



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 008 A1

4(51) C 07 C 101/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 07 C / 257 841 8

(22) 13.12.83

(44) 08.05.85

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

(72) Winzer, Werner; Hofmann, Günter; Schütze, Ralf, Dipl.-Chem.; Pester, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.; Röse, Hans-Eberhard, DD

(54) Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure aus Epsilon-Caprolactam

(57) Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure aus Epsilon-Caprolactam durch Hydrolyse, ohne daß nicht wieder verwendbare Abprodukte oder die Ausbeute mindernde Nebenprodukte entstehen. Erfindungsgemäß werden wäßrige Epsilon-Caprolactam-Lösungen in Gegenwart von mindestens 1 Mol eines aliphatischenamins pro Mol Epsilon-Caprolactam bis zu 15 h auf 120 bis 170 Grad C erhitzt, danach das Reaktionsgemisch innerhalb kurzer Zeit unter 105 Grad C abgekühlt, aus dem Reaktionsgemisch das aliphatische Amin destillativ und das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam extraktiv abgetrennt und aus der dabei erhaltenen wäßrigen Lösung die Epsilon-Aminocapronsäure durch Eindampfung und Kristallisation gewonnen.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 83 114

Titel der Erfindung

Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure aus Epsilon-Caprolactam

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure durch Hydrolyse von Epsilon-Caprolactam

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei den allgemein bekannten Verfahren zur Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure aus Epsilon-Caprolactam erfolgt die Caprolactam-Hydrolyse in wässriger Lösung in Gegenwart von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure) oder Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden bei erhöhter Temperatur. Aus den dabei erhaltenen Salzen wird die Epsilon-Aminocapronsäure durch Neutralisation mit äquivalenten Mengen Alkali oder Säure freigesetzt. Zur Abtrennung von den bei der Neutralisation entstandenen Mineralsalzen und zur Gewinnung der Epsilon-Aminocapronsäure aus dem Neutralisationsgemisch und zu deren Reinigung sind aufwendige Kristallisations- und Fällungsoperationen unter Einsatz erheblicher Mengen an

Loesungsmitteln (Methanol, Dimethylsulfoxid) erforderlich. Diese Verfahren besitzen den Nachteil, dass grosse Mengen nicht oder nur aufwendig rueckgewinnbare Hilfsstoffe (Saeuren und Laugen) eingesetzt werden muessen und entsprechend grosse Mengen nicht oder nur bedingt verwertbare Abprodukte (Mineral-salze) anfallen, deren Entsorgung oder Verwertung Aufwendungen verursacht.

Andere bekannte Verfahren verwenden Ionenaustauscher zur Caprolactam-Hydrolyse in Verbindung mit der Anwendung von Ammoniak oder Kohlendioxid zur Elution der Epsilon-Aminocapronsaeure von den Ionenaustauschern. Bei diesen Verfahren wird zwar eine graduelle Reduzierung des Hilfsmittelbedarfes und auch des Abprodukteanfals erreicht, fuer die Regeneration der Ionenaustauscher ist jedoch weiterhin der Einsatz von Saeuren oder Laugen erforderlich. Auch muessen die verbrauchten Regenerationsmittel entsorgt werden. Darueberhinaus entstehen Kosten fuer die zu deckenden Ionenaustauscherverluste. In der GB-PS 64889 wird ein Verfahren zur Caprolactam-Hydrolyse bei Temperaturen zwischen 150 und 300 Grad C in Gegenwart von mehr als 20 Mol Wasser pro Mol Caprolactam vorgeschlagen, wobei vorteilhafterweise katalytische Mengen aliphatischer C2- bis C22-Monocarbonsaeuren Anwendung finden. Nach diesem Verfahren kann Epsilon-Aminocapronsaeure ohne einen wesentlichen Verbrauch an Hilfsstoffen hergestellt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass bei der Hydrolyse des Epsilon-Caprolactams hohe Temperaturen angewendet werden muessen, die die Bildung von Caprolactamoligomeren zur Folge haben. Ausserdem tritt wie in der DE-AS 1 011 429 festgestellt wird, bei der Anwendung hoher Temperaturen eine teilweise Decarboxylierung unter Bildung von Zersetzungsprodukten ein.

