



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 267 729 A1

4(51) C 07 D 223/10
C 07 D 201/16

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 309 849 2

(22) 03.12.87

(44) 10.05.89

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Kisan, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Wehner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Steinbrecher, Martin, Dr. Dipl.-Chem.;
Holm, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.; Reinicke, Uwe, Dipl.-Ing.; Weber, Heinz-Dieter, Dipl.-Ing.; Baumann, Wolf-
gang; Rürup, Carl-Ernst, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl-ε-caprolactam

(55) N-Methyl-ε-caprolactam, Methylierung, ε-Caprolactam, Reaktionsgemisch, Trennung, Technologie, Verweilzeit, Filmverdampfer, Polymerisation, Rückführung, Ausbeute, Reinheitsgrad, Materialverbrauch

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl-ε-caprolactam. Reaktionsgemische aus der Synthese von N-Methyl-ε-caprolactam durch Umsetzung von ε-Caprolactam und Methanol in der Gasphase an dehydratisierend wirkenden Aluminiumoxid-Katalysatoren werden nach einer verbesserten Technologie aufgearbeitet. Hauptmerkmal ist, daß mit dem Ziel einer weitgehenden Ausschaltung von Polymerisationsreaktionen des ε-Caprolactams und daraus resultierenden ungünstigen Wirkungen bei der Verdampfung des ε-Caprolactams vor der Einführung in den N-Methyl-ε-caprolactam-Synthesereaktor sowie bei der Trennung von N-Methyl-ε-caprolactam und unumgesetztem Rück-Caprolactam in der zweiten Reaktifikationsstufe unter Einsatz von Filmverdampfern niedrige Flüssigprodukt-Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Minuten eingestellt werden. Die vorgeschlagene Arbeitsweise ermöglicht die Gewinnung von N-Methyl-ε-caprolactam mit verbessertem Reinheitsgrad bei verminderten Wertstoffverlusten, günstigerem spezifischem Materialverbrauch nach einem weniger störanfälligen technologischen Regime. Gleichzeitig ermöglicht sie den Einsatz von wertgeminderten ε-Caprolactam-Chargen geringeren Reinheitsgrades als Ausgangsstoff anstelle von hochreinem ε-Caprolactam.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam, welche durch Umsetzung von ϵ -Caprolactam und Methanol in der Gasphase an dehydratisierend wirkenden Tonerde-Katalysatoren erhalten wurden, **dadurch gekennzeichnet**, daß das den Reaktor mit einer Temperatur von 623 bis 653 K verlassende Reaktionsgemisch in einer Füllkörperkolonne, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, auf eine Temperatur von 383 bis 413 K abgekühlt und partiell kondensiert wird, wobei Abgas und Prozeßwasser mit Methanol und gelösten organischen Nebenprodukten über Kopf abgetrennt und entfernt werden, daß aus dem Sumpfprodukt der partiell kondensierend arbeitenden Füllkörperkolonne in einer ersten Rektifikationsstufe restliche Anteile an Wasser und organischen Nebenprodukten, die teilweise im Prozeßwasser löslich sind, teilweise eine mit dem Prozeßwasser nicht mischbare organische Phase bilden, als Kopfprodukt abgetrennt und entfernt werden, daß das Sumpfprodukt der ersten Rektifikationsstufe in einer bei einem Druck von 3 bis 5 kPa betriebenen zweiten Rektifikationsstufe, die mit einem zweistufigen Filmverdampfer als Heizvorrichtung und Verweilzeiten für das Flüssigprodukt in der Heizvorrichtung von 0,1 bis 5 Minuten arbeitet, weiter aufgetrennt wird, wobei N-Methyl- ϵ -caprolactam als Kopfprodukt und unumgesetztes ϵ -Caprolactam als Seitenstrom-Abzug gewonnen werden und ein teerartiges, polymerenhaltiges Rückstandsprodukt als Sumpfprodukt der zweiten Filmverdampfer-Stufe anfällt, daß das als Seitenstrom-Abzug der zweiten Rektifikationsstufe zurück gewonnene unumgesetzte ϵ -Caprolactam gemeinsam mit Rein-Caprolactam in einem Filmverdampfer bei einer Verweilzeit von 0,1 bis 5 Minuten unter Normaldruck verdampft, anschließend mit dem in einem weiteren Verdampfer gesondert verdampften und auf mindestens 543 K vorgeheizten Methanol in der Dampfphase im Vorheizer vereint und in den Reaktor geführt wird und daß die im zur Verdampfung des ϵ -Caprolactams eingesetzten Filmverdampfer nicht verdampften Anteile abgezogen und in den unteren Teil der zweiten Rektifikationsstufe zwischen die Entnahmestelle für den Seitenstrom-Abzug des Rück-Caprolactams und die Heizvorrichtung oder direkt in einen der beiden als Heizvorrichtung eingesetzten Filmverdampfer geleitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Sumpfprodukt des zur ϵ -Caprolactam-Verdampfung eingesetzten Filmverdampfers teilweise in diesen Filmverdampfer zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das in der ersten oder zweiten Stufe des zur Beheizung der zweiten Rektifikationskolonne eingesetzten zweistufigen Filmverdampfers anfallende Sumpfprodukt teilweise in den entsprechenden Filmverdampfer zurückgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der zweiten Rektifikationskolonne durch Einsatz geeigneter Stoffaustauschelemente Flüssigprodukt-Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Minuten eingestellt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Heizvorrichtung für die erste Rektifikationskolonne ein Filmverdampfer verwendet wird und Flüssigprodukt-Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Minuten eingestellt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam, welche durch Umsetzung von ϵ -Caprolactam und Methanol in der Gasphase an der dehydratisierend wirkenden Tonerde-Katalysatoren erhalten wurden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

