



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.05.1972 (P.155187)

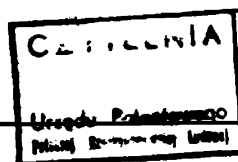
Pierwszeństwo: 07.05.1971 Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1976

MKP C07d 41/06

Int. Cl.²
C07D 223/08
C07D 201/04



Twórca wynalazku: Abraham Hermanus

Uprawniony z patentu: Stamicarbon N.V. Heerlen (Holandia)

Sposób wydzielania laktamów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania laktamów ze środowiska zawierającego stężony kwas siarkowy lub trójtlenek siarki.

Wiadomo, że laktamy powstają w wyniku wewnątrz — cząsteczkowego przegrupowania alicyklicznych oksymów, które to przegrupowanie, zwane przegrupowaniem Beckmanna, w warunkach przemysłowych przeprowadza się za pomocą oleum lub trójtlenku siarki. Przegrupowania oksymu cykloheksanonu do ϵ -kaprolaktamu — najczęściej wytwarzanego laktamu, stanowiącego monomer tworzyw poliamidowych, prowadzi się za pomocą oleum zawierającego około 6% wagowych wolnego SO_3 , w temperaturze około 125°C.

Znany jest również sposób wytwarzania laktamów w drodze nitrozowania w stężonym kwasie siarkowym związków cykloalkilowych z trzeciorzędowym atomem węgla. W obydwu znanych sposobach wytworzony laktam, mający charakter bardzo słabej azotowej zasady organicznej znajduje się w mieszaninie reakcyjnej w postaci sprzężonego z tą zasadą kwasu. Tak więc w mieszaninie reakcyjnej występuje nie wolny laktam, a kwaśny siarczan laktamu.

Dla wyodrębnienia laktamu z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, wymienioną mieszaninę zwykle doprowadza się za pomocą amoniaku do wartości pH 4,5, co powoduje przejście laktamu z postaci sprzężonego kwasu w postaci wolnej zasady. Stężony roztwór wodny laktamu stanowi górną warstwę

2

układu dwufazowego, którego dolną warstwę stanowi roztwór siarczanu amonu.

Wadą powyższego sposobu wydzielania laktamu jest to, że stosowany do przegrupowania kwas siarkowy i trójtlenek siarki przechodzą całkowicie w siarczan amonu. Przy przegrupowaniu oksymu cykloheksanonu za pomocą oleum o 6% zawartości wolnego SO_3 , na każdą tonę ϵ -kaprolaktamu powstaje około 1,8 tony siarczanu amonu. Ponieważ rynek jest tym produktem nasycony, a poza tym, z powodu wysokich kosztów transportu, siarczan amonu ma niską cenę i jego wytwarzanie musi być uznane za niepożądane.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2737 511 znany jest sposób wydzielania laktamu z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, po rozcieńczeniu jej wodą, za pomocą organicznego rozpuszczalnika np. chloroformu. Znany jest również sposób ekstrakcji laktamu rozpuszczalnikami nieorganicznymi, mianowicie ciekłym SO_2 . Pozostały po ekstrakcji roztwór kwasu siarkowego można, po zateżeniu, ponownie użyć do przegrupowania oksymu w laktam.

Wadą dokonywania przegrupowania za pomocą kwasu siarkowego krążącego w obiegu zamkniętym jest, oprócz konieczności zateżenia to, że gromadzą się w nim produkty uboczne. Z uwagi na wymagania stawiane jakości laktamu, zanieczyszczony kwas siarkowy musi być wymieniony na świeży.

Wiadomo, że dla zachowania kwasu siarkowego, stosowanego do przegrupowania oksymu w laktam

w postaci wolnej, a równocześnie zerwania lub złuszczenia wiązania między kwasem siarkowym a laktamem w stopniu umożliwiającym ekstrakcję laktamu, do mieszaniny reakcyjnej dodaje się siarczan amonu w takiej ilości, by otrzymać kwaśny siarczan amonu (holenderskie zgłoszenie patentowe nr 6 402 270, opis patentowy St. Zjedn. Ameryki nr 3 336 298). Po ekstrakcji laktamu, np. za pomocą benzenu, pozostaje stężony roztwór kwaśnego siarczanu amonu, którego własności kwasowe mogą być wykorzystane np. do rozpuszczania fosfatu.

