

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

89152

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 21.04.73 (P. 162111)

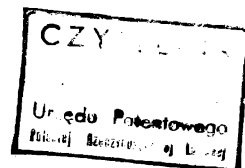
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.12.74

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1977

MKP C07d 41/06

Int. Cl.² C07D 223/02



Twórcy wynalazku: Józef Szparski, Jan Telega, Czesław Brożek,
Lidia Szparska

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

Sposób wyodrębniania E-kaprolaktamu w procesie jego produkcji

Przedmiotem wynalazku jest sposób wyodrębniania E-kaprolaktamu w procesie jego produkcji, na drodze destylacji kaprolaktamu z roztworu oraz wyodrębniania kaprolaktamu z pozostałości podestylacyjnej jak też z produktu po przegrupowaniu Beckmanna.

Stan techniki. Przy stosowaniu ogólnie znanego sposobu wyodrębniania połączonego z oczyszczaniem kaprolaktamu, otrzymywanego z produktu reakcji przegrupowania Beckmanna po jego neutralizacji, ekstrakcji powstałego oleju laktamowego i/lub krystalizacji oraz destylacji w obecności nieznacznych ilości wodorotlenków alkalicznych tworzy się pozostałość podestylacyjna, która obok niezmienionego kaprolaktamu, wodorotlenku alkalicznego i soli metali alkalicznych zawiera także znaczne ilości produktów polimeryzacji i rozkładu, jak też i innych produktów ubocznych.

Znanych jest wiele sposobów wyodrębniania kaprolaktamu na drodze destylacji i wydzielania go ze wspomnianej pozostałości podestylacyjnej. Jednym z nich jest sposób (Świadectwo Autorskie nr 213 031, ZSRR) w którym otrzymany w wyniku ekstrakcji trójchloroetylenem i reekstrakcji wodą roztwór wodny kaprolaktamu poddaje się zateżeniu, odwodnieniu i destylacji próżniowej z dodatkiem 0,5 do 3% NaOH a pozostałość podestylacyjną rozcieńcza się wodą do stężenia 70-75% laktamu i kieruje do stadium neutralizacji w głównym procesie wytwarzania kaprolaktamu, po czym wyodrębnia się kaprolaktam znanym sposobem z masy reakcyjnej, na przykład przez ekstrakcję trójchloroetylenem.

Znany jest również sposób (Świadectwo autorskie nr 247 312, ZSRR) otrzymany w wyniku ekstrakcji trójchloroetylenem i reekstrakcji wodą roztwór wodny kaprolaktamu poddaje się zateżeniu, odwodnieniu i destylacji próżniowej kaprolaktamu z dodatkiem 0,5% NaOH a kaprolaktam z pozostałości podestylacyjnej otrzymuje się w ten sposób, że pozostałość tę traktuje się kwasem siarkowym lub oleum zawierającym 1-4% SO₃ lub roztworem w kwasie siarkowym soli siarczanowej kaprolaktamu, zawierającym 20-25% kwasu siarkowego, 0-4% SO₃, przy stosunku molowym kwasu siarkowego i kaprolaktamu nie mniejszym niż 2 : 1, przy temperaturze rzędu 40-80°C i otrzymaną w ten sposób masę reakcyjną zobojętnia się i wydziela końcowy produkt znanym sposobem.

W opisie patentowym NRD nr 79 494, którego przedmiotem jest sposób wyodrębniania E-kaprolaktamu z pozostałości po destylacji kaprolaktamu podano, że kaprolaktam otrzymuje się przez frakcjonowaną destylację

surowego kaprolaktamu, otrzymanego w wyniku ekstrakcji oleju laktamowego, uzyskując frakcje wstępne, gotowy kaprolaktam oraz pozostałość podestylacyjną. Pozostałość tę łączy się z otrzymanym w wyniku rozdziału poprzez ekstrakcję oleju laktamowego słabo kwaśnym rafinatem i/lub wodnym roztworem siarczanu, chlorku sodowego lub amonowego, przy czym pH mieszaniny nastawia się na równe 2 do 10, korzystnie 4 do 6, następnie ekstrahuje się rozpuszczalnikiem kaprolaktamu nie mieszającym się z wodą, a otrzymany ekstrakt poddaje się frakcjonowanej destylacji.