N-Methyl- ϵ -caprolactam ist ein selektiv wirkendes aprotisches Lösungsmittel für Stofftrennprozesse. Es wird technisch in Anlagen zur Abtrennung von Aromaten aus ihren Gemischen mit nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen sowie zur Reinigung, insbesondere zur Entsäuerung von Erdgasen beziehungsweise anderen technischen Gasen eingesetzt. Bei der Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam durch an Tonerde-Katalysatoren ablaufende Gasphasen-Alkylierung von ϵ -Caprolactam mit Methanol (DD-PS 96485) oder mit unter den Reaktionsbedingungen durch Dehydratisierung, von Methanol gebildetem Dimethylether (DD-PS 84196) entstehen außer Wasser durch Nebenreaktionen zahlreiche weitere Produkte. Durch Ringspaltungsreaktionen des ϵ -Caprolactam-Moleküls und Folgeumsetzungen der Bruchstücke werden gasförmige und flüssige Umsetzungsprodukte gebildet, die destillativ vom N-Methyl- ϵ -caprolactam abgetrennt werden müssen. Da die Gasphasen-Methylierung des ϵ -Caprolactams beim Durchgang des ϵ -Caprolactam/Methanol-Einsatzgemisches durch den Reaktor nicht quantitativ abläuft, verbleibt stets auch unumgesetztes ϵ -Caprolactam im Reaktionsgemisch.

