



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 28.10.1972 (P. 158529)

Pierwszeństwo: 29.10.1971 dla zastrz. 1
25.08.1972 dla zastrz. 2 i 3
Holandia

Zgłoszenie ogłoszono: 01.06.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1976

MKP C07d 41/06

Int. Cl.²
C07D 223/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Reijer Goettsch, Herman Maria Alphonsus

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

Sposób odzyskiwania czystego ϵ -kaprolaktamu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania czystego ϵ -kaprolaktanu.

Znane jest, że laktamy można wytwarzać przez międzycząsteczkowe przegrupowanie tzw. przegrupowanie Beckmanna, z alicyklicznego oksymu w obecności kwaśnego katalizatora, takiego jak kwas siarkowy, oleum lub SO_3 . W celu wydzielania wytworzonego laktamu z kwaśnego środowiska reakcji, stosuje się, zazwyczaj przy odzyskiwaniu ϵ -kaprolaktamu, zobojętnianie wymienionego środowiska wodnym roztworem amoniaku. Tworzy się wówczas warstwa górna stanowiąca roztwór surowego laktamu w wodzie (tzw. „laktam oleisty” oraz warstwa dolna stanowiąca głównie wodny roztwór siarczanu amonu. Surowy „laktam oleisty” oddziela się od wodnego roztworu siarczanu amonu, a ϵ -kaprolaktam, w celu dalszego oczyszczania, ekstrahuje się od laktamu oleistego rozpuszczalnikami nie mieszającymi się z wodą np. benzenem; następnie laktam zawarty w wymienionym rozpuszczalniku reekstrahuje się wodą, po czym roztwór wodny, zawierający około 30% laktamu, poddaje się oczyszczaniu na wymiennicach jonowych w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych, a wreszcie odparowuje.

Laktam odzyskany tą metodą odpowiada stawianym wymaganiom wysokiej czystości; przed oczyszczaniem na wymiennicach jonowych kwasowość i zasadowość ma wartość 2—5 milirównoważników/kg laktamu, podczas gdy po oczyszczaniu na

2

jonitach wartość ta nie przekracza 0,1 milirównoważnika/kg. Jednakże proces odzyskiwania opisany powyżej posiada tę niedogodność, że podczas przeprowadzania procesu odzyskiwania surowego laktamu oleistego należy z mieszaniny reakcyjnej jako produkt odpadowy usuwać w dużej ilości kwas siarkowy w postaci siarczanu amonowego.

Celem wynalazku było opracowanie metody odzyskiwania laktamu odpowiedniego dla celów technicznych, ze środowiska reakcji zawierającego kwas siarkowy, bez konieczności przeprowadzania całego wolnego kwasu w siarczan amonowy. Można to przeprowadzić przez rozcieńczenie wodą środowiska reakcji, albo przez przeprowadzenie kwasu siarkowego w kwaśny siarczan amonu przez dodanie wodnego roztworu amoniaku bądź siarczanu amonu, a następnie ekstrakcję laktamu z ciągle silnie kwaśnego środowiska, za pomocą odpowiedniego nie mieszającego się z wodą rozpuszczalnika organicznego.

Jako odpowiednie nie mieszające się z wodą rozpuszczalniki stosuje się chloroform oraz inne chlorowane węglowodory, takie jak 1,2-dwuchloroetan lub 1,1,2,2-czterochloroetan.

Środek do ekstrakcji zawierający laktam, zawsze zawiera też wolny kwas siarkowy, chociaż ilość jego w zależności od stężenia laktamu może zmieniać się w granicach 500—2000 milirównoważników na kilogram laktamu. Jeśli trzeba — w sposób analogiczny do znanej techniki odzyskiwania —

można reekstrahować laktam w zwykły sposób z rozpuszczalnika organicznego za pomocą wody i następnie poddać wodny roztwór laktamu oczyszczaniu na wymiennicach jonowych. Okazuje się, że ilość wolnego kwasu siarkowego znajdująca się w roztworze wodnym przeznaczonym do oczyszczania jest o wiele za duża aby można było przeprowadzić oczyszczanie na jonitach w sposób ekonomiczny.

