

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

67725

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12p,5

Zgłoszono: 06.I.1969 (P 131 081)

Pierwszeństwo:

MKP C07d 41/06

Opublikowano: 16.VII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Jerzy Gawłowski, Józef Szparsi, Andrzej Tarnowski

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

Sposób oczyszczania wodnych roztworów ϵ -kaprolaktamu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania kaprolaktamu w postaci jego wodnych roztworów.

Szybkiemu rozwojowi produkcji kaprolaktamu towarzyszy wzrost wymagań odnośnie czystości tego monomeru. Wymagania te dyktują przede wszystkim produkcji włókien poliamidowych, gdyż jak powszechnie wiadomo, nawet śladowe ilości zanieczyszczeń w kaprolaktamie technicznym wpływają niekorzystnie na proces polimeryzacji oraz na jakość uzyskanego polimeru i wykonanych z niego wyrobów gotowych.

Otrzymany przez Beckmannowskie przegrupowanie oksymu cykloheksanonu i neutralizację mieszaniny reakcyjnej amoniakiem kaprolaktam, w postaci wodnego roztworu, jest najczęściej wyodrębniany oraz oczyszczany na drodze ekstrakcji i destylacji pod obniżonym ciśnieniem. Destylacja prowadzona jest zwykle z dodatkiem różnych substancji chemicznych, najczęściej związków o charakterze alkalicznym, których zadaniem jest zwiększenie efektywności oddzielania zanieczyszczeń. Okazuje się jednak, że zabiegi te (przy czym destylacja stosowana nawet dwukrotnie) nie uwalniają produktu końcowego od zanieczyszczeń w zadowalającym stopniu.

Wiadomo, że do głównych zanieczyszczeń kaprolaktamu, pogarszających jakość otrzymywanego z niego polimeru, należą przede wszystkim zasady organiczne, wysokowrzące związki oleiste będące organicznymi połączeniami zawierającymi tlen i (lub) siarkę, a także śladowe ilości ketonów alicyklicznych oraz pochodne kwasu adypinowego i ϵ -aminokapronowego.

Związki te w większości mają temperatury wrzenia

2

zbliżone do temperatury wrzenia kaprolaktamu, wskutek czego podczas destylacji przechodzą zwykle do produktu końcowego. Ich zawartość w kaprolaktamie określa się przede wszystkim przez oznaczanie tak zwanej liczby nadmanganowej (wyrażonej czasem, w sekundach, jaki 5 potrzebny jest do wyrównania się zabarwienia roztworu kaprolaktamu zadanego 1 ml 0,01 n roztworu KMnO_4 z zabarwieniem roztworu wzorcowego).

W znanych rozwiązaniach tego problemu proponuje się 10 oczyszczanie kaprolaktamu w zasadzie na drodze chemicznej. Jest to przede wszystkim usuwanie zanieczyszczeń za pomocą wymiennicy jonowych, przy czym zanieczyszczenia usuwa się bądź bez uprzedniej zmiany ich charakteru chemicznego, bądź też po tej zmianie 15 zrealizowanej przez utlenienie, redukcję lub katalityczne uwodornienie. Sama destrukcja zanieczyszczeń, na przykład przez utlenienie nie daje ich usunięcia, lecz powoduje przejście zanieczyszczeń w substancje łatwiej usuwalne.

W dotychczas opisanych sposobach oczyszczania kaprolaktamu zabieg utleniania, na przykład za pomocą 20 nadmanganianu potasu, łączy się z usuwaniem zanieczyszczeń z utlenionej mieszaniny reakcyjnej na jonitach. W opisach tych zwykle przemilcza się fakt, że w rezultacie konieczności częstej regeneracji jonitów otrzymuje się 25 duży i trudny do zagospodarowania ładunek ścieków, zawierających substancje kwaśne, alkaliczne i sole nieorganiczne w znacznych stężeniach.

Sposób według wynalazku polega na kompleksowym 30 połączeniu etapu chemicznej destrukcji zanieczyszczeń

działaniem utleniacza z etapem fizycznego usuwania powstałych produktów destrukcji przez ich wyosobnienie na środkach sorpcyjnych, dzięki czemu zapewnia się najbardziej efektywne oczyszczanie kaprolaktamu.

Zgodnie z wynalazkiem wodny roztwór kaprolaktamu, zawierający wymienione zanieczyszczenia, zostaje poddany działaniu utleniacza, korzystnie nadmanganianu potasowego, w środowisku słabo kwaśnym, obojętnym lub słabo alkalicznym, w temperaturze poniżej 70°C, najlepiej przez wkraplanie roztworu utleniacza do roztworu kaprolaktamu.

Z mieszaniny reakcyjnej oddziela się ewentualne stałe produkty reakcji utleniania, przy ewentualnym zalkalizowaniu środowiska, mechanicznie, na przykład przez filtrację lub dekantację oraz stosuje się sorpcję na środkach sorpcyjnych najlepiej na węglu aktywnym. Sorpcję przeprowadza się bądź na nieruchomym złożu sorbenta po mechanicznym oddzieleniu ewentualnych stałych produktów utleniania, bądź też dodaje się środek sorpcyjny do utlenionej mieszaniny reakcyjnej i po zakończeniu sorpcji wydziela się z niej mechanicznie substancje stałe.