Für die Aufarbeitung der kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemische ist ein Verfahrensprinzip bekannt und beschrieben (Chem. Techn. 33 [1981] 4, 193-196). Das den N-Methyl- ϵ -caprolactam-Synthese-Reaktor verlassende gasförmige Reaktionsgemisch wird unter Zusatz von geringen Wasser-Anteilen in einer Füllkörperkolonne zunächst parallel kondensiert. Dabei fällt als Kopfprodukt eine Prozeßwasser-Mischung an (nach Kühlung auf 305K), die Methanol, Dimethylether, Methylamine, höhere Alkylamine und geringe Anteile an ϵ -Caprolactam und N-Methyl- ϵ -caprolactam in wäßriger Lösung enthält, dazu ein Abgas, das zu etwa 80 Vol.-% aus Dimethylether besteht und als weitere Bestandteile Ammoniak, Methylamine, Ethylamine und Methanol enthält. Das Sumpfprodukt der partiell kondensierend arbeitenden Füllkörperkolonne wird in eine zweite Kolonne mit Füllkörperschüttung, in der durch Rektifikation als Kopfprodukt ein aus zwei flüssigen Phasen bestehendes Gemisch abgezogen wird. In einem Phasentrennbehälter wird dieses Gemisch getrennt; die Unterphase wird als zweite Prozeßwasser-Fraktion abgezogen, die aus in Wasser nicht löslichen Nebenprodukten bestehende organische Oberphase wird in einen Sammelbehälter überführt und von dort einer Verbrennungsanlage zugeleitet. Das Sumpfprodukt der zweiten Kolonne wird dann in einer weiteren Rektifikationskolonne aufgetrennt, die bei einem Druck von 4kPa, einer Sumpftemperatur von mindestens 473K und einer Kopfoperatur von 403K arbeitet. Als Kopfprodukt wird N-Methyl- ϵ -caprolactam in einer Reinheit von mindestens 98% isoliert. Das nicht umgesetzte ϵ -Caprolactam wird über eine auf 433K beheizte Seitenstrom-Abnahme abgezogen und in die Synthesestufe zurückgeführt. Als Sumpfprodukt fällt in Rückstand an, der polymere, teerartige Nebenprodukte enthält, aus Gründen einer sicheren Handhabbarkeit bei der Beseitigung dieses Abproduktes aber zu Hauptanteilen aus Monomeren, insbesondere ϵ -Caprolactam, besteht. Das zurückgewonnene, nicht umgesetzte ϵ -Caprolactam wird in einem Mischbehälter mit reinem ϵ -Caprolactam und Methanol vermischt; die Mischung, in der ein Methanol/ ϵ -Caprolactam-Molverhältnis von etwa 3:1 vorliegt, wird über einen Röhren-Verdampfer (Endtemperatur etwa 510K) und einen elektrisch beheizten Spitzenvorheizer (Endtemperatur etwa 583K) in die Gasphase überführt und gelangt vorgewärmt in den Reaktor, wo bei etwa 623 bis 653K am Tonerde-Katalysator die Umsetzung zu N-Methyl- ϵ -caprolactam erfolgt. Bei dieser Verfahrensweise ist nachteilig, daß speziell in der letztgenannten Kolonne, der Vakuum-Rektifikationskolonne, die zu trennenden Produkte bei den relativ hohen Betriebstemperaturen großen thermischen Belastungen ausgesetzt sind. Die Verdampfung der zu rektifizierenden Mischung erfolgt in üblicher Weise über einen mit Wasserdampf unter Druck beheizten Umlaufverdampfer. Bei dieser Art der Beheizung treten hohe Verweilzeiten im unteren Teil der Kolonne auf, außerdem existiert ein breites Verweilzeitspektrum. Bei den hohen Arbeitstemperaturen im unteren Teil der Kolonne führt dies zu unerwünschten chemischen Reaktionen des gegen thermisch-chemische Belastungen empfindlichen ϵ -Caprolactams, hauptsächlich tritt eine Umwandlung von monomeren ϵ -Caprolactam in wertlose höhermolekulare, polymere Rückstandsprodukte ein. Das beeinflusst in ungünstiger Weise die Materialverbrauchskennziffern.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß das in der Vakuum-Rektifikationskolonne als Seitenstrom-Abzug entnommene rückgewonnene ϵ -Caprolactam nicht rein vorliegt, sondern merkliche Anteile an Verunreinigungen enthält. Durch die Kreislaufführung des zurückgewonnenen ϵ -Caprolactams werden solche Verunreinigungen in die Verdampfung, Vorheizung und den N-Methyl- ϵ -caprolactam-Synthesereaktor eingeschleppt, wo sie weitere Nebenreaktionen auslösen, die zur Bildung von zusätzlichen Polymeren-Anteilen sowie zur verstärkten Entstehung von flüssigen Spaltprodukten führen, die nahe beim N-Methyl- ϵ -caprolactam siedend. Die Bildung derartiger Nebenprodukte erschwert die Gewinnung von N-Methyl- ϵ -caprolactam in der üblichen Reinheit beträchtlich. Es werden erhöhte Trennaufwendungen notwendig, zusätzliche Verluste an Wertstoffen (N-Methyl- ϵ -caprolactam, ϵ -Caprolactam) bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische nach der bekannten Technologie sind unvermeidlich.