Die infolgedessen erforderliche Abtrennung der Caprolactam-oligomeren von der Aminocapronsaeure ist bekanntlich schwierig und aufwendig. Eine Filtration fuehrt dabei nicht zum Ziel, sondern es sind Kombinationen von Filtration und Ausfaellung erforderlich, die zusaetzliche technische Aufwendungen verursachen. Die Abtrennung der gebildeten Zersetzungsprodukte von der Aminocapronsaeure erfordert darueberhinaus

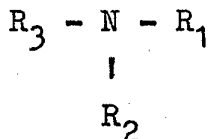
weitere technische Aufwendungen zur Reinigung der Aminocapronsäure und hat weitere Ausbeuteverluste zur Folge. Damit ist der Vorteil dieses Verfahrens in Frage gestellt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Epsilon-Aminocapronsäure durch Hydrolyse von Epsilon-Caprolactam herzustellen, ohne dass nicht wieder verwendbare Abprodukte oder die Ausbeute mindern-
de Nebenprodukte entstehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, Epsilon-Aminocapronsäure durch Hydrolyse von Epsilon-Caprolactam ohne den Einsatz von nicht rückgewinn- und nicht wieder einsetzbaren Hilfsstoffen, ohne den Anfall von nicht wieder verwendbaren Abprodukten und ohne die Bildung von ausbeutemindernden Nebenprodukten herzustellen. Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure aus Epsilon-Caprolactam durch Hydrolyse in Gegenwart von mindestens 20 Mol Wasser pro Mol Epsilon-Caprolactam bei Temperaturen über 100 Grad C unter autogenem Druck erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man wässrige Epsilon-Caprolactam-Lösungen in Gegenwart von mindestens 1 Mol eines aliphatischenamins der allgemeinen Formel



wobei R_1 eine Methyl- oder Ethylgruppe, R_2 und R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- bzw. Ethylgruppe sind, pro Mol Epsilon-Caprolactam über einen Zeitraum von maximal 15 Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 170 Grad C erhitzt, danach das Reaktionsgemisch innerhalb kurzer Zeit auf eine Temperatur unter 105 Grad C abkühlt, aus dem Reaktionsgemisch das aliphatische Amin destillativ und das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam, vorteilhafterweise nach destillativer

Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches, extraktiv abtrennt und aus der dabei erhaltenen waessrigen Loesung die Epsilon-Aminocaprinsaure durch Eindampfung und Kristallisation gewinnt.

Vorteilhafterweise wird zur Hydrolyse ein Gemisch aus 5 bis 15 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 5 bis 15 Masse-% Mono- oder Dimethylamin und 70 bis 90 Masse-% Wasser ueber einen Zeitraum von 2 bis 10 Stunden auf Temperaturen zwischen 140 und 150 Grad C erhitzt. Zweckmaessigerweise wird das Reaktionsgemisch mittels der bei der Absenkung des autogenen Druckes auf Atmosphaerendruck auftretenden Entspannungsverdampfung abgekuehlt.

Es ist von Vorteil, wenn man das bei der Entspannungsverdampfung und bzw. oder der destillativen Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches mit den Destillaten abgetrennte Amin durch Absorption, vorzugsweise in den waessrigen Destillaten, zurueckgewinnt und erneut zur Hydrolyse einsetzt.

Es ist weiterhin von Vorteil, wenn man das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mittels aliphatischer Halogen-Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise mittels Trichlorethens, abtrennt, zurueckgewinnt und in den Prozess zurueckfuehrt.

Von besonderem Vorteil ist es, wenn man die bei der Extraktion erhaltenen Loesungen des Epsilon-Caprolactams in den aliphatischen Halogen-Kohlenwasserstoffen in die Extraktionsstufe des Epsilon-Caprolactam-Herstellungsprozesses einsetzt.

Die Untersuchung des Mechanismus der Epsilon-Caprolactam-Hydrolyse hat ergeben, dass unter den erfindungsgemaessen Bedingungen die genaess der Erfindung angewendeten aliphatischen Amine unerwartet mit hoher Selektivitaet eine Hydrolyse des Epsilon-Caprolactams zu Epsilon-Aminocaprinsaure bewirken.

Es hat sich gezeigt, dass bei Anwendung der erfindungsgemaessen Arbeitsweise relativ hohe Umsaetze an Epsilon-Caprolactam erreicht, die Bildung von Caprolactamoligomeren und -polymeren sowie anderer Nebenprodukte ausgeschlossen und damit Ausbeuteverluste vermieden werden.

Dadurch und auf Grund dessen, dass das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam nahezu verlustlos zurueckgewonnen und wieder verwendet wird, zeichnet sich das erfindungsgemaesse Verfahren durch eine hohe Ausbeute an Epsilon-Aminocapronsaeure aus.

Ein besonderer materialoekonomischer Vorteil der erfindungsgemaessen Arbeitsweise ist es, dass die als Hydrolyseagentien verwendeten aliphatischen Amine nicht verbraucht, sondern quantitativ aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt, nahezu verlustlos zurueckgewonnen und wieder verwendet werden. Dadurch entsteht kein Verbrauch an Hilfsstoffen, wie Saeuren und Alkalien fuer Hydrolyse und Neutralisation und bzw. oder Reagentien fuer die Ionenaustauscherregeneration, und es fallen keine Mineralsalze oder verbrauchte Regenerationsmittel als Abprodukte an, die entsorgt werden muessen.

