(19) Octrooiraad Nederland

(11) 194503

(12) C OCTROOI

(21) Aanvrage om octrooi: 9301488

(22) Ingediend: 30.08.1993

(51) Int.Cl.[7] C07D201/16, C07D223/10

(30) Voorrang:
08.09.1992 DE P004229915

(43) Ter inzage gelegd:
05.04.1994 I.E. 1994/07

(44) Openbaargemaakt:
01.02.2002 I.E. 2002/02

(47) Dagtekening:
04.06.2002

(45) Uitgegeven:
01.08.2002 I.E. 2002/08

(73) Octrooihouder(s):
BASF Aktiengesellschaft te Ludwigshafen a.d. Rijn, Bondsrepubliek Duitsland (DE).

(72) Uitvinder(s):
Hugo Fuchs te Ludwigshafen a.d. Rijn (DE)
Gerald Neubauer te Weinheim (DE)
Claus-Ulrich Priester te Ludwigshafen a.d. Rijn (DE)

(74) Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) **Werkwijze voor het zuiveren van caprolactam bevattende mengsels.**

Werkwijze voor het zuiveren van caprolactam bevattende mengsels

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het zuiveren van caprolactam bevattende mengsel in alkalisch milieu door oxidatieve behandeling met een zuurstofbevattend gasmengsel.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Duitse octrooischrift DE-C-858.702. Meer in het bijzonder wordt in dit octrooischrift naar voren gebracht, dat de zuivering doelmatig bij een temperatuur nabij of op het kookpunt van caprolactam dient te worden uitgevoerd. Zoals uit de voorbeelden van dit Duitse octrooischrift blijkt, is voor het instellen van een aanvaardbare temperatuur van bijvoorbeeld 135°C een sterk verlaagde druk van slechts 4 Torr (≤ 0,5 kPa) benodigd, hetgeen voor een industriële toepasbaarheid ongewenst wordt geacht.

Het Franse octrooischrift FR-A-1.148.390 betreft een werkwijze voor het zuiveren van caprolactam door een doorleiden van een gas zoals lucht (zie voorbeeld 2). Echter vindt het doorleiden van lucht door een caprolactamproduct met een watergehalte van ca. 30 gew.% water plaats, waarna een vacuümdestillatie van het behandelde product wordt uitgevoerd.

Het Franse octrooischrift 2.347.351 heeft betrekking op een werkwijze voor de zuivering van caprolactam met behulp van ozon, al dan niet verdund met lucht. Bij deze bekende werkwijze wordt echter een caprolactamoplossing van 40–78 gew.% caprolactam toegepast, welke na ozonbehandeling wordt opgewerkt tot een geconcentreerd, caprolactamproduct.

Aan de uitvinding lag het doel ten grondslag een werkwijze voor het zuiveren van caprolactamsmelten door oxidatieve behandeling te verschaffen, welke de bovengenoemde nadelen, in het bijzonder aan de in het Duitse octrooischrift DE-C-858.702 beschreven werkwijze verbonden nadelen niet vertoont.

Verrassenderwijze werd gevonden, dat de genoemde nadelen met de in de aanhef vermelde werkwijze kunnen worden opgeheven wanneer men de behandeling in de smelt met een watergehalte van ten hoogste 1 gew.% uitvoert, waarbij de reactiedruk in het traject van 10 tot 500 kPa ligt en de reactietemperatuur lager dan 150°C bedraagt.

Met voordeel voert men de werkwijze volgens de uitvinding uit bij aanwezigheid van een oxide of hydroxide van een alkali- of aardalkalimetaal.

De caprolactam bevattende smelten, die met de werkwijze volgens de uitvinding worden behandeld, bevatten 95 tot 99,9, bij voorkeur 98 tot 99,9 gew.% caprolactam en 0,0005 tot 0,1, bij voorkeur 0,001 tot 0,02 gew.% onverzadigde lactamen. Verder kunnen ze nog andere verbindingen zoals gesubstitueerde lactamen en alifatische amiden in hoeveelheden in het traject van 0,001 tot 5 gew.%, betrokken op caprolactam, bevatten.

