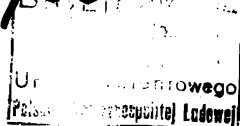


Opis wydano drukiem dnia 18 grudnia 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47773

 Kl. 12 q, 6/01
 Kl. internat. C 07 c

Zakłady Azotowe
im. Feliksa Dzierżyńskiego*)

Tarnów, Polska

Sposób otrzymywania ϵ - kaprolaktamu z pozostałości podestylacyjnych

Patent trwa od dnia 22 marca 1962 r.

Jak wiadomo kaprolaktam otrzymuje się z fenolu, benzenu lub tolnenu, przy czym produktem przejściowym jest oksym cykloheksanonu, który przez przegrupowanie Beckmann'a przy użyciu oleum przeprowadza się w ester kaprolaktamu a następnie przez zobojętnienie wodą amoniakalną w kaprolaktam. Tak otrzymany kaprolaktam oczyszcza się na drodze dwukrotnej destylacji. Do pierwszej destylacji stosuje się surowy olej laktamowy otrzymany w procesie zobojętnienia estru kaprolaktamu zawierający 30—35% wody, 67—70% kaprolaktamu i 1% siarczanu amonowego. Destylację prowadzi się periodycznie pod próżnią z dodatkiem ługu sodowego w ilości około 1,2%, odbierając kolejno wodę, przedgon i kaprolaktam. Odbiór kaprolaktamu prowadzi się w praktyce do za-

niku destylacji. W kotle destylacyjnym pozostaje wtedy gęsta masa w ilości 5 — 6% załadunku, zawierająca 25 — 45% kaprolaktamu, 20 — 25 % soli sodowej kwasu ϵ -aminokapronowego, 25 — 30 % siarczanu sodowego, 2 — 3% wodorotlenku sodowego i około 20% zanieczyszczeń organicznych. Pozostałość ta jest rozpuszczalna w wodzie i usuwa się ją z kotłów przez wypłukiwanie gorącą wodą, którą najczęściej kierowano do ścieków. Kaprolaktam uzyskany z destylacji oleju laktamowego nie ma jeszcze należytego stopnia czystości i dlatego poddaje się go ponownej destylacji próżniowej w sposób periodyczny lub ciągły z dodatkiem ługu sodowego i ewentualnie nadmanganianu potasowego. Pozostałość po drugiej destylacji stanowi około 3% załadunku i zawiera 25 — 45% kaprolaktamu, 50—70% soli sodowej kwasu ϵ -aminokapronowego oraz 5 — 10% takich substancji jak NaOH, MnO_2 i zanieczyszczeń organicznych. Jeżeli za-

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są Zdzisław Wilk, Stanisław Maciejczyk i Zofia Markielowska.

miast bezpośredniej destylacji surowego oleju laktamowego stosuje się najpierw ekstrakcję kaprolaktamu tróchloroetylenem, a następnie reekstrakcję wodą i dopiero destylację zateżonego wodnego roztworu, to pozostałość takiej destylacji stanowi około 3% załadunku i ma skład odpowiadający pozostałości po drugiej destylacji.