Stwierdzono, że ilość kwasu siarkowego w roztworze laktamu w rozpuszczalniku organicznym można łatwo zmniejszyć, tak, że po ponownej reekstrakcji wodą można otrzymać wodny roztwór laktamu o zawartości składników jonotwórczych poniżej 5 milirównoważników na kg laktamu. Jeśli trzeba, roztwór taki można dalej oczyszczać w zwykły sposób na wymiennicach jonowych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że wodny roztwór laktamu o zawartości składników jonotwórczych mniejszej niż 5 milirównoważników otrzymuje się przez zobojętnianie kwasu siarkowego zawartego w roztworze laktamu i rozpuszczalnika organicznego podczas energicznego mieszania za pomocą wodnego roztworu amoniaku aż do uzyskania wartości pH co najmniej 4,5 mierzonej w temperaturze 20°C, przy czym powstaje najpierw jako faza ciągła emulsja stanowiąca 15–40% wagowych wodnego roztworu siarczanu amonu w roztworze laktamu w rozpuszczalniku organicznym następnie wymienną emulsję pozostawia się do odstania podczas którego utworzy się faza wodna supernatantu i cięższa faza organiczna. Obie te warstwy można rozdzielić w prosty sposób, np. przez dekantację lub odwirowanie.

Pomimo tego rozdzielenia, tak otrzymana faza organiczna ciągle jeszcze zawiera resztę zemułgowanego wodnego roztworu soli, który posiadając niskie napięcie międzyfazowe, nie może być łatwo rozdzielony za pomocą filtra z masy węglowej, dzięki czemu krople fazy wodnej łącząby się z sobą.

W celu usunięcia tej pozostałości zemułgowanego wodnego roztworu soli, fazę organiczną poddaje się możliwie najszybciej przemycaniu wodą demineralizowaną w stosunku wagowym około 4–20 części, korzystnie 8–10 części fazy organicznej na 1 część wody, podczas energicznego mieszania. Najpierw tworzy się emulsja wody w rozpuszczalniku organicznym (laktam + rozpuszczalnik), którą ponownie rozdziela się na dwie warstwy, które można oddzielić od siebie w prosty sposób.

Otrzymany tą drogą roztwór laktamu w rozpuszczalniku organicznym zawiera tylko 3–5 milirównoważników siarczanu amonu na 1 kg rozpuszczonego laktamu.

Zawartość siarczanu amonu można nawet jeszcze bardziej zmniejszyć a mianowicie do wartości rzędu mniej niż 2 milirównoważniki na kg laktamu, jeśli wolny kwas siarkowy znajdujący się w pierwotnym roztworze laktamu wyekstrahowanym z kwaśnej mieszaniny reakcyjnej, zobojętnia się wodnym roztworem amoniaku do wartości pH 7–9 to jest jeśli roztwór organiczny zobojętni

bardziej niż do pH 4,5, które byłoby wystarczające dla utworzenia siarczanu amonu.

Po usunięciu fazy wodnej zawierającej siarczan amonu i przemyciu wodą demineralizowaną, roztwór laktamu zawiera mniej niż 2 milirównoważniki siarczanu amonu na 1 kg laktamu. W optymalnych warunkach ilość ta może być nawet obniżona do 0,5 milirównoważnika na 1 kg laktamu.

Wynalazek można wyjaśnić na podstawie wyników kilku eksperymentów uzyskanych przy zobojętnianiu wodnym roztworem amoniaku mieszaniny kaprolaktamu w chloroformie zawierającej wolny kwas, a następnie traktowanej w sposób podany powyżej. Wszystkie te eksperymenty były przeprowadzone z 25%-owym roztworem kaprolaktamu w chloroformie, który oprócz kaprolaktamu zawierał 2,06% wagowych kwasu siarkowego oraz 1,6% wody.

Porcje po 100 g były mieszane z wodnym roztworem amoniaku i następnie zobojętniane do wartości pH 4, 5, 6, 7 i 8.

Stężenie użytego wodnego roztworu amoniaku było tak dobrane, że po oddzieleniu warstwy chloroformowej, stężenie siarczanu amonu w fazie wodnej wynosiło 20% wagowych. W pierwszej serii prób, w drugiej serii 27,5% wagowych, a w trzeciej serii 35% wagowych. We wszystkich próbach wodny roztwór amoniaku zawierał również taką ilość kaprolaktamu, że po zobojętnieniu, podczas rozdzielania na warstwę wodną, zawierającą siarczan amonu i na warstwę chloroformową, zawierającą kaprolaktam, warstwa chloroformowa zawierała kaprolaktam w stężeniu równym pierwotnemu.