In een bijzondere uitvoeringsvorm gebruikt men caprolactam uit grootschalige technische processen, die de onverzadigde lactamen in verrijkte hoeveelheden, bijvoorbeeld uit destillatievoorlopen of uit destillaten uit de opwerking van het kookvat, bevatten.

Als onverzadigde lactamen worden bijvoorbeeld 3,4- en 4,5-dehydrocaprolactam genoemd.

Een alkalisch milieu krijgt men bij voorkeur door toevoegen van een oxide of hydroxide van een alkali- of aardalkalimetaal aan het te zuiveren mengsel. Als voorbeeld worden lithium-, natrium-, kalium-, magnesium-, calcium-, strontium- en bariumhydroxide genoemd, bij voorkeur natrium- en kaliumhydroxide, met bijzondere voorkeur natriumhydroxide, alsmede magnesium-, calcium-, strontium- en bariumoxide, bij voorkeur magnesium- en calciumoxide.

De oxiden en hydroxiden van de alkali- en aardalkalimetalen kan men opgelost of in vaste vorm toevoegen, bij voorkeur in vaste vorm. De hoeveelheid van deze basische verbindingen kan men binnen brede grezen variëren. Men voegt in het algemeen hoeveelheden in het traject van 0,001 tot 2, bij voorkeur 0,05 tot 1,0, met bijzondere voorkeur 0,1 tot 0,2 gew.%, betrokken op de hoeveelheid caprolactam, toe.

De gebruikte hoeveelheid zuurstof respectievelijk, van een zuurstof bevattend gasmengsel, bij voorkeur lucht, is niet kritisch. Bij voorkeur voegt men lucht in een hoeveelheid in het traject van 0,1 tot 100, bij voorkeur 5 tot 50 l/kg caprolactam toe. Het toevoegen van het gas kan bijvoorbeeld door mondstukken in gelijk- of tegenstroom in een kolom plaatsvinden of doordat men het gas of het gasmengsel bijvoorbeeld rechtstreeks door middel van mondstukken door de in een houder aanwezige vloeistof drukt.

De oxidatieve behandeling voert men in de smelt uit. Dit is in de regel het geval bij temperaturen in het bereik van 70 tot 150, bij voorkeur 80 tot 100°C. Als het caprolactam water bevat (ten hoogste 1 gew.%) kan de reactie ook bij een temperatuur lager dan 70°C worden uitgevoerd. Boven 150°C moet in het algemeen rekening worden gehouden met ongewenste bijproducten.

De smelten van caprolactam bevatten hooguit 1, bij voorkeur hooguit 0,01 gew.% water, betrokken op caprolactam.

De druk van de reactie ligt in het traject van 10 tot 500 kPa, waarbij men doelmatig bij atmosferische

druk werkt.

De duur van de oxidatieve behandeling wordt in de regel in hoofdzaak bepaald door de gekozen reactietemperatuur en ligt in het algemeen in het traject van 1 tot 120, bij voorkeur 10 tot 60 minuten.

Na de oxidatieve behandeling zuivert men het caprolactam gewoonlijk op op zich bekende wijze verder, bijvoorbeeld door destillatie.

De werkwijze volgens de uitvinding heeft ten opzichte van de op zichzelf bekende werkwijze met kaliumpermanganaat, het voordeel, dat ongewenste onverzadigde lactamen worden verwijderd zonder dat problemen van het verwijderen van afval, bijvoorbeeld door bruinsteen, ontstaan. Het permanganaat-absorptiegetal kan door de werkwijze volgens de uitvinding duidelijk worden verbeterd.

Voorbeeld

Aan 200 g van een mengsel onttrokken aan het destillaat van een fractie met hoog kookpunt bij de zuivering van uit cyclohexanon door oxim-vorming gewonnen caprolactam, dat 0,07 gew.% verontreinigingen zoals amiden en gesubstitueerde lactamen, alsmede 0,0028 gew.% onverzadigde lactamen bevat, werd bij een temperatuur van 80°C 0,2 g NaOH toegevoegd. Er wordt 10 l lucht per uur door de smelt gevoerd. Na 1 uur werd dit proces beëindigd en het op die wijze met lucht behandelde caprolactam door middel van gaschromatografie geanalyseerd. Het resultaat wordt in de tabel hieronder weergegeven.