Nach dem beschriebenen Verfahren wird das ϵ -Caprolactam (Rein-Caprolactam mit Anteilen an zurückgewonnenem unumgesetztem Caprolactam) zunächst mit Methanol vermischt und als methanolische Lösung über den Verdampfer und den Spitzenvorheizer in den Reaktor geführt. Diese Arbeitsweise ist thermisch wenig schonend und führt wegen der relativ hohen Verweilzeiten bei der Verdampfung des empfindlichen ϵ -Caprolactams bereits zur Bildung von Polymeren. Durch die Anwesenheit von Polymeren-Anteilen und anderen Verunreinigungen im Rück-Caprolactam wird eine derartige Tendenz zusätzlich begünstigt. Auf Grund des Gehaltes an schwerflüchtigen polymeren Bestandteilen verdampft das ϵ -Caprolactam nicht vollständig. Die nicht verdampften Anteile gelangen in den unteren Teil des Spitzenvorheizers und in den oberen Teil des Reaktors. Bei den dort herrschenden Arbeitsbedingungen (hohe Temperaturen, hohe Verweilzeiten) kommt es an diesen Stellen zu Feststoff-Abscheidungen und Verkokungen und daraus resultierend zu Verstopfungen. Das führt zu Stillstandszeiten im Anlagenbetrieb und zur Notwendigkeit, Verstopfungen im Spitzenvorheizer und im Oberteil des Reaktors zu beseitigen sowie das inerte Füllmaterial im Spitzenvorheizer und den Katalysator im Oberteil des Reaktors des öfteren auszuwechseln. Besonders nachteilig machen sich derartige Störungen dann bemerkbar, wenn man anstelle von hochreinem ϵ -Caprolactam (Faserqualität) wertgeminderte ϵ -Caprolactam-Chargen geringeren Reinheitsgrades, die für die Faserherstellung nicht geeignet sind, als Ausgangsstoff einsetzen will, zum Beispiel Abfallprodukte aus der Caprolactamproduktion oder Produkte aus der Depolymerisation von Polyamiden. Derartige minderwertige Einsatzprodukte lassen sich nach der bekannten technischen Lösung nicht beziehungsweise nur mit erheblichen zusätzlichen apparativen und technologischen Aufwendungen verarbeiten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten technischen Lösung zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam weitgehend zu vermeiden und die bei der Umsetzung von ϵ -Caprolactam und Methanol in der Gasphase an dehydratisierend wirkenden Tonerde-Katalysatoren anfallenden Produktgemische so aufzuarbeiten, daß die Gewinnung von reinem N-Methyl- ϵ -caprolactam bei verminderten Wertstoffverlusten mit günstigeren Materialverbrauchskennziffern und mit verbesserter Wirtschaftlichkeit ermöglicht wird. Gleichzeitig soll erreicht werden, daß auch wertgeminderte Einsatzprodukte, zum Beispiel Abfallprodukte aus der Lactamherstellung oder Depolymerisate, ohne Probleme und ohne zusätzliche Maßnahmen verarbeitet werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl- ϵ -Caprolactam durch Gasphasen-Umsetzung von ϵ -Caprolactam und Methanol an dehydratisierend wirkenden Tonerde-Katalysatoren zu entwickeln, bei dem chemische Umsetzungen des ϵ -Caprolactams zu höhermolekularen, polymeren Rückstandsprodukten unterbunden und ungünstige Einflüsse der Kreislaufführung von zurückgewonnenem, nicht umgesetztem, verunreinigtem ϵ -Caprolactam auf die Reinheit des zu isolierenden N-Methyl- ϵ -Caprolactams beziehungsweise auf den zur Reingewinnung des N-Methyl- ϵ -caprolactams notwendigen Trennaufwand und die dabei auftretenden Verluste an ϵ -Caprolactam und N-Methyl- ϵ -caprolactam weitgehend ausgeschaltet werden. Zusätzlich bestand die Zielstellung darin, eine verbesserte Anpassung an unterschiedliche Reinheitsgrade des eingesetzten ϵ -Caprolactams zu erreichen und die Verarbeitung von wertgeminderten Einsatzprodukten zu ermöglichen. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam, welche durch Umsetzung von ϵ -Caprolactam und Methanol in der Gasphase an dehydratisierend wirkenden Tonerde-Katalysatoren erhalten werden, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das den Reaktor mit einer Temperatur von 623 bis 653 K verlassende Reaktionsgemisch in einer Füllkörperkolonne, gegebenenfalls unter Zusatz von Wasser, auf einer Temperatur von 383 bis 413 K abgekühlt und partiell kondensiert wird, wobei Abgas und Prozeßwasser mit Methanol und gelösten organischen Nebenprodukten über Kopf abgetrennt und entfernt werden, daß aus dem Sumpfprodukt der partiell kondensierend arbeitenden Füllkörperkolonne in einer ersten Rektifikationsstufe restliche Anteile an Wasser und organischen Nebenprodukten, die teilweise im Prozeßwasser löslich sind, teilweise eine mit dem Prozeßwasser nicht mischbare organische Phase bilden, als Kopfprodukt abgetrennt und entfernt werden, daß das Sumpfprodukt der ersten Rektifikationsstufe in einer bei einem Druck von 3 bis 5 KPa betriebenen zweiten Rektifikationsstufe, die mit einem zweistufigen Filmverdampfer als Heizvorrichtung und Verweilzeiten für das Flüssigprodukt in der Heizvorrichtung von 0,1 bis 5 Minuten arbeitet, weiter aufgetrennt wird, wobei N-Methyl- ϵ -caprolactam als Kopfprodukt und unumgesetztes ϵ -Caprolactam als Seitenstrom-Abzug gewonnen werden und ein teerartiges, polymerenhaltiges Rückstandsprodukt als Sumpfprodukt der zweiten Filmverdampfer-Stufe anfällt, daß das als Seitenstrom-Abzug der zweiten Rektifikationsstufe zurückgewonnene unumgesetzte ϵ -Caprolactam gemeinsam mit Rein-Caprolactam in einem Filmverdampfer bei einer Verweilzeit von 0,1 bis 5 Minuten unter No. maldruck verdampft, anschließend mit dem in einem weiteren Verdampfer gesondert verdampften und auf mindestens 543 K vorgeheizten Methanol in der Dampfphase im Vorheizer vereint und in den Reaktor geführt wird und daß die im zur Verdampfung des ϵ -Caprolactams eingesetzten Filmverdampfer nicht verdampften Anteile abgezogen und in den unteren Teil der zweiten Rektifikationsstufe zwischen die Entnahmestelle für den Seitenstrom-Abzug des Rück-Caprolactams und die Heizvorrichtung oder direkt in einen der beiden als Heizvorrichtung eingesetzten Filmverdampfer geleitet werden.