Po rozdzieleniu, oznaczana była zawartość siarczanu amonu pozostała w fazie organicznej i wyrażona w milirównoważnikach siarczanu amonu na 1 kg laktamu. Następnie zwrócono uwagę w tych doświadczeniach na wpływ czasu mieszania lub czasu odstania na zawartość siarczanu amonu pozostałego w gazie organicznej; na tym etapie przyjęto czas odstania 5,8 i 12-to minutowy.

Oddzieloną fazę chloroformową mieszano ponownie z 10 g roztworu kaprolaktamu o stężeniu około 15% wagowych. Po czym po rozdzieleniu faz, zmieszano ponownie pozostałą zawartość siarczanu amonu.

Następujące kolejne przykłady objaśniają istotę składu różnych roztworów.

100 g kwaśnego roztworu kaprolaktamu zobojętniano podczas energicznego mieszania do uzyskania wartości pH 7,0 za pomocą wodnego roztworu amoniaku o następującym składzie:

NH ₃	6,0% wagowych
kaprolaktam	2,5% „
H ₂ O	91,5% „

Po odsaniu w ciągu 5 minut pobrano próbki z fazy wodnej i organicznej:

Skład fazy wodnej był następujący:

(NH ₄) ₂ SO ₄	20,0% wagowych
kaprolaktam	2,2% „
H ₂ O	77,8% „

Faza organiczna zawierała:

kaprolaktam 25 g
 H_2O 1,65 g
 chloroform 71,29 g
 $(NH_4)_2SO_4$ 0,01155 g co odpowiada 7 milirównoważnikom na 1 kg kaprolaktamu.

Fazę organiczną mieszało z roztworem 1,5 g kaprolaktamu w 8,5 g wody. Warstwa organiczna utworzona po 5-cio minutowym odstaniu składała się:

kaprolaktam 25,0 g
 H_2O 1,65 g
 chloroform 71,29 g
 $(NH_4)_2SO_4$ 0,00082 g co odpowiada 0,5 milirównoważnika na 1 kg kaprolaktamu.

Wyniki analiz serii prób przedstawia tablica 1.

Tablica 1

Próba	pH	Zawartość siarczanu amonu milirównoważnik/kg kaprolaktamu					
		w czasie odstania trwającym			po przemywaniu i odstaniu w ciągu		
		5 min.	8 min.	12 min.	5 min.	8 min.	
seria 1	4	12.5	11.2	11.0	3.8		
	5	11.0	8.5	7.8	2.7		
	6	7.4	5.0	4.6	1.6		
	7	7.0	4.6	3.6	0.5		
	8	7.5	4.8	4.2	0.6		
seria 2	4	16.1	14.5	13.3	5.3		
	5	15.9	10.9	10.2	3.6		
	6	13.3	9.0	7.8	2.1		
	7	11.0	7.4	5.6	1.0		
	8	13.0	8.5	8.0	1.2		
seria 3	4	34.0	26.5	24.5	5.5		
	5	21.5	17.6	16.3	3.9		
	6	20.0	13.0	12.4	2.8		
	7	18.5	12.3	10.0	1.4		
	8	23.0	13.6	11.3	1.7		

Powyższe wyniki przedstawiono również graficznie na fig. 1, 2 i 3 na których na osi odciętych jest oznaczone pH, a na osi rzędnych stężenie C pozostałej soli w milirównoważnikach na kg laktamu — wykreślone w skali logarytmicznej.

Fig. 1 dotyczy prób serii 1. Linie a, b i c wykazują zmiany stężenia C wraz ze wzrostem pH, przy czym linia a dotyczy 5-ciu minutowego czasu odstania, linia b 8-mio minutowego, a na osi rzędnych stężenie C pozostałej soli w milirównoważnikach na kg laktamu — wykreślone w skali logarytmicznej.

