowego odsącza się lub odwirowuje i przemywa bezwodnym metanolem. Po wysuszeniu otrzymuje się 20 — 25 kg kwasu ϵ -aminokapronowego o zawartości popiołu mniejszej niż 0,2% i o temperaturze topnienia 201 — 202°C.

Przykład II. 200 kg wyżej wymienionej pozostałości rozpuszcza się w 30 l wody i po dodaniu 160 kg stężonego kwasu siarkowego zmydla się jak w przykładzie I. Po ostudzeniu roztworu do temperatury 20°C przez dodawanie wody nastawia się jego gęstość na 1,16 i za pomocą gazowego amoniaku zobojętnia do wartości $P_H=8$ — 8,5. Powstały przy tym siarczan amonowy wytrąca się przez dodanie 2300 l metanolu, a następnie oddziela się go. Po dodaniu 12 litrów 30%-wej wody utlenionej dodaje się jeszcze do przesączu tyle wodorotlenku barowego, aby usunąć całkowicie jony siarczanowe. Po 12 — 24 godzinnym odstawianiu się odsącza się wytrącony siarczan barowy, a klarowny roztwór o słabo żółtym zabarwieniu przerabia dalej jak w przykładzie I. Otrzymuje się 25 — 30 kg kwasu ϵ -aminokapronowego o temperaturze topnienia 202 — 204°C i o zawartości popiołu poniżej 0,3%. Zawartość jonów SO_4^{--} wynosi mniej niż 0,1%.

Przykład III. 200 kg pozostałości podestylacyjnej, podobnie jak w przykładzie II, zmydla się kwasem siarkowym, zobojętnia, wytrąca metanolem siarczan amonowy i odsącza go. Otrzymany przesącz ogrzewa się do temperatury 50°C i zadaje 8 — 10 kg węgla odfarwiającego. Następnie dodaje się tyle wodorotlenku barowego, aby całkowicie usunąć z roztworu jony siarczanowe. Po 12 — 24 godzinnym od-

stawaniu się osad odsącza się i dalej postępuje jak w przykładzie I. Otrzymuje się 25 — 30 kg kwasu ϵ -aminokapronowego o temperaturze topnienia 200 — 201°C. Zawartość popiołu wynosi poniżej 0,3% zaś zawartość jonów SO_4^{2-} poniżej 0,1%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu ϵ -aminokapronowego, z produktów odpadowych przy wytwarzaniu ϵ -kaprolaktamu, znamienny tym, że odpadowy produkt, powstający przy wytwarzaniu ϵ -kaprolaktamu, zwłaszcza otrzymywane przy rafinacji pozostałości podestylacyjne, zmydla się kwasem siarkowym i uwalnia aminokwas przez zobojętnienie amoniakiem, przy czym powstający jedno-

cznie siarczan amonowy wytrąca się rozpuszczalnym w wodzie alkoholem, na przykład metanolem, i odsącza, a silnie barwiące zanieczyszczenia usuwa przez utlenienie lub za pomocą środków adsorpcyjnych, na przykład węgla odbarwiającego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że alkoholowy roztwór kwasu ϵ -aminokapronowego odparowuje się w sposób ciągły w odpowiednim urządzeniu, tak, aby otrzymywany alkohol powrotny mógł być bezpośrednio ponownie użyty do strącania siarczanu amonowego.

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht“

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych

