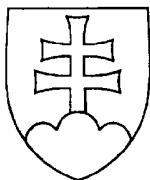


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 227

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C07D 201/08

- (21) Číslo prihlášky: **636-97**
(22) Dátum podania prihlášky: **29. 11. 1995**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **3. 11. 2004**
Vestník ÚPV SR č.: **11/2004**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **P 44 43 125.2**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **3. 12. 1994**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **5. 11. 1997**
Vestník ÚPV SR č.: **11/1997**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **21. 10. 2004**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/EP95/04680**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO96/17826**

(73) Majiteľ: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;**

(72) Pôvodca: **Fuchs Eberhard, Frankenthal, DE;**
Achhammer Günther, Mannheim, DE;

(74) Zástupca: **Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby kaprolaktámu**

(57) Anotácia:

Je opísaný spôsob výroby kaprolaktámu zahrievaním roztoku nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov a vody za zvýšeného tlaku, pri ktorom sa (a) nitril kyseliny 6-aminokaprónovej alebo zmes, ktorá obsahuje v podstate nitril kyseliny 6-aminokaprónovej, ako aj vodu a alkohol s nízkou alebo vysokou teplotou varu v prítomnosti heterogénneho katalyzátora zahrieva v reaktore A za získania zmesi I, potom (b) sa zmes I destiluje za získania prednej frakcie, kaprolaktámu a ťažkej frakcie, pričom sa, ak zmes I obsahuje amoniak, tento pred destiláciou odstráni a potom (c1) sa predná frakcia zavádza do reaktora A stupňa (a), pričom sa predná frakcia, ak je to žiaduce, zmieša so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou, a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej pred zavádzaním do reaktora A, alebo (c2) sa predná frakcia, ak je to žiaduce, zavádza s ťažkou frakciou zo stupňa (b) do reaktora B, pričom sa predná frakcia, ak je to žiaduce, pred zavádzaním do reaktora B zmieša so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou, a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej a potom sa analogicky ako v stupni (b) získa destiláciou kaprolaktám a/alebo (d1) sa ťažká frakcia zo stupňa (b) zavádza do reaktora A stupňa (a), alebo (d2) sa ťažká frakcia zmieša prípadne s vodou a prípadne s alkoholom s nízkou alebo vysokou teplotou varu a potom sa analogicky ako v stupni (a) zahrieva v ďalšom reaktore C za získania reakčného výstupu sa získava kaprolaktám destiláciou alebo (d3) sa ťažká frakcia zmieša s vodou a bez prídavku katalyzátora zahrieva v reaktore D za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou alebo (d4) sa s vodou a zásadou zmiešaná ťažká frakcia zahrieva v reaktore E

za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou.

SK 284227 B6

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka spôsobu výroby kaprolaktámu zahrievaním nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej v prítomnosti heterogénneho katalyzátora a vody za zvýšeného tlaku.

Doterajší stav techniky

Z mnohých patentov a literatúry je známa výroba nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej jednostrannou hydrogenáciou adiponitrilu. Použitie Raney-niklu je opísané napríklad v DE 836938, DE 848654 (obidva BASF) a US 5151543 (DuPont). Kinetické výskumy sa nachádzajú v práci C. Mathieua a kol., Chem. Eng. Sci., 47 (1992) 2289-2294.

V US 4628085 (Allied) sa opisuje reakcia nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej s vodou v plynnej fáze na špeciálnom kyslom silikagéli (Porasil^R A) pri 300 °C. Zriedením 1,9 % substrátu s vodou (14 %), amoniakom (6,3 %) a vodíkom/dusíkom sa môže získať kaprolaktám pri kvantitatívnom výťažku za selektivity viac ako 95 %, ale už počas 150 h dochádza k dezaktivácii a tým k výraznému poklesu premeny a selektivity vždy o najmenej 5 %.

Podobný spôsob v plynnej fáze je opísaný v US 4625023 (Allied). Tu sa zavádza vysoko zriedený plyný prúd nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej, adipodinitrilu, amoniaku, vody a nosného plynu cez silikagélové a meď/chróm/bárium-oxid titaničitý katalyzátorové lôžka. Selektivita kaprolaktámu je 91 % pri 85 % premene. Problém dezaktivácie katalyzátora sa diskutuje a uvádzajú sa opatrenia pre to, aby sa jej zabránilo. Údaje o výsledku však nie sú uvedené.