Fig 1 dotyczy prób serii 1. Linie a, b i c wykazują zmiany stężenia C wraz ze wzrostem pH, przy czym linia a dotyczy 5-ciu minutowego czasu odstania, linia b 8-mio minutowego, a linia c 12-to minutowego; natomiast linia A dotyczy roztworu kaprolaktamu przemywanego dwukrotnie.

Fig. 2 i 3 ilustruje wyniki prób serii 2 i 3. Odpowiednie linie oznaczane są na fig. 1 literami p, q, r i P oraz x, y, z i X.

Z analiz tych wynika, że zobojętnianie do wartości pH 7 pozwala na osiągnięcie najmniejszej zawartości pozostałej soli w roztworze laktamu w organicznym środku ekstrahującym.

To ma miejsce nie tylko wtedy gdy jako środek ekstrahujący stosuje się chloroform, ale również i wtedy gdy ekstrakcję laktamu z mieszaniny laktamu — kwas siarkowy przeprowadza się za pomocą innych odpowiednich środków nie mieszających się z wodą, byle tylko wymienione środki posiadały niskie napięcie powierzchniowe w stosunku do wody. Warunki te spełniają np. benzen, toluen, chlorowane węglowodory, takie jak 1,2-dwuchloroetan i 1,1,2,2-czterochloroetan.

Opisane eksperymenty odnoszą się do nieciągłego procesu przemywania fazy organicznej. W praktyce jednakże najczęściej stosuje się ciągły proces przemywania. Sposób prowadzenia ciągłego procesu przemywania jest schematycznie przedstawiony na fig. 4 i 5. Na fig. 4 M_1 i M_2 oznaczają mieszalniki S_1 i S_2 oznaczają rozdzielacze układu ciecz—ciecz. Roztwór kaprolaktamu w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą zawierający wciąż jeszcze pewną ilość wolnego kwasu siarkowego kieruje się do mieszalnika 1 przewodem 2 roztwór ten zobojętnia się wodnym roztworem amoniaku o stężeniu 25% wagowych doprowadzanym przewodem 2. Roztwór amoniaku jest rozcieńczony wodą obiegową doprowadzaną przewodem 6. Przewód 2 doprowadzający amoniak jest zaopatrzony w zawór kontrolny 13, którego pozycję można zmieniać za pomocą silnika pomocniczego 14 sterowanego za pomocą impulsów otrzymywanych z urządzenia kontrolującego 15. Urządzenie kontrolujące 15 jest regulowane przez pehametr 16 za pomocą którego mierzone jest pH roztworu znajdującego się w mieszalniku M_1 .

Roztwór zobojętniany w mieszalniku M_1 przepływa przelewem 3 do rozdzielacza S, gdzie rozdziela się na warstwę dolną stanowiącą fazę organiczną i warstwę górną stanowiącą wodny roztwór siarczanu amonu. Większa część roztworu wodnego jest odprowadzana przewodem 4, reszta jest zawracana do mieszalnika 1 przewodem 6 zaopatrzonym w pompę 5.

Fazę organiczną z rozdzielacza S_1 przeprowadza się przewodem 7 do mieszalnika 2. Następnie przewodem 8 doprowadza się wodę. Mieszanina przepływa przelewem 9 do rozdzielacza S_2 gdzie przeprowadza się ponowne rozdzielanie na fazę organiczną (warstwa dolna) i fazę wodną (warstwa górna). Fazę wodną doprowadza się do mieszalnika 1 przewodem 11 zaopatrzonym w pompę 10, a równocześnie oczyszczony roztwór laktamu odprowadza się z rozdzielacza S_2 przewodem 12.

W procesie ciągłym przewodem 1 wprowadza się 100 kg 25% wagowo roztworu laktamu w chloroformie zawierającego również 2% wagowych kwasu siarkowego, przewodem 2 około 2,8 kg wodnego roztworu amoniaku o stężeniu około 25% wagowych oraz przewodem 8 około 8,7 kg wody do przemywania otrzymując z przewodu 4 13,5 kg 20% roztworu siarczanu amonowego o wartości pH 7 i z przewodu 12 oczyszczony roztwór laktamu o zawartości siarczanu amonowego mniejszej niż 2 milirównoważniki na 1 kg laktamu. Roztwór laktamu można następnie oczyszczać na baterii jonitów (nie wykazanej na rysunku).