Sposób według wynalazku można prowadzić, stosując podwyższenie zasadowości mieszaniny reakcyjnej, przez dodanie mocnej zasady do wartości pH 5-13 lub słabej zasady do wartości pH powyżej 7, przed oddzieleniem ewentualnych stałych produktów utlenienia i (lub) oczyszczeniem środkami sorpcyjnymi. Modyfikacja ta ułatwia w znacznej mierze usuwanie produktów utlenienia z utlenionej mieszaniny reakcyjnej. W końcu kaprolaktam zostaje wydzielony z utlenionego i oczyszczonego roztworu przez zateżenie i destylację pod obniżonym ciśnieniem z dodatkiem substancji alkalicznych, takich jak wodorotlenek sodu, lub wyodrębniony w inny znany sposób.

Przez zastosowanie utleniania roztworu kaprolaktamu i sorpcji zanieczyszczeń na sorbentach według wynalazku osiąga się znacznie wyższy stopień oczyszczenia kaprolaktamu, niż przez zastosowanie tylko jednej z tych operacji lub ich obu, lecz w odwrotnej kolejności. Zaletą sposobu według wynalazku jest brak ścieków z procesu oczyszczania.

Przykład I. Do 1200 g 82,5%-owego wodnego roztworu kaprolaktamu o barwie brązowo czerwonej, pH 5,5 i liczbie nadmanganowej 20 sek. o temperaturze 40±2°C wkroplono w ciągu 30 minut 24 ml wodnego roztworu nadmanganianu potasowego o stężeniu KMnO₄ 41,8 g/l. Mieszaninę reakcyjną mieszano dodatkowo przez 45 minut przy tej samej temperaturze, a następnie wydzielony w czasie reakcji osad oddzielono przez filtrację. Do 250 g utlenionej mieszaniny reakcyjnej o temperaturze 40±2°C dodano 4 g węgla aktywnego granulowanego i mieszanie kontynuowano przy tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Następnie substancje stałe oddzielono przez dekantację otrzymując oczyszczony roztwór kaprolaktamu o barwie słomkowo żółtej i liczbie nadmanganowej 1100 sek.

Po destylacji tego roztworu z dodatkiem około 0,5% NaOH w stosunku do obecnego w nim kaprolaktamu otrzymano produkt końcowy o liczbie manganowej 14500 sek. W próbach porównawczych kaprolaktam destylowany z roztworu niepoddanego utlenianiu i sorpcji na

węgla aktywnym posiadał liczbę nadmanganową 600 sek. natomiast dla kaprolaktamu otrzymanego z roztworu poddanego utlenianiu jak powyżej, lecz bez sorpcji, produktów destrukcji na węglu aktywnym wskaźnik ten wynosił 9500 sek.

Przykład II. Do 500 g 82,5%-owego wodnego roztworu kaprolaktamu, pH 4,9 i o liczbie nadmanganowej zero, o temperaturze 40±2°C, wkroplono w ciągu 30 minut 10 ml wodnego roztworu nadmanganianu potasowego o stężeniu KMnO₄ 41,8 g/l. Mieszaninę reakcyjną mieszano dodatkowo przez 30 minut przy tej samej temperaturze, poczem oznaczono dla niej pH 6,2. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano roztwór zawierający 0,4 g wodorotlenku sodowego i mieszanie kontynuowano przez dalsze 15 minut w tej samej temperaturze.

Po zakończeniu utleniania do mieszaniny dodano 8 g węgla aktywnego granulowanego i mieszanie kontynuowano w tej samej temperaturze w ciągu 1 godziny. Substancje stałe oddzielono przez dekantację i otrzymany roztwór przedestylowano z dodatkiem 0,4% NaOH w stosunku do zawartego w nim kaprolaktamu. Liczba nadmanganowa uzyskanego produktu wynosiła 7500 sekund. W innej próbie, w której do 500 g roztworu kaprolaktamu dodano najpierw 0,4 g wodorotlenku sodowego, a następnie poddano go jak powyżej reakcji z roztworem nadmanganianu potasowego, oczyszczaniu na węglu aktywnym i destylacji z dodatkiem 0,4% NaOH, otrzymany kaprolaktam miał liczbę nadmanganową 940 sekund.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania wodnych roztworów ε-kaprolaktamu na drodze utlenienia zanieczyszczeń roztworu i następnie usuwanie zanieczyszczeń, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu kaprolaktamu o stężeniu 20—95%, przy wartości pH=4—9, w temperaturze poniżej 70°C dodaje się roztwór utleniacza, korzystnie nadmanganianu potasowego o stężeniu 1—12%, w ilości 0,3—6 g KMnO₄ na 1 kg kaprolaktamu, w czasie nie dłuższym niż 3,5 godziny, po czym powstałe produkty utleniania oddziela się z mieszaniny reakcyjnej mechanicznie i przez sorpcję na środkach sorpcyjnych, najlepiej na węglu aktywnym, a następnie przeprowadza się destylację kaprolaktamu lub wyodrębnia go z roztworu w inny znany sposób.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do utlenionej mieszaniny reakcyjnej dodaje się środka sorpcyjnego i po zakończeniu sorpcji z mieszaniny reakcyjnej wydziela się substancje stałe.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z utlenionej mieszaniny reakcyjnej wydziela się ewentualne substancje stałe, a pozostałe zanieczyszczenia usuwa się przez sorpcję na nieruchomym złożu środka sorpcyjnego.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że utleniony roztwór wodny kaprolaktamu alkalizuje się za pomocą mocnej zasady do wartości pH=5—13 lub słabej zasady do wartości pH powyżej 7 przed mechanicznym oddzieleniem produktów utleniania i (lub) oczyszczeniem środkami sorpcyjnymi.