Tieto spôsoby majú tú nevýhodu, že sa použitý heterogénny katalyzátor rýchlo dezaktivuje. Tento problém nie je riešený.

V US 2245129 (DuPont) je opísaná výroba lineárneho polyamidu zahrievaním 50 % vodného roztoku nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej na 200 °C počas 20 hodín. Tvorba kaprolaktámu tu nie je uvedená.

Oproti tomu je v US 2301964 opísaná nekatalyzovaná premena nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej (ako vodného roztoku) na kaprolaktám pri 285 °C. Výťažok sa výrazne pohybuje pod 80 % a získa sa bližšie neopísaný zvyšok.

FR-A 2029540 opisuje spôsob cyklizácie 6-aminokapronitrilu na kaprolaktám pomocou katalyzátora, pri ktorom sa používajú ako katalyzátory kovové Zn alebo Cu-prášky, alebo oxidy, hydroxidy, halogenidy, kyanidy rubidia, olova, ortuti alebo prvkov s poradovým číslom 21 až 30 alebo 39 až 48. Opísané katalyzátory sa používajú v diskontinuálne prevádzkovaných miešaných autoklávoch ako suspenzné katalyzátory. Kaprolaktám sa pritom získa vo výťažku až 83 %. Úplné oddelenie katalyzátorov od hodnotného produktu však predstavuje problém, pretože kaprolaktám sa môže viazať s rozpustnými zložkami použitých kovových zlúčenín alebo môžu mechanickým miešaním vznikať jemné častice.

Je známa cyklizácia kyseliny 6-aminokaprónovej rozpustenej vo vode (US 3485821) pri teplotách 150 až 350 °C na kaprolaktám.

Z DE-C 952442 je známy spôsob, pri ktorom sa hydrogenačnou amináciou esterov kyseliny 5-formylvalérovej získa v dvoch stupňoch kaprolaktám podľa esterov kyseliny aminokaprónovej.

V US 3988319 (porovnaj tiež DE 2535689) je opísaný spôsob cyklizácie kyseliny 6-aminokaprónovej v metanole alebo etanole ako rozpúšťadle. Na potlačenie vedľajších reakcií kyseliny 6-aminokaprónovej sa však musí aminoky-

selina pomaly zavádzať do roztoku, aby sa nezhromažďovala ako tuhá látka. Preto sú nutné teploty aspoň 170 °C. Ďalej nesmie obsah vody v roztoku presiahnuť 40 %, pretože inak sa tvoria polyméry s otvoreným reťazcom. Uvoľňovaná reakčná voda sa musí oddeľovať pri opätovnom použití alkoholu.

Tí istí autori, ktorým bol udelený US 3988319 však uvádzajú v Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (1978) 9-16, že cyklizácia kyseliny 6-aminokaprónovej vo vode na kaprolaktám vedie k významným množstvám oligomérov, pokiaľ sa nepracuje pri koncentráciách pod 13 % a teplotách okolo 300 °C.

A. Blade-Font opisuje v Tetrahedron Lett., 21 (1980) 2443-2446 cyklizáciu kyseliny 6-aminokaprónovej ako suspenzie v toluéne v prítomnosti oxidu hlinitého alebo silikagélu za obehu reakčnej vody. Na úplnú desorpciu kaprolaktámu sa musí katalyzátor premyť metylénchloridom/metanolom a polymér vyzrážať dietyléterom. Výťažok kaprolaktámu je po 21 h reakčného času 82 % na oxide hlinítovej, prípadne 75 % na silikagéli.

V EP 271815 je opísaná cyklizácia esterov kyseliny 6-aminokaprónovej na kaprolaktám, keď sa ester rozpustí v aromatickom uhľovodíku, cyklizuje pri 100 až 320 °C a súčasne sa odštiepený alkohol oddeľuje.

V EP-A 376 122 je opísaná cyklizácia esterov kyseliny 6-aminokaprónovej na kaprolaktám, keď sa ester rozpustí v aromatickom uhľovodíku a za prídavného použitia vody sa cyklizuje pri teplotách 230 až 350 °C, predovšetkým 260 až 340 °C.