Pozostałość po drugiej destylacji ze względu na dużą zawartość soli sodowej kwasu ϵ -aminokapronowego może być wykorzystana do otrzymywania kwasu ϵ -aminokapronowego sposobem znanym z opisu patentowego Nr 40564. Sposób ten jest jednak uciążliwy i wymaga znacznej ilości aparatury oraz dodatkowych surowców. Ze względu na to, do przerobu na kwas ϵ -aminokapronowy kieruje się przeważnie tylko część pozostałości, a resztę odrzuca jako odpady produkcyjne. Całkowite oddestylowanie kaprolaktamu jest niemożliwe ze względu na obecność takich substancji jak siarczan sodowy, wodorotlenek sodowy, sól sodowa kwasu ϵ -aminokapronowego, dwutlenek manganu, powstający w wypadku stosowania dodatku nadmanganianu potasu do drugiej destylacji, które w miarę przebiegu destylacji wydzielają się w postaci osadów, powodując stopniowo gęstnienie pozostałości a w końcu całkowicie uniemożliwiają dalszą destylację. Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie dodatkowych ilości kaprolaktamu traconego dotychczas w pozostałościach podestylacyjnych i zmniejsza zanieczyszczenia ścieków zakładowych. Według wynalazku z pozostałości podestylacyjnych usuwa się substancje utrudniające dalszą destylację kaprolaktamu przez ekstrakcję przy pH około 5 około 50%-owego wodnego roztworu pozostałości roztworem siarczanu amonowego, otrzymanego jako produkt odpadkowy w procesie zobojętnienia estru kaprolaktamu amoniakiem. Roztwór siarczanu amonowego zawiera w przybliżeniu 39—41% siarczanu amonowego, 58—60% wody, 1—1,5% ϵ -kaprolaktamu, 0,2—0,3% kwasu siarkowego.

Stosowany roztwór siarczanu amonowego jest nasycony kaprolaktamem i dlatego nie rozpuszcza w sobie dalszych ilości kaprolaktamu z ekstrahowanego roztworu wodnego pozostałości. Do roztworu siarczanu amonowego przechodzą: siarczan sodowy, wodorotlenek sodowy oraz znaczna część soli sodowej kwasu ϵ -aminokapronowego i wody. Mieszanina po ekstrakcji

rozdziela się na dwie warstwy, przy czym górna stanowi oczyszczony roztwór pozostałości i zawiera 30—40% kaprolaktamu, 5—10% soli sodowej kwasu ϵ -aminokapronowego, 1% siarczanu amonowego, 15—20% zanieczyszczeń organicznych, 30—35% wody.

Roztwór ten poddaje się destylacji periodycznej z dodatkiem 2% ługu sodowego w analogiczny sposób jak surowy olej laktamowy. Z destylacji uzyskuje się 80—90% kaprolaktamu zawartego w pozostałości. Oczyszczony roztwór pozostałości można również włączyć do surowego oleju laktamowego i przerabiać wspólnie uzyskując kaprolaktam na drodze bezpośredniej destylacji próżniowej lub uprzedniej ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi i reekstrakcji wodą.

Warstwę dolną zawierającą 38—40% siarczanu amonowego, 58—60% wody, 1—1,5% kaprolaktamu, 0,3—0,5% siarczanu sodowego, 0,3—0,5% soli sodowej kwasu ϵ -aminokapronowego kieruje się do przerobu na nawóz sztuczny.

Schemat instalacji przedstawiony jest na załączonym rysunku na którym oznaczono: 1—zbiornik roztworu wodnego pozostałości podestylacyjnych, 2—pompa, 3—zbiornik naporowy, 4—mieszalnik roztworu pozostałości z roztworem siarczanu amonowego, 5—rozdzielacz, 6—zbiornik, 7—przelew, 8—doprowadzenie roztworu siarczanu.

Sposób według wynalazku wyjaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Z periodycznej destylacji surowego oleju laktamowego uzyskuje się pozostałość o składzie: kaprolaktam 30%, siarczan sodu 30%, sól sodowa kwasu ϵ -aminokapronowego 20%, wodorotlenek sodu 3%, zanieczyszczenia organiczne 17%. Do 1000 kg tej pozostałości wprowadza się 1000 litrów wody, a otrzymany wodny roztwór pozostałości spuszcza się do zbiornika magazynowego 1 a stąd pompą 2 podaje do zbiornika naporowego 3. Przez mieszalnik 4 przepuszcza się roztwór siarczanu amonowego po zobojętnieniu estru kaprolaktamu w ilości 2.000 kg/godz. Roztwór pozostałości wprowadza się w sposób ciągły do mieszalnika 4 w ilości 180 kg/godz. Kontroluje się pH mieszaniny odpływającej ponieważ parametr ten ma wpływ na właściwy rozdział mieszaniny. Wartość pH powinna wynosić około 5 i według niej reguluje się dopływ roztworu pozostałości. Jeżeli pH podwyższa się, należy zmniejszyć prze-