Wadą powyższego sposobu jest to, że własności kwasowe roztworu kwaśnego siarczanu amonu są słabe i dla rozтворzenia fosfatu konieczny jest dodatek kwasu o wyższym stężeniu, np. kwasu fosforowego lub azotowego.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej wymienionych wad i opracowanie ekonomicznego sposobu wydzielania laktamów ze środowiska zawierającego kwas siarkowy lub trójtlenek siarki.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do mieszaniny zawierającej laktam, kwas siarkowy lub trójtlenek siarki dodaje się roztwór wodorotlenku, węglanu amonu lub metalu alkalicznego w takiej ilości, że stosunek molowy powstałego siarczanu do sumy siarczanu i wolnego kwasu siarkowego wynosi powyżej $1/5:1$.

Poddawana ekstrakcji mieszanina może zawierać znacznie więcej siarczanu amonu lub metalu alkalicznego. Molowy stosunek siarczanu do sumy siarczanu i wolnego kwasu siarkowego może przekraczać wartość $1/5:1$, a korzystnie wartość $0,5:1$. Przy tej wartości ekstrahowana mieszanina zawiera mniej więcej równomiarne ilości siarczanu amonu lub metalu alkalicznego i wolnego kwasu siarkowego.

Do ekstrakcji laktamu z mieszaniny reakcyjnej po przegrupowaniu Beckmanna stosuje się nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki organiczne, takie jak benzen, cykloheksan, heptan, chlorowcowane węglowodory, nitrowęglowodory, eter, dioksan i nityle. Ekstrakcję powyższymi rozpuszczalnikami przeprowadza się zwykle z roztworów całkowicie lub prawie całkowicie zubożonych.

Spośród rozpuszczalników nieorganicznych do ekstrakcji laktamów nadaje się ciekły dwutlenek siarki. Korzystnym rozpuszczalnikiem, z uwagi na wysoką wartość współczynnika podziału i niską temperaturę wrzenia jest chloroform. Wysoką wartość współczynnika podziału wykazuje również 1,1,2,2-tetrachloroetan.

Dla zapobieżenia ewentualnej hydrolizie laktamu do odpowiedniego aminokwasu, zubożenie mieszaniny reakcyjnej i ekstrakcję przeprowadza się w stosunkowo niskiej temperaturze, a mianowicie zubożenie poniżej 40°C , a ekstrakcję poniżej 30°C .

Sposób według wynalazku obejmuje ekstrakcję laktamu organicznym rozpuszczalnikiem z roztworu zawierającego jednozasadowy fosforan amonu lub metalu alkalicznego.

Przedmiot wynalazku jest objaśniony w odniesieniu do rysunku, na których fig. 1 przedstawia schemat urządzenia do przeprowadzania sposobu według wynalazku. Produktem końcowym jest fo-

sforan jednoamonowy, a fosfat jest rozpuszczany kwasem siarkowym, zawartym w roztworze po ekstrakcji, w sposób pośredni. Do mieszalnika A przewodem 1 doprowadza się mieszaninę reakcyjną, składającą się z laktamu i kwasu siarkowego, a przewodem 1a roztwór amoniaku, w takich ilościach, by po zmieszaniu roztworów stosunek molowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ zawarty był w granicach $1/5:1$ do $1/5:1$.

Z mieszalnika A przewodem 2 roztwór jest doprowadzany do ekstraktora B, do którego przewodem 5 doprowadzany jest nierozpuszczalny lub słabo rozpuszczalny w wodzie organiczny rozpuszczalnik laktamu. Organiczny roztwór laktamu jest doprowadzany przewodem 6 do odparownika C. Odparowany rozpuszczalnik jest skraplany i przewodem 7 doprowadzany do ekstraktora, a odzyskany laktam przewodem 8 odprowadzany poza układ.

Pozbawiony laktamu roztwór kwasu siarkowego i siarczanu amonu, w którym znajdują się resztki rozpuszczalnika, jest doprowadzany przewodem 3 do kolumny odpędowej D. Odpędzone rozpuszczalniki skrapla się i przewodem 4 zawraca do obiegu ekstrakcji, a parę wodną odprowadza przewodem 23 poza układ.