Je známe štiepenie polyamidu-6 na kaprolaktám. Štiepenie sa uskutočňuje za pôsobenia kyslých alebo zásaditých katalyzátorov pri zvýšenej teplote často za pôsobenia pary, tiež v oblasti nižšieho tlaku. V Chem. Ing. Techn. 45 (1973) 1510 sa opisuje technické uskutočnenie procesu štiepenia s predhriatou vodnou parou, na spracovanie je nutné zakonzentrovanie roztoku kaprolaktám/voda. V EP 209021 je opísané štiepenie vo fluidnom lôžku oxidu hlinitého. EP 529470 používa ako katalyzátor na štiepenie polyamidu-6 uhličitán draselný a reakcia sa uskutočňuje pri 250 až 320 °C za súčasného oddestilovania kaprolaktámu vo vákuu.

Doterajšie spôsoby štiepenia polyamidu-6 na kaprolaktám majú ako nevýhody energeticky veľmi nákladné oddeľovanie väčších množstiev vody ako aj odstraňovanie katalyzátorov ako sú kyseliny fosforečné a ich soli, uhličitán draselný alebo oxidy alkalických kovov. V prípade reakcií v plynnej fáze sa polymér zahrieva na teploty obvykle v oblasti 270 až 400 °C a spoločne s vodou sa štiepi v reaktore s fluidnou vrstvou. Vedľajšie produkty a dezaktivácia zlepením katalyzátorového násypu sú dôsledkom.

Úlohou predloženého vynálezu je teda nájsť spôsob výroby kaprolaktámu, ktorý vychádza z nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej a ktorý je technicky uskutočniteľný s vysokou selektivitou a bez problémov rýchlej dezaktivácie použitých katalyzátorov. Ďalej musí byť spôsob uskutočniteľný bez podstatného napadnutia nízko a/alebo vysoko-vriacich zložiek.

Podstata vynálezu

Našiel sa teda spôsob výroby kaprolaktámu zahrievaním nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov a vody za zvýšeného tlaku, pri ktorom sa

(a) nitril kyseliny 6-aminokaprónovej alebo zmes, ktorá obsahuje v podstate nitril kyseliny 6-aminokaprónovej, ako aj

vodu a nízko alebo vysokovriaci alkohol v prítomnosti heterogénneho katalyzátora zahrieva v reaktore A za získania zmesi I, potom

(b) sa zmes I destiluje za získania prednej frakcie, kaprolaktámu a zvyšku, pričom sa, ak zmes I obsahuje amoniak, tento pred destiláciou odstráni a potom

(c1) sa predná frakcia zavádza do reaktora A stupňa (a), pričom sa predná frakcia, ak je to žiaduce, zmieša so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej pred zavádzaním do reaktora A, alebo

(c2) sa predná frakcia, ak je to žiaduce, zavádza so zvyškom zo stupňa (b), do reaktora B, pričom sa predná frakcia, ak je to žiaduce, pred zavádzaním do reaktora B zmieša so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej a potom sa analogicky ako v stupni (b) získa destiláciou kaprolaktám a/alebo

(d1) sa ťažká frakcia zo stupňa (b) zavádza do reaktora A stupňa (a) alebo

(d2) sa ťažká frakcia zmieša prípadne s vodou a prípadne s nízko alebo vysokovriacim alkoholom a potom sa analogicky ako v stupni (a) zahrieva v ďalšom reaktore C za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, alebo

(d3) sa ťažká frakcia zmieša s vodou a bez prídavku katalyzátora zahrieva v reaktore D za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, alebo

(d4) sa s vodou a zásadou zmiešaná ťažká frakcia zahrieva v reaktore E za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou.

Ako východiskový materiál podľa vynálezu slúžiaci nitril kyseliny 6-aminokaprónovej sa bežne získa hydrogenáciou adiponitrilu známymi spôsobmi, napríklad ako sú opísané v DE-A 836938, DE-A 848654 alebo US 515143.

Do reaktora A sa môžu zavádzať tiež zmesi, ktoré v podstate môžu obsahovať nitril kyseliny 6-aminokaprónovej ako aj hexametyléndiamín, adiponitril a/alebo kaprolaktám ako aj vysokovriace frakcie („vysokovriace zložky“) ako amid kyseliny 6-aminokaprónovej, kyselinu 6-aminokaprónovú, polykaprolaktám a oligoméry kaprolaktámu a ďalej estery kyseliny 6-aminokaprónovej, ktoré sa vylučujú pri spracovaní podľa vynálezu vyrobeného kaprolaktámu, pričom étery kyseliny 6-aminokaprónovej podľa esterového zvyšku môžu byť buď nízko, alebo vysokovriace.

Podľa vynálezu reaguje nitril kyseliny 6-aminokaprónovej s vodou, pričom sa používa výhodne na mól nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej 0,01 až 35 mol vody, zvlášť výhodne 1 až 10 mol vody. Ďalej sa používajú podľa vynálezu nízko alebo vysokovriace alkoholy, pričom sa výhodne volí riedenie 1 až 50 % hmotn. nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej.

Nízkovriace alkoholy sú tie, ktorých teplota varu leží najviac 10 °C pri tlaku 5 mbar pod teplotou varu kaprolaktámu ako C₁-C₁₀-alkany, predovšetkým metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol, sek.-butanol, zvlášť výhodne metanol a etanol.

Vysokovriace alkoholy sú tie, ktorých teplota varu leží najmenej 10 °C pri tlaku 5 mbar nad teplotou varu kaprolaktámu, ako polyétery, napríklad tetraetylenglykol.

V ďalšej výhodnej forme uskutočnenia sa môže k reakčnej zmesi pridať 0 až 5, výhodne 0,1 až 2 % hmotn. amoniaku a/alebo vodíka a/alebo dusíka.

Ako heterogénne katalyzátory sa môžu napríklad použiť: kyslé, zásadité alebo amfotérne oxidy prvkov druhej, tretej alebo štvrtej hlavnej skupiny periodického systému

ako je oxid vápenatý, oxid horečnatý, oxid boritý, oxid hliníty, oxid zinočnatý alebo oxid kremičitý ako pyrogénne vyrobený oxid kremičitý, ako je silikagél, kremičitá hlinka, kremeň alebo ich zmesi, ďalej oxidy kovov druhej až šiestej vedľajšej skupiny periodického systému ako je oxid titaničitý, amorfny ako anatas alebo rutil, oxid zirkoničitý, oxid zinočnatý, oxid mangánu alebo ich zmesi. Tiež použiteľné sú oxidy lantanoidov a aktinoidov ako oxid céru, oxid tória, prazeodýmoxid, samáriumoxid, zmesové oxidy vzácnych zemín alebo ich zmesi s už uvedenými oxidmi. Ďalšími katalyzátormi môžu byť napríklad oxid vanádu, oxid železa, oxid chrómu, oxid molybdénu, oxid wolfrámu alebo ich zmesi. Zmesi uvedených oxidov sú tiež možné. Tiež sú použiteľné niektoré sulfidy, selenidy a teluridy ako telurid zinku, selenid zinku, molybdénsulfid, wolfrámsulfid, sulfidy niklu, zinku a chrómu.

Uvedené zlúčeniny môžu byť obohatené zlúčeninami 1. a 7. hlavnej skupiny periodického systému prípadne ich môžu obsahovať.

Ďalšie sa môžu ako vhodné katalyzátory použiť zeolity, fosfáty a heteropolykyseliny ako aj kyslé a alkalické iónomenciče ako je Naphion[®].

Prípadne môžu tieto katalyzátory obsahovať vždy až 50 % hmotn. medi, zinku, mangánu, železa, kobaltu, niklu, ruténia, paládia, platiny, striebra alebo ródia.

Katalyzátory sa môžu podľa zloženia katalyzátora použiť ako plný kontaktný alebo nosičový katalyzátor. Napríklad oxid titaničitý sa môže použiť ako povrazce oxidu titaničitého alebo ako na nosič v tenkej vrstve nanosený oxid titaničitý. Na nanosenie TiO₂ na nosič ako je oxid kremičitý, oxid hliníty alebo oxid zirkoničitý sú vhodné všetky metódy opísané v literatúre. Tenká vrstva TiO₂ sa tak môže naniesť hydrolýzou Ti-organylov ako je Ti-izopropylát alebo Ti-butylát, alebo hydrolýzou TiCl₄ alebo iných anorganických zlúčenín s obsahom titánu. Použiteľné sú tiež soli oxidu titaničitého.

Podľa vynálezu sa uskutočňuje reakcia v stupni (a) pri teplote v rozsahu 100 až 320, výhodne 160 až 280 °C, zvlášť výhodne 180 až 260 °C.

Obvykle sa uskutočňuje reakcia v stupni (a) pod tlakom, pričom sa tlak volí obvykle v oblasti 0,1 až 50, výhodne 5 až 25 MPa.

Reakčný čas v reaktore A v podstate závisí od zvolených parametrov spôsobu v oblasti 1 až 300, výhodne 5 až 120 min. Pri kratších reakčných časoch klesá obvykle premena, pri dlhších reakčných časoch sa podľa doterajších zistení vytvárajú oligoméry, takže väčšie množstvá oligomérov musia byť zavádzané späť na štiepenie.

Cyklizácia (stupeň (a)) sa výhodne uskutočňuje kontinuálne v reaktore A, výhodne v rúrkovom reaktore, v miešanom kotle alebo ich kombinácii.

Cyklizácia (stupeň (a)) sa môže tiež uskutočňovať diskontinuálne. Reakčný čas obvykle potom leží v oblasti 30 až 300 min.

Výstup z reaktora A je podľa vynálezu zmes I, ktorá pozostáva v podstate z vody, alkoholu, esterov kyseliny 6-aminokaprónovej, získaných reakciou počas reakcie vznikajúcej kyseliny 6-aminokaprónovej a použitého alkoholu, kaprolaktámu, amoniaku a vysokovriacich zlúčenín („vysokovriace zložky“) ako je amid kyseliny 6-aminokaprónovej a oligoméry kaprolaktámu.

V stupni (b) sa destiluje zmes I podľa vynálezu bežnými metódami za získania prednej frakcie, kaprolaktámu a zvyšku. V prípade, že zmes I zo stupňa (a) obsahuje amoniak, odstraňuje sa tento podľa vynálezu destiláciou. Odstránenie amoniaku sa môže uskutočniť bežnými metódami

mi, napríklad tak, že sa oddestiluje alebo so zmesou I vedie prúd inertného plynu.

Spracovanie zmesi I sa môže uskutočniť postupne alebo súčasne tak, že sa napríklad vo výhodnej forme usku-točnenia odstráni voda a prípadne sa s ňou azeotropne oddestilovávajú nízkovriaci alkohol destiláciou a získaný zvyšok sa podrobí jednej alebo viacerým ďalším destiláciám, alebo sa destiluje zmes I v jedinej destilačnej kolóne.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa najskôr uskutoční destilácia za zníženého tlaku v rozsahu 10 až 500 mbar, výhodne 50 až 350 mbar za získania vody a prípadne alkoholu ako aj destilačného zvyšku, ktorý sa podrobí ďalšej destilácii pri teplote v rozsahu 90 až 220, výhodne 100 až 160 °C a tlaku v rozsahu 0,01 až 1, výhodne 0,5 až 300 mbar za získania prednej frakcie, kaprolaktámu a ťažkej frakcie.

Predná frakcia obvykle pozostáva v podstate z nízkovriacich esterov kyseliny 6-aminokaprónovej, nezreagovaného nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej ako aj - ak už nebola zvlášť oddelená - z vody a použitého alkoholu, ak je tento nízkovriaci.

Ťažká frakcia sa obvykle skladá z vysokovriacich zložiek ako sú oligoméry kaprolaktámu, amid kyseliny 6-aminokaprónovej a, podľa použitého alkoholu, vysokovriacich esterov kyseliny 6-aminokaprónovej ako aj, ak sa použil, vysokovriaceho alkoholu.

Podľa vynálezu sa vedie predná frakcia, prípadne spoločne s prípadne predtým oddelenou vodou a alkoholom, do reaktora A späť (stupeň (c1)), pričom sa môže predná frakcia pred napájaním do reaktora A zmiešať so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej.