Trudności związane z technologią według dwóch pierwszych sposobów polegają na wytrącaniu się zawieszin oraz przedostawaniu się produktów rozkładu do warstwy kaprolaktamowej, co utrudnia oczyszczanie kaprolaktamu. Sposób drugi stwarza jeszcze dodatkowe trudności ze względu na konieczność stosowania bardziej wytrzymałych materiałów aparaturowych. Trzeci sposób według przytoczonego wyżej stanu techniki ma na celu głównie odzyskanie kaprolaktamu z pozostałości podestylacyjnych przez zastosowanie przerobu tych pozostałości wraz z rafinatem poekstrakcyjnym oleju laktamowego, co nie ma bezpośredniego wpływu na jakość końcowego produktu kaprolaktamu. Ponadto sposób ten wymaga zastosowania dodatkowych urządzeń.

W omawianych sposobach proces destylacji potraktowany jest niezależnie od dalszego procesu wyodrębniania kaprolaktamu, przy czym naturalna tendencja intensyfikowania procesu destylacji prowadzi w tym wypadku do obniżenia czystości kaprolaktamu jak też powstawania nadmiernych ilości produktów polimeryzacji rozkładu oraz innych produktów ubocznych pochodnych kaprolaktamu.

Istota wynalazku. Celem wynalazku jest otrzymanie kaprolaktamu wysokiej czystości z jednoczesnym zapewnieniem zwiększonej wydajności, uproszczenia technologii wytwarzania i zmniejszenia ilości powstających ścieków poprzez zastosowanie właściwego reżimu destylacji oraz sposobu przerobu pozostałości podestylacyjnej i produktu reakcji przegrupowania Beckmanna.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że zamierzony cel zostaje osiągnięty, gdy destylację kaprolaktamu z rozpuszczalnika prowadzi się w sposób zachowawczy, dopuszczający występowanie w pogonach, czyli w pozostałości podestylacyjnej zawartości substancji nielotnych i wyżej wrzących od kaprolaktamu, wynoszącej 4%, korzystnie 1,5 do 2,5% i gdy pozostałość tę miesza się z produktem reakcji przegrupowania Beckmanna oksymu cykloheksanonu w stosunku zapewniającym kwasowość mieszaniny, powyżej 30%, korzystnie powyżej 45% i jednocześnie ogrzewa mieszaninę do temperatury powyżej 100°C, korzystnie do 125°C i utrzymuje temperaturę powyżej 85°C do czasu neutralizacji mieszaniny a następnie postępując w znany sposób po zneutralizowaniu wodą amoniakalną, rozdzieleniu warstwy organicznej i warstwy nieorganicznej przeprowadza się ostateczne wydzielenie i oczyszczenie kaprolaktamu.

Zalety wynalazku. Zaletą wynalazku jest uzyskiwanie kaprolaktamu wysokiej czystości, jednocześnie ze zwiększoną wydajnością i w uproszczony sposób nie wymagający stosowania dodatkowej aparatury. Prowadzenie destylacji w sposób zachowawczy z pozostawieniem w pogonach stosunkowo małej ilości substancji nielotnych i wyżej wrzących od kaprolaktamu powoduje w efekcie zwiększenie czystości oddestylowanego kaprolaktamu. Jednocześnie zwiększa się wydajność kaprolaktamu dzięki zmniejszeniu tworzących się w czasie destylacji produktów polimeryzacji i rozkładu, natomiast pozostały w pogonach kaprolaktam zostaje skutecznie wyodrębniony.