Ausfuehrungsbeispiele

Beispiel 1

1000 Gew. Teile eines Gemisches aus 10,0 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 10,0 Masse-% Dimethylamin und 80 Masse-% Wasser werden in einem Autoklaven ueber einen Zeitraum von 6 Stunden auf eine Temperatur von 145 Grad C erhitzt. Dabei stellt sich ein autogener Druck von 1 MPa ein.

Danach wird das Reaktionsgemisch auf Atmosphaerendruck entspannt, wobei ein Teil des Wassers und der ueberwiegende Teil des Amins verdampfen und das Reaktionsgemisch sich dadurch auf 96 Grad C abkuehlt. Die Wasserdaempfe werden kondensiert und das Amin im Kondensat absorbiert.

Das voreingedampfte Reaktionsgemisch (870 Gew.-Teile) enthaelt 9,1 Masse-% Epsilon-Aminocapronsaeure, 3,4 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 2 Masse-% Dimethylamin und 85,5 Masse-% Wasser. Dieses wird anschliessend durch Destillation weiter aufkonzentriert, wobei 213,5 Gew.-Teile Konzentrat mit einem Gehalt von 37,3 Masse-% Epsilon-Aminocapronsaeure, 13,3 Masse-% Epsilon-Caprolactam und 49,4 Masse-% Wasser erhalten werden.

Dieses Konzentrat wird zwecks Abtrennung und Rueckgewinnung des nicht umgesetzten Epsilon-Caprolactams in 6 Stufen hintereinander mit je 150 Gew.-Teilen Trichlorethen extrahiert.

Dabei werden insgesamt 928,2 Gew.-Teile vereinigter Trichlorethen-Extrakt mit 3,1 Masse-% Epsilon-Caprolactam-Gehalt und 185,1 Gew.-Teile Raffinat mit 43,0 Masse-% Epsilon-Aminocapronsaeure und 0,1 Masse-% Epsilon-Caprolactam erhalten.

Dieses Raffinat ergibt nach der Eindampfung unter vermindertem Druck und anschliessender Kristallisation 78,4 Gew.-Teile reine Epsilon-Aminocapronsaeure mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 205-208 Grad C.

Das Kondensat der Entspannungsverdampfung wird mit dem Destillat der Aufkonzentrierung vereinigt und das Gemisch - 813 Gew.-Teile - mit einem Gehalt von 0,2 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 12,1 Masse-% Dimethylamin und 87,7 Masse-% Wasser - wird zur Herstellung weiterer Einsatzgebiete fuer die Hydrolysereaktion verwendet. Damit werden 98 % des eingesetzten Amins zurueckgewonnen und wiederverwendet. Der Trichlorethen-Extrakt wird in 5 Stufen hintereinander mit je 100 Gew.-Teile Wasser extrahiert. Dabei werden insgesamt 527,2 Gew.-Teile vereinigte Wasser-Extrakte mit einem Gehalt an Epsilon-Caprolactam von 5,2 Masse-% und 901 Gew.-Teile Trichlorethen-Raffinat mit einem Epsilon-Caprolactamgehalt von 0,1 Masse-% erhalten.

Die vereinigten Wasser-Extrakte werden zur Herstellung weiterer Einsatzgemische fuer die Hydrolyse-Reaktion und das Trichlorethen-Raffinat zur erneuten Extraktion verwendet. Der Umsatz bezogen auf eingesetztes Epsilon-Caprolactam, abgekuerzt U/E bezeichnet, betraegt 70,4 %. Die Ausbeute an Epsilon-Aminocapronsaeure bezogen auf das umgesetzte Epsilon-Caprolactam, abgekuerzt A/U bezeichnet, betraegt 97,6 %. Der Verlust an Epsilon-Caprolactam belaeuft sich auf 1,88 %.

Beispiel 2 bis 8

Die Ausfuehrung erfolgt analog Beispiel 1

Tabelle 1: Hydrolysebedingungen und Reaktionsprodukte

	2	3	4	5	6	7	8
<u>1. Einsatzprodukt fuer die Hydrolyse</u>							
- Menge (Gew.-Teile)	500	1500	1000	400	400	800	800
- Caprolactam-Konzentration (%)	6,0	8,5	11,0	5,0	15,0	5,0	11,0
- Amin-Komponente	MMA	DMA	MMA	TMA	MEA	DEA	TEA
- Amin-Konzentration (%)	9,0	9,0	11,0	15,0	6,0	5,0	7,0
- Wasser-Konzentration (%)	85,0	82,5	78,0	80,0	79,0	90,0	82,0
<u>2. Hydrolysebedingungen</u>							
- Temperatur (°C)	150	140	140	140	120	170	130
- Autogener Druck (MPa)	0,82	0,90	0,69	1,79	0,46	1,33	0,56
- Hydrolysezeit (h)	5	10,0	8	6	15	2	15
<u>3. Reaktionsprodukt nach der Entspannung auf Atmosphaerendruck (voreingeengt)</u>							
- Temperatur (°C)	99	97	96	95	95	100	98
- Menge (Gew.-Teile)	429	1354	928	334	376	731	555
- Aminocapronsaeurekonzentration (%)	5,5	8,3	9,2	2,3	5,7	2,6	1,7
- Caprolactamkonzentration (%)	2,2	2,2	3,9	4,0	11,0	3,2	10,4
- Aminkonzentration (%)	0,8	2,6	4,3	0,4	1,7	0,1	1,3