plyw roztworu pozostałości i odwrotnie. Mieszanka odpływa z mieszalnika do rozdzielacza 5. Dolną warstwę siarczanową odprowadza się do przerobu na siarczan amonowy, a warstwę górną kieruje się do zbiornika oczyszczonej pozostałości 6. Oczyszczoną pozostałość ładuje się do kotła i przeprowadza destylację z dodatkiem 2% ługu sodowego a następnie powtórna destylację celem uzyskania czystego kaprolaktamu. Przy podanym składzie pozostałości otrzymuje się około 270 kg pełnowartościowego kaprolaktamu.

Przykład II. Z drugiej destylacji kaprolaktamu prowadzonej w sposób ciągły uzyskuje się pozostałość o składzie: kaprolaktam 35%, sól sodowa kwasu ϵ -aminokapronowego 55%, wodorotlenek sodowy 0,5%, zanieczyszczenia organiczne 9,5%. 1000 kg tej pozostałości rozpuszcza się w 1000 kg wody i przerabia tak samo jak podano w przykładzie I z tą różnicą, że przy przepływie roztworu siarczanu amonu w ilości 2200 kg/godz. przepływ roztworu pozostałości może być większy i wynosić około 500 kg/godz.. Z destylacji otrzymanego roztworu oczyszczonej pozostałości uzyskuje się około 300 kg kaprolaktamu.

Przykład III. Z drugiej destylacji kaprolaktamu prowadzonej sposobem periodycznym z dodatkiem nadmanganianu potasowego uzyskuje się pozostałość o składzie: kaprolaktam 40%, sól sodowa kwasu ϵ -aminokapronowego 50%, wodorotlenek sodowy 1,8%, dwutlenek manganu 5,5%, zanieczyszczenia organiczne 2,7%. Do 1000 kg pozostałości dodaje się 1000 litrów wody i przerabia tak samo jak podano w przykładzie I. Dwutlenek manganu nie rozpuszcza

się ani w warstwie siarczanowej ani kaprolaktamowej tylko zbiera się w postaci zawiesiny w rozdzielaczu 5 na granicy podziału warstw. Stąd wynika konieczność okresowego mycia rozdzielacza lub też filtrowanie warstwy oczyszczonej pozostałości. Po przedestylowaniu uzyskanego roztworu oczyszczonej pozostałości uzyskuje się około 320 kg kaprolaktamu.

W podanych wyżej przykładach przyjęto, że przepływ roztworu pozostałości stanowi 8 — 22% przepływu roztworu siarczanu amonowego. W praktyce ilość 50% roztworu wodnego pozostałości stanowi około 5 — 7% wyprodukowanego roztworu siarczanu, a zatem do przerobu pozostałości podestylacyjnej może być użyta tylko część będącego do dyspozycji roztworu siarczanu amonowego otrzymanego przy zobojętnieniu estru koprolaktamu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania ϵ -kaprolaktamu z pozostałości podestylacyjnych, znamieny tym, że około 50%-owy wodny roztwór pozostałości podestylacyjnej poddaje się ekstrakcji przy pH około 5, około 40%-owym roztworem siarczanu amonowego uzyskiwanego w procesie zobojętniania estru ϵ -kaprolaktamu amoniakiem przy czym górną warstwę uzyskaną z rozdziału mieszanki po ekstrakcji poddaje się destylacji próżniowej w znany sposób w celu wydzielienia kaprolaktamu.

Zakłady Azotowe
im. Feliksa Dzierżyńskiego

Zastępca: dr Adam Ponikło
rzecznik patentowy