P r z y k ł a d. Pogony z destylacji i rektyfikacji kaprolaktamu dozowano w sposób ciągły i zapewniający możliwie dokładne wymieszanie, do mieszalnika z cyrkulacją obiegową produktu przez wymiennik ciepła zapewniający temperaturę po wymienniku 100-125°C. Do mieszalnika dozowano także jednocześnie produkt po przegrupowaniu Beckmanna oksymu cykloheksanonu, w ilości potrzebnej do otrzymania około 3 t/godz. kaprolaktamu. Otrzymano w ten sposób produkt o kwasowości powyżej 45% (kwasowość produktu oznacza się przez miareczkowanie ługiem sodowym próbki produktu rozpuszczonego w wodzie i przez wyliczenie % zawartości w przeliczeniu na kwas siarkowy) i w temperaturze 112°C podawano go do instalacji neutralizacji, gdzie był neutralizowany wodą amoniakalną. Po neutralizacji oraz po rozdzieleniu warstw otrzymano tak zwany olej laktamowy w postaci górnej warstwy organicznej oraz roztwór siarczanu amonu jako tak zwane ługi siarczanowe. Olej laktamowy oraz ługi siarczanowe poddawano ekstrakcji za pomocą trójchloroetyleny. Oba ekstrakty poddano reekstrakcji wodą. Otrzymany roztwór zatężono na kilkustopniowym aparacie wyparnym z refluksiem otrzymując roztwór o zawartości 90% kaprolaktamu. 3 900 kg/godzinę 90% roztworu kaprolaktamu podawano na układ destylacji kaprolaktamu, składający się ze stopnia odwodnienia, destylacji wstępnej, rektyfikacji produktów lekkich i destylacji drugiej kaprolaktamu. Przed wlotem roztworu do układu destylacyjnego dodawano około 0,2% NaOH w postaci 30% roztworu. Przedgony o małej zawartości kaprolaktamu kierowano do neutralizacji produktu przegrupowania oksymu, natomiast przedgony o dużej zawartości kaprolaktamu kierowano do ekstrakcji oleju laktamowego.

Destylację i rektyfikację kaprolaktamu prowadzono przy ciśnieniu 2-5 mm Hg odbierając gotowy produkt w takiej ilości, że stężenie w pogonach substancji nielotnych i wyżej wrzących od kaprolaktamu wynosiło 2,16%. Otrzymano gotowy produkt o jakości charakteryzującej się następującymi danymi:

liczba nadmanganowa	— 9800 sek
barwa 50% roztworu kaprolaktamu	— 2-4 wg APFA
punkt krzepnięcia	— 68,9°C

przy czym wydajność w przeliczeniu na wyjściowy kaprolaktam wyniosła 98%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wyodrębniania E-kaprolaktamu w procesie jego produkcji na drodze destylacji kaprolaktamu z roztworu oraz wyodrębniania kaprolaktamu z pozostałości podestylacyjnej jak też z produktu po przegrupowaniu Beckmanna oksymu cykloheksanonu, z n a m i e n n y t y m, że destylację prowadzi się z pozostawieniem w pogonach maksimum 4%, korzystnie 1,5 do 2,5% wagowych związków nielotnych i wyżej wrzących od kaprolaktamu, które to pogony miesza się z produktem przegrupowania Beckmanna oksymu cykloheksanonu w stosunku zapewniającym kwasowość mieszaniny powyżej 30%, korzystnie powyżej 45% z jednoczesnym ogrzaniem mieszaniny do temperatury powyżej 100°C, korzystnie do 125°C, po czym do czasu neutralizacji tej mieszaniny utrzymuje się temperaturę powyżej 85°C a następnie postępując w znany sposób neutralizuje się mieszaninę wodą amoniakalną, rozdziela warstwę organiczną od nieorganicznej i przeprowadza wydzielanie i oczyszczanie kaprolaktamu.