Es ist vorteilhaft, das Sumpfprodukt des zur ϵ -Caprolactam-Verdampfung eingesetzten Filmverdampfers teilweise in den Filmverdampfer zurückzuführen.

Weiterhin ist vorteilhaft, daß das in der ersten oder zweiten Stufe des zur Beheizung der zweiten Rektifikationskolonne eingesetzten zweistufigen Filmverdampfers anfallende Sumpfprodukt teilweise in den entsprechenden Filmverdampfer zurückgeführt wird.

Vorteilhaft ist auch, daß in der zweiten Rektifikationskolonne durch Einsatz geeigneter Stoffaustauschelemente Flüssigprodukt-Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Minuten eingestellt werden.

Schließlich ist es vorteilhaft, als Heizvorrichtung für die erste Rektifikationskolonne einen Filmverdampfer zu verwenden und Flüssigprodukt-Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Minuten einzustellen.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise werden gegenüber der bekannten Technologie zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen aus der Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam durch Gasphasen-Umsetzung von ϵ -Caprolactam und Methanol an dehydratisierend wirkenden Tonerde-Katalysatoren deutliche Verbesserungen erreicht.

Bei systematischen Untersuchungen des Anlagenbetriebes nach der bekannten Arbeitsweise wurde festgestellt, daß unter den Verweilzeit-Bedingungen der bekannten technischen Lösung Polymerisationsreaktionen des ϵ -Caprolactams in merklichem Umfang ablaufen. Der Hauptanteil der Polymeren-Bildung vollzog sich in der zweiten Rektifikationsstufe (etwa 60 % der Gesamt-Neubildung), merkliche Anteile entstanden in den technologischen Stufen Verdampfung, Vorheizung, Reaktor (insgesamt etwa 35 % der Gesamt-Neubildung), die erste Rektifikationsstufe war zu relativ geringen Anteilen an der Polymeren-Bildung beteiligt (etwa 5 bis 10 % der Gesamt-Neubildung).