Podľa vynálezu sa môže v stupni (b) získaná predná frakcia fakultatívne napájať do reaktora B (stupeň (c2)), prípadne s ťažkou frakciou zo stupňa (b) a prípadne spoločne s prípadne predtým oddelenou vodou a alkoholom, pričom sa môže predná frakcia zmiešať so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej pred napájaním do reaktora B. Reakčné podmienky v reaktore B sa volia tak, že zodpovedajú podmienkam v reaktore A. Reakčný výstup z reaktora B sa spracováva analogicky ako v stupni (b), pričom sa získa kaprolaktám v jednom alebo viacerých destilačných stupňoch.

V stupni (b) získaná ťažká frakcia sa môže okrem skôr uvedeného variantu v stupni (c2) podľa vynálezu spracovávať štyrmi ďalšími spôsobmi, keď sa buď

- v stupni (d1) napája ťažká frakcia zo stupňa (b) do reaktora A zo stupňa (a) alebo

- v stupni (d2) sa ťažká frakcia zmieša prípadne s vodou a prípadne s nízko alebo vysokovriacim alkoholom, výhodne s 0,1- až 25-, zvlášť výhodne s 0,15- až 15-násobným hmotnostným množstvom vody a výhodne s 1- až 25-, zvlášť výhodne s 3- až 15-násobným hmotnostným množstvom alkoholu a potom sa analogicky ako v stupni (a) zahrieva v ďalšom reaktore C za získania reakčného výstupu a z reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, výhodne analogicky ako v stupni (b), alebo

(d3) sa ťažká frakcia zmieša s vodou, výhodne s 5- až 25-, zvlášť výhodne 7- až 15-násobným hmotnostným množstvom vody a bez prídavku katalyzátora sa zahrieva v reaktore D, pričom sa reakčné podmienky výhodne volia analogicky s podmienkami v reaktore A s tým rozdielom, že sa teplota volí v rozsahu 200 až 350, výhodne 280 až 320 °C a čas zdržania v rozsahu 5 až 240 min., za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, výhodne analogicky so stupňom (b), alebo

(d4) sa ťažká frakcia zmiešaná s vodou a zásadou zahrieva v reaktore E za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, vhodne analogicky so stupňom (b), pričom sa výhodne ťažká frakcia za zníženého tlaku vo všeobecnosti v rozsahu 0,1 až 50, výhodne 1 až 10 mbar v prítomnosti zásady, obvykle 1 až 10, výhodne 1 až 3 % hmotn., zahrieva v reaktore E, výhodne v rúrkovom reaktore, na teplotu v rozsahu 200 až 400, výhodne 280 až 320 °C.

V zásade sa môže ťažká frakcia prirodzene tiež spracovávať metódami podľa stavu techniky, keď sa napríklad podrobí bežnému spôsobu v plynné fáze alebo obvyklým metódam spracovania s kyslími katalyzátormi. Výhodné sú však kvôli nevýhodám spôsobov podľa stavu techniky uvedené spôsoby uskutočnenia (c2) a (d1) až (d4) podľa vynálezu.

Ako zásady sa výhodne používajú hydroxidy alkalických kovov a uhličitany alkalických kovov ako je hydroxid sodný, hydroxid draselný, uhličitán sodný a uhličitán draselný alebo ich zmesi, zvlášť výhodne hydroxid sodný a/alebo hydroxid draselný.

Výhoda spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že je technicky uskutočniteľné získať kaprolaktám s vyššou selektivitou a vo vyššom výťažku, ak sa vychádza z nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej bez problémov rýchlej deaktivácie použitých katalyzátorov, pričom sa nevylučujú žiadne podstatné množstvá nízko a vysokovriacich zložiek.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

(a) Do na 230 °C zahrievaného rúrkového reaktora s obsahom 20 ml (priemer 6 mm, dĺžka 710 mm), ktorý bol naplnený oxidom titaničitým (anatás) vo forme 1,5 mm povražcov, sa pri 100 bar zavádza 70 ml/h roztoku z 10 % hmotn. nitrilu kyseliny aminokaprónovej, 3,2 % hmotn. vody a etanolu (zvyšok).

Kvantitatívne plynovochromatografické vyhodnotenie reakčného výstupu poskytlo nasledujúce výťažky (bez etanolu a vody): 91 % kaprolaktámu, 4 % etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej a 1 % nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej.