Vergelijkingsvoorbeeld

Men ging analoog aan het voorbeeld hierboven te werk, met het verschil dat geen NaOH werd toegevoegd. Het resultaat wordt in de tabel hieronder weergegeven.

Tabel A

	niet behandeld	voorbeeld	vergelijkings-voorbeeld
Verontreinigingen (dpm) totaal	700	550	590
3,4- + 4,5 dehydro- (dpm) caprolactam	28	2	28
Permanganaat-absorptie-getal PAG	48	33	42
Vluchtige basen (meq/kg)	0,83	0,90	1,0

Voor de fotometrische bepaling van het permanganaat-absorptiegetal werd steeds 1,000 g van het te onderzoeken mengsel in een meetkolf van 100 ml gevoegd.

Vervolgens werd gedestilleerd, zuurstofvrij water met een pH van 6,2–6,5 tot de ijkstreep aangevuld en er werd goed gemengd. Een tweede meetkolf van 100 ml werd tot de ijkstreep gevuld met alleen gedestilleerd, zuurstofvrij water met een pH van 6,2–6,5. Na het bij 25°C in een thermostaat op temperatuur brengen van beide kolven (ongeveer 30 minuten) werd eerst aan het water en onmiddellijk daarna aan de caprolactam bevattende oplossing 2,00 ml van een 0,01 n kaliumpermanganaat-oplossing toegevoegd. Bij het begin van het toevoegen van het kaliumpermanganaat werd een stopwatch gestart. Beide meetkolven werden onmiddellijk afgesloten, goed gemengd en weer in de thermostaat geplaatst. Na ongeveer 9 minuten werden twee cuvetten met de lengte 1 = 5 cm met de beide oplossingen gevuld en in een spectraalfotometer geplaatst. 10 minuten ± 10 seconden na het toevoegen van de kaliumpermanganaat-oplossing werd bij 420 nm de extinktie E van de caprolactam-oplossing tegen het met permanganaat behandelde water gemeten. Het permanganaat-absorptiegetal volgt dan uit het verschil van de extinktiewaarden van beide oplossingen, vermenigvuldigd met de factor 10.

De bepaling van het gehalte aan vluchtige basen werd volgens de Kjeldahl-methode in een apparaat volgens Parnas uitgevoerd. Hiertoe werd per meting 100 ml 4 mol/l nantronloog in de Kjeldahl-kolven van het apparaat gevuld en 20±0,1 g van de te onderzoeken oplossing met in totaal 70 ml gedestilleerd water toegevoegd. Vervolgens werd onder inblazen van waterdamp door de oplossing van de Kjeldahl-kolf binnen ongeveer 5 minuten 50 ml van de inhoud van de kolf in een ontvanger, die 5,00 ml 0,02 mol/l zoutzuur, 30 ml gedestilleerd water en 5 druppels van een indikator-oplossing (bereid uit 0,3 g methylrood en 0,3 g methyleenblauw in 400 ml methanol) bevat, gedestilleerd. De overmaat zoutzuur in de ontvanger werd met 0,02 mol/l nantronloog (verbruik: A ml) teruggetitreerd. Een blanco bepaling zonder toevoegen van een caprolactam-oplossing gaf het gehalte aan vluchtige basen van het gebruikte nantronloog (verbruik: B ml).

Uit (B–A) 0,02 1000/20 = B - A meq/kg kon dus het gehalte aan vluchtige basen worden berekend.

conclusies

1. Werkwijze voor het zuiveren van caprolactam bevattende mengsels in alkalische milieu door oxidatieve behandeling met een zuurstofbevattende gasmengsel, met het kenmerk, dat men de behandeling in de smelt met een watergehalte van ten hoogste 1 gew.% uitvoert, waarbij de reactiedruk in het traject van 10 tot 500 kPa ligt en de reactietemperatuur lager dan de 150°C bedraagt.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de behandeling bij aanwezigheid van een oxide of hydroxide van een alkali- of aardalkalimetaal uitvoert.