Überraschenderweise gelang es, diese bekannte Neigung des ϵ -Caprolactams zu Polymerisationsreaktionen weitgehend zu unterbinden, wenn die Verdampfung des in die Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam eingesetzten ϵ -Caprolactams und die Verdampfung der im unteren Teil der zweiten Rektifikationsstufe vorliegenden Mischung aus N-Methyl- ϵ -caprolactam, unumgesetztem ϵ -Caprolactam und schwerflüchtigen Anteilen unter niedrigen Verweilzeiten von 0,1 bis 5 Minuten und bei über den Verdampferquerschnitt konstanten Produkttemperaturen durchgeführt wurde, wozu anstelle der bei der bekannten technischen Lösung üblichen Verwendung von Umlaufverdampfern der Einsatz von Filmverdampfern (Rotationsdünnschichtverdampfern) beitrug.

Gleichzeitig wurde durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise erreicht, daß das unumgesetzte ϵ -Caprolactam mit besseren Qualitätsmerkmalen zurückgewonnen und in die Synthesestufe rückgeführt werden konnte. Die Anteile der über das Rück-Caprolactam in den Spitzenvorheizer und den Reaktor gelangenden polymeren Bestandteile wurden weitestgehend eliminiert, dadurch wurden die Laufzeiten des Spitzenvorheizers bis zum Auftreten von Verstopfungserscheinungen bedeutend erhöht, die Stabilität des Anlagenbetriebes wurde verbessert.

Überraschenderweise kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren das N-Methyl- ϵ -Caprolactam nicht nur mit verbesserter Gesamtausbeute, sondern auch mit günstigerem Reinheitsgrad isoliert werden als nach der bekannten technischen Lösung. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet, wenn anstelle von hochreinem ϵ -Caprolactam (Faserqualität) minderwertige Chargen geringeren Reinheitsgrades, die für die Faserherstellung nicht geeignet sind, zum Beispiel Abfallprodukte aus der Caprolactamproduktion oder Produkte aus der Depolymerisation von Polyamiden, als Ausgangsstoffe zur Synthese von N-Methyl- ϵ -caprolactam eingesetzt werden sollen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

40,3 kg/h Methanol werden in einem Verdampfer bei Normaldruck in die Gasphase überführt, anschließend wird der Methanol-Dampf in einem nachgeschalteten Vorheizer auf die Reaktionstemperatur von 623 bis 653 K aufgeheizt. 27,8 kg/h frisches Rein-Caprolactam sowie 22,4 kg/h an bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zurückgewonnenem unumgesetztem ϵ -Caprolactam werden in einem Rotationsdünnenschichtverdampfer mit einer Heizfläche von 0,5 m² bei Normaldruck verdampft. Die Verweilzeit der Flüssigphase im Verdampfer beträgt weniger als 30 Sekunden. Die Beheizung des Verdampfers erfolgt mit einem flüssigen Wärmeträger, der eine Temperatur von etwa 623 K aufweist.

47 kg/h des erzeugten ϵ -Caprolactams-Dampfes werden an der Stelle in den Vorheizer eingedüst, an der das Methanol dampfförmig mit einer Temperatur von 543 bis 553 K vorliegt.

Aus dem Vorheizer wird das dampfförmige ϵ -Caprolactam/Methanol-Gemisch in den Reaktor geführt und bei Temperaturen von 623 bis 653 K am Aluminiumoxid-Katalysator zur Reaktion gebracht. Das den Reaktor gasförmig verlassende Reaktionsgemisch wird durch eine Füllkörperkolonne (Höhe 530 cm, Innendurchmesser 22 cm) geleitet und unter Zusatz von etwa 16 kg/h Wasser auf 383 K abgekühlt und dabei partiell kondensiert. Über Kopf der Füllkörperkolonne werden nach Kühlung auf 305 K 32,9 kg/h Prozeßwasser abgetrennt, zusätzlich fallen 12,0 kg/h Abgas an.