Według sposobu przeprowadzenia procesu przedstawionego schematycznie na fig. 4, emulsję utworzoną podczas zobojętniania w mieszalniku 1 najpierw poddaje się rozdzielaniu na fazy w rozdzielaczu S_1 , po czym oddzieloną fazę organiczną przemywa się ponownie wodą w mieszalniku M_2 przy czym tworzy się nowa emulsja, którą rozdziela się na fazy w rozdzielaczu S_2 . W praktyce oznacza to, że emulsję pierwotnie utworzoną przemywa się wodą obiegową i rozdziela za pomocą dwóch rozdzielaczy i połączonego z nimi mieszalnika. Jednakże przemywanie wodą obiegową i rozdzielanie emulsji może być przeprowadzane również w innego rodzaju urządzeniach służących do tego celu, np. w płuczkach z wypełniaczami lub bez albo w kolumnach ekstrakcyjnych RDC.

Przemywanie wodą przeprowadza się zwłaszcza w płuczkach pulsacyjnych przy szybkości pulsacji 1–3 cm/sekundę.

Jako wypełnienie płuczek stosuje się zazwyczaj wypełniacze z materiałów powszechnie do tego celu stosowanych.

Jakkolwiek materiały hydrofobowe podobne do teflonu lub węgla mogłyby wydawać się najodpowiedniejsze z powodu możliwości rozdzielenia zawiesiny, małej ilości fazy wodnej, w o wiele większej objętości fazy organicznej, to jednak okazały się również bardzo odpowiednie materiały ceramiczne, o wiele tańsze pomimo hydrofilowych właściwości tych materiałów, faza wodna pozostaje w zawiesinie.

Względnie duża różnica gęstości pomiędzy fazą organiczną ciągłą, a faza zawiesiny wodnej umożliwia podniesienie wypełniania kolumny w odniesieniu do fazy organicznej do względnie wysokiej wartości rzędu 0,5–1 cm/sekundę.

Sposób ciągły prowadzenia procesu przedstawiony jest schematycznie na fig. 5, na którym M oznacza mieszalnik, K płuczkę załadowaną wypełniaczami. Roztwór kaprolaktamu w rozpuszczalniku organicznym nie mieszącym się z wodą zawierający wciąż jeszcze wolny kwas siarkowy wprowadza się przewodem 1 do mieszalnika M ; roztwór ten zobojętnia się wodnym roztworem amoniaku o stężeniu 25% wagowych doprowadzanym przewodem 2. Roztwór amoniaku rozcieńcza się wodą obiegową doprowadzaną przewodem 6.

Przewód 2 doprowadzający roztwór amoniaku zaopatrzony jest w zawór kontrolny 13, którego pozycję można zmieniać za pomocą silnika pomocniczego 14, kierowanego za pomocą impulsów,

otrzymywanych z urządzenia kontrolującego 15. Urządzenie kontrolujące jest regulowane przez pekometr 16 za pomocą którego mierzone jest pH roztworu znajdującego się w mieszalniku M . Roztwór zobojętniony w mieszalniku M , przepływa przelewem 3 do wypełnionej płuczki K , w której przemywa się go demineralizowaną wodą obiegową doprowadzaną przewodem 8.

Oczyszczony roztwór laktamu w rozpuszczalniku organicznym odprowadza się przewodem 7 zaopatrzonym w zawór kontrolny; prawidłowe nastawienie zaworu kontrolnego za pomocą urządzenia kontrolującego poziom umożliwia dokładne rozdzielanie na fazę wodną i fazę organiczną uszczytowania kolumny K , przy czym powierzchnia graniczna pomiędzy obu fazami znajduje się tuż nad wypełniaczami kolumny K .

Woda do przemywania zawierająca substancje jonotwórcze i niewielką ilość laktamu jest odprowadzana przewodem 4.

W celu uniknięcia strat laktamu, wodę tę stosuje się w sposób ciągły do rozcieńczania mieszaniny laktamu z kwasem siarkowym którą poddaje się ekstrakcji, co oznacza, że laktam ten utrzymuje się w recyrkulacji.