Do reaktora F doprowadza się przewodem 10 fosfat, a przewodami 13 i 17 roztwory zawierające wolny kwas fosforowy. Roztworzoną mieszaninę doprowadza się przewodem 11 do pojemnika E, w którym następuje wytrącenie gipsu. Do tego samego pojemnika przewodem 9 doprowadza się z kolumny D roztwór zawierający siarczan amonu i wolny kwas siarkowy.

Z pojemnika E przewodem 12 odprowadza się zawieszinę gipsu w roztworze zawierającym wolny kwas fosforowy. Część roztworu przewodem 13 odprowadza się do reaktora F, a resztę przewodem 14 do filtru lub zbiornika dekantacyjnego G₁, w którym następuje oddzielenie gipsu.

Pozbawiony gipsu roztwór kwasu fosforowego odprowadza się przewodem 16. Część tego roztworu przewodem 17 jest doprowadzana do reaktora F, a reszta przewodem 18 do neutralizatora H, do którego przewodem 24 doprowadza się amoniak. Zubożony roztwór przewodem 20 doprowadza się do niewidocznego odparownika.

Wytrącony w G₁ gips przewodem 15 doprowadza się do płuczki G₂, w której przemywa się go doprowadzaną przewodem 21 wodą. Kryształy gipsu odprowadza się z układu przewodem 22, a wodę płuczną zawierającą ług gipsowy przewodem 19 doprowadza do reaktora F.

Niżej podane przykłady ilustrują sposób według wynalazku i jego zastosowanie. Przepływ wyrażono w molach.

Przykład I. Ekstrakcji poddaje się mieszaninę 100 moli ϵ -kaprolaktamu i 150 moli kwasu siarkowego. Do powyższej mieszaniny dodaje się wody amoniakalnej, zawierającej 40,5 moli NH_3 i 3300 moli H_2O , po czym przeprowadza się ekstrakcję 1580 molami chloroformu.

Za pomocą pozbawionego laktamu roztworu siarczanu amonu i wolnego kwasu siarkowego o sto-

sunku molowym $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 1/7,4$ wytrąca się gips z masy rozтворzonego fosforatu, zawierającej 150 moli CaO i 40,5 moli P_2O_5 .

Po oddzieleniu brei zawierającej 150 moli gipsu i 780 moli wody, częściowo związanej krystalizacyjnie, otrzymuje się roztwór zawierający 40,5 moli H_3PO_4 , 40,5 moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i 590 moli H_2O , który zobojętnia się 40,5 molami NH_3 , otrzymując roztwór 81 moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ w 590 molach wody.

W tabeli 1 przedstawiono skład mieszanin w różnych fazach procesu. Numeracja odpowiada numeracji na schemacie przedstawionym na fig. 1.

Przykład II. Ekstrakcji poddaje się mieszaninę 100 moli kaprolaktamu i 150 moli kwasu siarkowego. Do powyższej mieszaniny dodaje się wody amoniakalnej zawierającej 150 moli NH_3 i 958 moli H_2O , po czym przeprowadza się ekstrakcję 288 moli chloroformu. Roztwór otrzymany po wydzieleniu laktamu można stosować do wytwarzania fosfatu.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że użyty do przegrupowania Beckmanna kwas siarkowy może być ekonomicznie wykorzystany do wytwarzania fosfatu.

Tablica 1

Nr	Skład mieszaniny w molach											
	CaO	P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₃	kaprolaktam	CHCl ₃	H ₂ O
1			150							100		3 300
1a									40,5	100		3 300
2			129,75			20,25				100		3 300
3			129,75			20,25						3 300
5											1580	
6										100	1580	
8										100		
9			129,75			20,25						202
10	150	40,5										
11				623	150		581	880				13 544
12				773			840,5	840,5				13 746
13				623			677,5	677,5				11 076
14				150			163	163				2 670
15				150			46,5	46,5				975
16				150			116,5	116,5				1 695
17							76	76				1 105
18							40,5	40,5				590
19							46,5	46,5				1 335
20								81				590
21												1 140
22					150							780
23												3 098
24									40,5			

Omówione zastosowanie sposobu według wynalazku można w wielu punktach zmodyfikować, nie naruszając istoty wynalazku, polegającej na ekstrakcji laktamu z mieszaniny reakcyjnej po przegrupowaniu Beckmanna i użyciu pozbawionego laktamu roztworu kwaśnego siarczanu amonu do wytwarzania fosfatu.