Das Sumpfprodukt der Füllkörperkolonne wird in einem Strom von 58,4 kg/h in eine erste Rektifikationskolonne (Höhe 530 cm, Innendurchmesser 22 cm, mit Füllkörpern beschriftet) geführt, die bei einer Sumpftemperatur von 443 K und einem Kopfdruck von 8 KPa arbeitet. Als Kopfprodukt wurden 7,0 kg/h eines aus zwei flüssigen Phasen bestehenden Gemisches abgenommen, das in einem Phasentrennbehälter in eine untere Phase (Prozeßwasser) und eine obere Phase (mit Wasser nicht mischbare organische Nebenprodukte) getrennt wurde. 51,4 kg/h Sumpfprodukt der ersten Rektifikationskolonne wurden in die zweite Rektifikationskolonne (Höhe 840 cm, Innendurchmesser 42 cm), die bei einem Kopfdruck von 4 KPa arbeitete, über eine Einlaufstelle in halber Höhe der Kolonne geführt. Als Heizvorrichtung der zweiten Rektifikationskolonne dienten zwei in Reihe geschaltete Rotationsdünnenschichtverdampfer mit einer Heizfläche von 1,0 m² beziehungsweise 0,125 m². Die Beheizung der beiden Verdampfer erfolgte mit einem flüssigen Wärmeträger auf eine Temperatur von 523 K. Die Verweilzeit der Flüssigphase in dem zweistufigen Verdampfer betrug weniger als 60 Sekunden. In eine weitere Einlaufstelle dieser Kolonne, die zwischen der Entnahmestelle für den Seitenstrom-Abzug des zurückgewonnenen ϵ -Caprolactams und der Heizvorrichtung lag, wurden 3,2 kg/h Sumpfprodukt des ϵ -Caprolactam-Verdampfers (nicht in die Dampfphase überführte Anteile) eingegeben. Über Kopf der Kolonne wurden als Destillat 31,2 kg/h N-Methyl- ϵ -caprolactam mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,0 % (Masse) abgezogen. 22,4 kg/h an zurückgewonnenem unumgesetztem ϵ -Caprolactam wurden über eine beheizte Seitenstrom-Abnahme entfernt, dem ϵ -Caprolactam-Filmverdampfer wieder zugeführt und somit erneut in die N-Methyl- ϵ -caprolactam-Synthese eingespeist. 1,0 kg/h Sumpfprodukt der zweiten Rektifikationskolonne wurden als Abprodukt aus dem unteren Teil des zweiten Rotationsdünnenschichtverdampfers abgezogen. Aus Gründen einer günstigen Handhabbarkeit für die kalorische Verwertung (Löslichkeit, Viskosität, Erstarrungstemperatur) wurde im vorliegenden Beispiel die zweite Rektifikationskolonne einschließlich der beiden Filmverdampfer so betrieben, daß der Polymergehalt im Sumpfprodukt bei maximal 20 % (Masse) lag. Prinzipiell lassen sich die in dem Sumpfprodukt enthaltenen Anteile an monomeren ϵ -Caprolactam noch weiter austreiben.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Bei Durchführung der Aufarbeitung der Reaktionsgemische nach der bekannten technischen Lösung (Chem. Techn. 33 [1981] 4, 193–196) unter gemeinsamer Verdampfung von Rein-Caprolactam, Rück-Caprolactam und Methanol in einem normalen Röhrenverdampfer und unter Verwendung einer üblichen Heizvorrichtung (durch Druck-Wasserdampf beheizter Umlaufverdampfer) für die zweite Rektifikationskolonne wurden bei gleicher Einlaufmenge und gleicher Kopfprodukt-Abnahme 31,2 kg/h N-Methyl- ϵ -caprolactam mit einem Reinheitsgrad von 98,0 % (Masse) erhalten, weiterhin wurden 19,3 kg/h Rück-Caprolactam als Seitenstrom-Abzug gewonnen und 4,1 kg/h eines Sumpfproduktes mit einem Polymergehalt von etwa 20 % (Masse). Das N-Methyl- ϵ -caprolactam war nach der bekannten Arbeitsweise weniger rein als nach der in Beispiel 1 beschriebenen erfindungsgemäßen Lösung, weiterhin war zur Gewinnung einer analogen Menge an N-Methyl- ϵ -caprolactam ein deutlich höherer Einsatz an Rein-Caprolactam erforderlich.