Sposób ciągły prowadzenia procesu wykazuje, że w celu uzyskania roztworu laktamu o zawartości $(NH_4)_2SO_4$ mniejszej niż 0,2 milirównoważnika/kg laktamu, proces zobojętniania wolnego kwasu w roztworze laktamu stanowiącym fazę organiczną prowadzi się przy wartości pH powyżej 7, mianowicie pH 8–9 co jest przedstawione w tablicy 2.

Tablica 2

Emulsja odprowadzana przez przewód 3 pH	pH	Roztwór odprowadzany przez przewód 7 milirównoważniki $(NH_4)_2SO_4$ /kg laktamu
4.5	3.6	4.6
5.6	4.5	2.4
6.2	4.8	1.8
8.0	6.7	0.46
8.2	7.1	0.18
9.4	7.5	1.7

Powyższe wyniki pomiarów przedstawione są graficznie na fig. 6, na której zawartość $(NH_4)_2SO_4$ w oczyszczonym roztworze wyrażana w milirównoważnikach jest wykreślona jako odwrotność pH zarówno dla cieczy odprowadzanej przewodem 3 (linia a) jak i dla roztworu odprowadzanego przewodem 7 (linia b).

W celu wyjaśnienia procesu według wynalazku tablica 3 podaje ilości i skład (na 1000 kg kaprolaktamu) masy przepływającej w trakcie procesu.

Cyfry oznaczające przepływającą masę odpowiadającą numerom oznaczającym przewód, przez który ciecz przepływa.

Tablica 3

Przepływ nr	Skład w kg						Razem
	laktam	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₃	H ₂ O	CHCl ₃	
1	1013	84			68	2886	4051
2				29	87		116
3	1019		169		393	2886	4467
4	13		113		482		608
6	6		56		238		300
7	1000				68	2886	3954
8					395		395

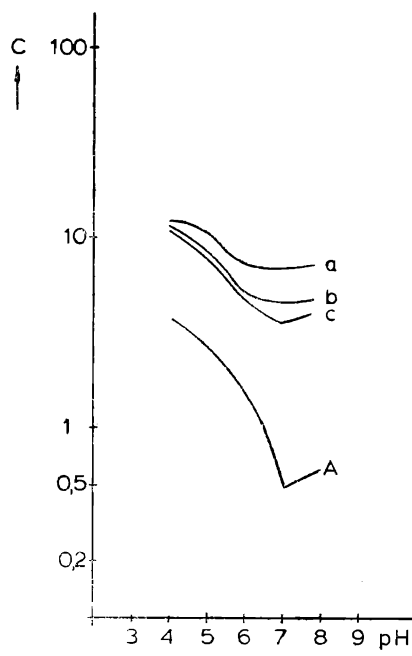
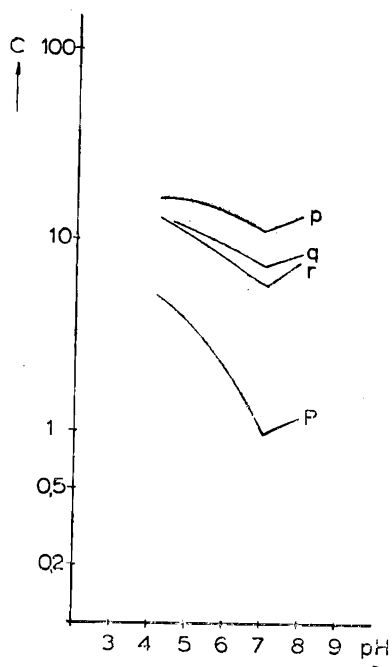
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania czystego ϵ -kapolaktamu zawierającego mniej niż 5 milirównoważników substancji jonotwórczych na kg laktamu, otrzymanego na drodze międzycząsteczkowego przegrupowania oksymu cykloheksanonu w obecności kwaśnego katalizatora i kwasu siarkowego, oleum lub trójtlenku siarki i ekstrakcji mieszaniny reakcyjnej po rozcieńczeniu wodą i dowolnie, po częściowym zobojętnieniu kwasu siarkowego, rozpuszczalnikiem organicznym nie mieszającym się z wodą a rozpuszczającym laktam, **znamienny tym**, że otrzymany roztwór laktamu w rozpuszczalniku organicznym zobojętnia się wodnym roztworem amoniaku do wartości pH co najmniej 4,5 mierzonej w temperaturze 20°C, następnie wytwarza emulsję 15—40% wagowo wodnego roztworu siar-