Počas 200 h zhromažďovaný prúd produktu sa zbavil etanolu a vody a takto získaný surový lactám sa destiloval. Prítom sa odlúči 56 g nízkovriaceho podielu („nízkovriacej zložky“) a 126 g vysokovriaceho podielu („vysokovriacej zložky“) ako aj 1232 g kaprolaktámu. Nízkovriaci podiel sa skladá v podstate z etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej a nezreagovaného nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej, vysokovriaci podiel sa skladá z oligomérov.

(b) 126 g oligomérov, 56 g nízkovriacej zložky (z (a)) ako aj 1200 g nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej sa zmieša so 445 g vody a s etanolom sa zriedi na 10 % hmotn. roztok. Tento roztok sa znovu čerpá rýchlosťou 70 ml/h reaktorom pri 230 °C a 100 bar. Výťažky výstupu sa stanovujú pomocou plynovochromatografickej analýzy (počítané bez etanolu a vody) a sú: 87 % kaprolaktámu, 3 % etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej a 0,5 % nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej.

Po destilácii sa z druhého výstupu získa 1182 g kaprolaktámu, 36 g nízkovriacich zložiek a 150 g vysokovriacich zložiek. Celkom sa získa z 2600 g nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej 36 g spätne zavediteľných nízkovriacich zložiek, 150 g vysokovriacich zložiek a 2432 g kaprolaktámu. Celkový výťažok je 93 %, selektivita 98 %.

Príklad 2

(a) Do na 260 °C zahrievaného rúrkového reaktora s obsahom 20 ml (priemer 6 mm, dĺžka 710 mm), ktorý bol naplnený oxidom titaničitým (anatas) vo forme 1,5 mm povrazcov, sa pri 200 bar zavádza 1000 ml/h roztoku z 10 % hmotn. nitrilu kyseliny aminokaprónovej, 16,0 % hmotn. vody a etanolu (zvyšok).

Kvantitatívne plynovochromatografické vyhodnotenie reakčného výstupu poskytlo nasledujúce výťažky (bez etanolu a vody): 93 % kaprolaktámu a 2 % etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej.

Počas 200 h zhromažďovaný prúd produktu sa zbavil etanolu a vody a takto získaný surový laktám sa destiloval. Pritom sa odlúči 55 g nízkovriaceho podielu („nízkovriacej zložky“) a 140 g vysokovriaceho podielu („vysokovriacej zložky“) ako aj 1820 g kaprolaktámu. Nízkovriaci podiel sa skladá v podstate z etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej, vysokovriaci podiel sa skladá z oligomérov.

(b) 140 g oligomérov, 55 g nízkovriacej zložky (z príkladu 2a) ako aj 2200 g nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej sa zmieša s 3830 g vody a s etanolom sa zriedi na 10 % hmotn. roztok. Tento roztok sa znovu čerpá rýchlosťou 100 ml/h reaktorom pri 260 °C a 200 bar. Výťažky výstupu sa stanovujú pomocou plynovochromatografickej analýzy (počítané bez etanolu a vody) a sú: 91 % kaprolaktámu a 2 % etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej.

Po destilácii sa z druhého výstupu získa 2129 g kaprolaktámu, 57 g nízkovriacich zložiek a 196 g vysokovriacich zložiek.

Celkom sa získa zo 4200 g nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej 57 g spätne zavediteľných nízkovriacich zložiek, 196 g vysokovriacich zložiek a 3945 g kaprolaktámu. Celkový výťažok je 94 %, selektivita 99 %.

Príklad 3

(a) Do na 230 °C zahrievaného rúrkového reaktora s obsahom 20 ml (priemer 6 mm, dĺžka 710 mm), ktorý bol naplnený oxidom titaničitým (anatas) vo forme 1,5 mm povrazcov, sa pri 100 bar zavádza 15 ml/h roztoku z 10 % hmotn. nitrilu kyseliny aminokaprónovej, 3,2 % hmotn. vody a etanolu (zvyšok).

Kvantitatívne plynovochromatografické vyhodnotenie reakčného výstupu poskytlo nasledujúce výťažky (bez etanolu a vody): 88 % kaprolaktámu, 4 % etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej a 4 % nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej.