Tak więc do mieszalnika A można w miejsce wody amoniakalnej doprowadzać roztwór siarczanu amonu, w takiej ilości, by po zmieszaniu z roztworem reakcyjnym powstał roztwór wodny laktamu i kwaśnego siarczanu amonu. Korzystne jest jednak częściowe zobojętnienie wodą amoniakalną, ponieważ w takim sposobie postępowania wyższe jest stężenie ekstrahowanych roztworów i w dalszej fazie wytwarzania azotanofosforanu odparowuje się mniej wody.

Ekstrakcja laktamu możliwa jest również z roztworu o niższej wartości molowego stosunku siarczanu amonu do kwasu siarkowego niż 1 : 1. Dobre wydajności uzyskuje się również przy stosunku 1 : 3. Również ekstrakcja przy wyższej niż 1 : 1 wartości wyżej wymienionego stosunku, tzn. z roztworu zawierającego obok kwaśnego obojętny siarczan amonu daje dobre wyniki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania laktamów, na drodze ekstrakcji nie mieszającym się lub słabo mieszającym się z wodą organicznym rozpuszczalnikiem, z zawierającej stężony kwas siarkowy i ewentualnie trójtlenek siarki mieszaniny, w której dokonano przegrupowania oksymu, w którym to sposobie przed ekstrakcją, w celu uwolnienia laktamu ze związku z kwasem siarkowym lub trójtlenkiem siarki, do mieszaniny dodaje się substancji obniżającej jej kwasowość, **znamienny tym**, że do wymienionej mieszaniny dodaje się roztwór wodorotlenku, węglanu amonu lub metalu alkalicznego w takiej ilości, że stosunek molowy powstałego siarczanu do sumy siarczanu i wolnego kwasu siarkowego wynosi powyżej $1/8$: 1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór dodaje się w takiej ilości, że stosunek molowy powstałego siarczanu do sumy siarczanu i wolnego kwasu siarkowego wynosi najwyżej $1/8$: 1.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że ekstrakcję przeprowadza się w temperaturze poniżej 40°C, a korzystnie poniżej 30°C.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed ekstrakcją zawierającą kwas siarkowy mie-

szaninę zobojętnia się do takiego stopnia, by stosunek molowy siarczanu amonu do sumy siarczanu amonu i kwasu siarkowego wynosił co najmniej $\frac{1}{5} : 1$, po czym ekstrahuje się laktam.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że zobojętnienie prowadzi się tak, by stosunek molowy siarczanu amonu do kwasu siarkowego wynosił $0,9 : 1$ do $1,1 : 1$.

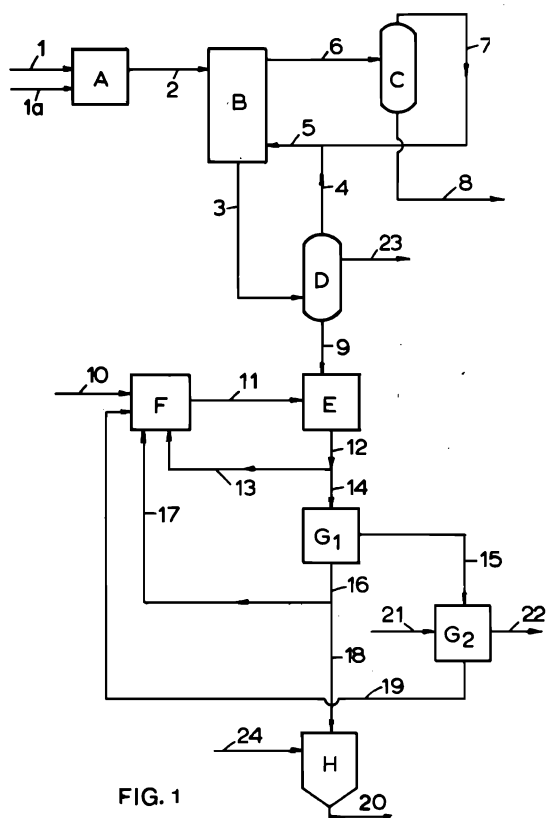


FIG. 1