czanu amonu zemulgowanego w rozpuszczalniku organicznym, a wytworzoną emulsję przemywa się demineralizowaną wodą obiegową w stosunku wagowym 4—20 części, korzystnie 8—10 części emulsji na część wody, a otrzymany laktam reekstrahuje się w znany sposób z rozpuszczalnika organicznego, a następnie otrzymany wodny roztwór laktamu odparowuje się i ewentualnie uwalnia na wymiennicach jonowych od jonotwórczych związków organicznych.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że roztwór laktamu w rozpuszczalniku organicznym zobojętnia się wodnym roztworem amoniaku do wartości pH 7—9.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2 **znamienny tym**, że przemywanie wodą przeprowadza się zgodnie z zasadą obiegu w płucce pulsacyjnej wypełnionej, korzystnie ceramicznymi wypełniaczami.

Fig. 1Fig. 2

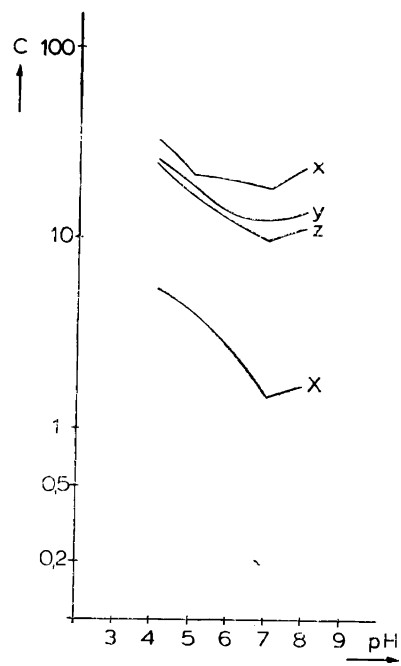


Fig 3

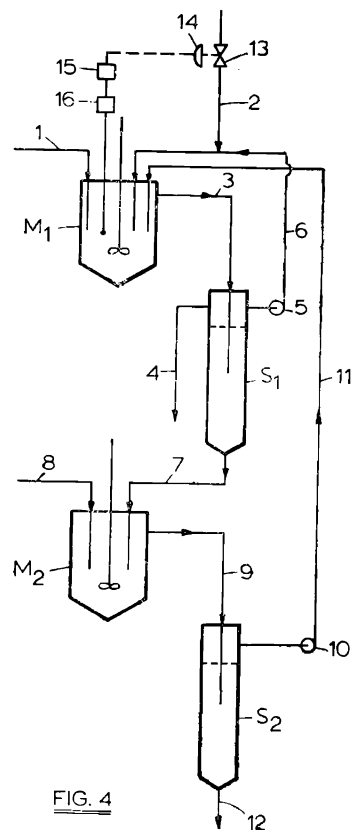


FIG. 4

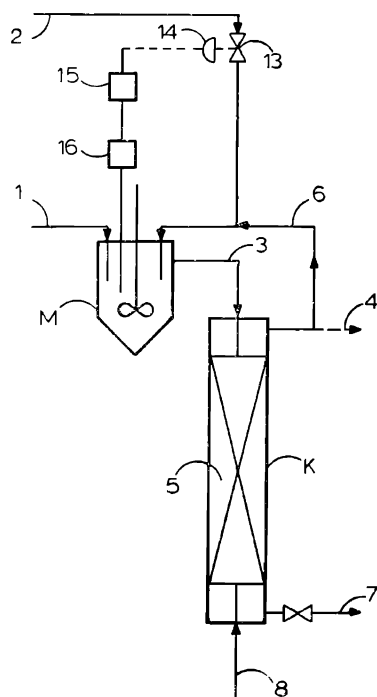


Fig. 5

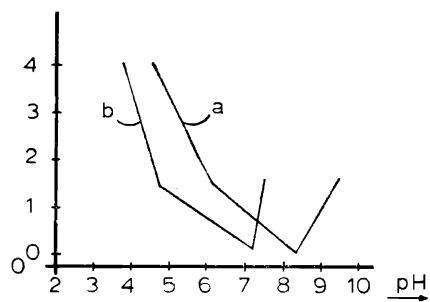


Fig. 6