Počas 200 h zhromažďovaný prúd produktu sa zbavil etanolu a vody a takto získaný surový laktám sa destiloval. Pritom sa odlúči 29 g nízkovriaceho podielu („nízkovriacej zložky“) a 12 g vysokovriaceho podielu („vysokovriacej zložky“) ako aj 260 g kaprolaktámu. Nízkovriaci podiel sa skladá v podstate z etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej a nezreagovaného nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej, vysokovriaci podiel sa skladá z oligomérov.

(b) 12 g oligomérov, 29 g nízkovriacej zložky (z príkladu 3a) ako aj 260 g nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej sa zmieša s 94 g vody a s etanolom sa zriedi na 10 % hmotn. roztok. Tento roztok sa znovu čerpá rýchlosťou 100 ml/h reaktorom pri 250 °C a 200 bar. Výťažky výstupu sa stanovujú pomocou plynovochromatografickej analýzy (počítané bez etanolu a vody) a sú: 91 % kaprolaktámu a 2 % etylesteru kyseliny 6-aminokaprónovej.

Po destilácii sa z druhého výstupu získa 265 g kaprolaktámu, 83 g nízkovriacich zložiek a 25 g vysokovriacich zložiek.

Celkom sa získa z 560 g nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej 83 g spätne zavediteľných nízkovriacich zložiek, 25 g vysokovriacich zložiek a 525 g kaprolaktámu. Celkový výťažok je 94 %, selektivita 99 %.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby kaprolaktámu zahrievaním roztoku nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov a vody za zvýšeného tlaku, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa (a) nitril kyseliny 6-aminokaprónovej alebo zmes, ktorá obsahuje v podstate nitril kyseliny 6-aminokaprónovej, ako aj vodu a nízko alebo vysokovriaci alkohol v prítomnosti heterogénneho katalyzátora zahrieva v reaktore A za získania zmesi I, potom (b) sa zmes I destiluje za získania prednej frakcie, kaprolaktámu a ťažkej frakcie, pričom sa, ak zmes I obsahuje amoniak, tento pred destiláciou odstráni a potom (c1) sa predná frakcia zavádza do reaktora A stupňa (a), pričom sa predná frakcia, ak je to žiaduce, zmieša so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej pred zavádzaním do reaktora A, alebo (c2) sa predná frakcia, ak je to žiaduce, zavádza s ťažkou frakciou zo stupňa (b), do reaktora B, pričom sa predná frakcia, ak je to žiaduce, pred zavádzaním do reaktora B zmieša so v stupni (a) použitým alkoholom a/alebo vodou a/alebo nitrilom kyseliny 6-aminokaprónovej a potom sa analogicky ako v stupni (b) získa destiláciou kaprolaktám a/alebo (d1) sa ťažká frakcia zo stupňa (b) zavádza do reaktora A stupňa (a), alebo (d2) sa ťažká frakcia zmieša prípadne s vodou a prípadne s nízko alebo vysokovriacim alkoholom a potom sa analogicky ako v stupni (a) zahrieva v ďalšom reaktore C za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, alebo (d3) sa ťažká frakcia zmieša s vodou a bez prídavku katalyzátora zahrieva v reaktore D za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou, alebo (d4) sa s vodou a zásadou zmiešaná ťažká frakcia zahrieva v reaktore E za získania reakčného výstupu a zo získaného reakčného výstupu sa získa kaprolaktám destiláciou.

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa destilácia v stupňoch (d2), (d3) a (d4) uskutočňuje analogicky ako v stupni (b) za získania kaprolaktámu, nízkovriacej frakcie a ťažkej frakcie s tým, že sa nízkovriaca frakcia zavádza späť do stupňa (b).

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa teplota v reaktoroch A až D udržiava v rozsahu 100 až 320 °C.

4. Spôsob podľa nároku 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa tlak v reaktoroch A až D udržiava v rozsahu 0,1 až 50 MPa.

5. Spôsob podľa nároku 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa na mól nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej použije 0,01 až 35 mol vody.

6. Spôsob podľa nároku 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa čas zdržania v reaktoroch A až D udržiava v oblasti 1 až 300 min.

Koniec dokumentu