MMA = Monomethylamin
 TMA = Trimethylamin
 DEA = Diethylamin

DMA = Dimethylamin
 MEA = Monomethylamin
 TEA = Triethylamin

Tabelle 2: Zusammensetzung der Produkte der destillativen und
extraktiven Aufarbeitung

	Beispiel							
	2	3	4	5	6	7	8	
4. Reaktionsprodukt								
nach der destilla-								
tiven Aufkonzentrie-								
rung (Einsatzprodukt								
<u>in die Extraktion)</u>								
- Menge (Gew.-Teile)	64,2	290,6	235,9	30,9	91,2	66,9	78,8	
- Aminocapronsaeure-								
konzentration (%)	36,8	38,7	36,2	24,9	23,5	28,4	12,0	
- Caprolactamkonzen-								
tration (%)	14,0	9,8	15,0	42,1	45,4	33,9	72,0	
- Wassergehalt (%)	49,2	51,5	48,8	33,0	31,1	37,7	16,0	
5. Raffinat der Ex-								
<u>traktion</u>								
- Menge (Gew.-Teile)	55,2	262,3	200,6	17,9	50,3	44,2	22,1	
- Aminocapronsaeure-								
konzentration (%)	42,8	42,9	42,9	42,9	42,7	43,0	42,5	
- Caprolactamkonzen-								
tration (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
6. Wasser-Extrakt aus								
dem Trichlorethen-								
<u>Extrakt</u>								
- Menge (Gew.-Teile)	259,0	777,8	535,0	263,0	340,5	522,0	554,8	
- Caprolactam-Konzen-								
tration (%)	3,5	3,6	6,5	4,9	11,9	4,2	9,9	

	Beispiel						
	2	3	4	5	6	7	8
<u>7. Gemisch aus dem Kondensat der Entspannungsverdampfung und dem Destillat der destillativen Aufkonzentrierung</u>							
- Menge(Gew.-Teile)	433,9	1205,0	760,8	366,3	305,2	725,6	516,1
- Aminkonzentration (%)	10,2	10,9	14,3	16,1	7,7	5,4	7,8
- Caprolactamkonzentration (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2

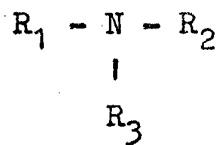
Tabelle 3: Umsatz des Caprolactams, Ausbeute an Aminocaprone, Caprolactam- und Aminverlust

	Beispiel						
	2	3	4	5	6	7	8
<u>8. Ausbeute an Aminocaprone nach der Eindampfung u. Kristallisation</u>							
- Menge(Gew.-Teile)	23,3	111,4	83,8	7,5	21,0	18,7	9,3
-Schmelzpunkt(°C)	204- 206	203- 207	205- 208	203- 207	204- 207	202- 205	203- 208
<u>9. Caprolactam-Umsatz</u>							
U/E (%)	68,3	76,6	67,1	33,2	31,1	41,5	12,5
<u>10. Aminocaprone Ausbeute</u>							
A/U (%)	97,7	98,3	97,9	97,4	97,2	97,1	96,9

	Beispiel						
	2	3	4	5	6	7	8
11. Caprolactam- <u>Verluste (%)</u>	1,3	1,7	2,0	1,4	1,8	31,	2,6
12. Amin-Verluste <u>(%)</u>	1,7	2,7	1,1	1,7	2,1	2,0	4,2

Erfindungsanspruch

1. Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure aus Epsilon-Caprolactam durch Hydrolyse in Gegenwart von mindestens 20 Mol Wasser pro Mol Epsilon-Caprolactam bei Temperaturen ueber 100 Grad C unter autogenem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man waessrige Epsilon-Caprolactam-Loesungen in Gegenwart von mindestens 1 Mol eines aliphatischenamins der allgemeinen Formel



- wobei R_1 eine Methyl- oder Ethylgruppe, R_2 und R_3 ein Wasserstoffatom oder eine Methyl- oder Ethylgruppe sind, pro Mol Epsilon-Caprolactam ueber einen Zeitraum von maximal 15 Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 170 Grad C erhitzt, danach das Reaktionsgemisch innerhalb kurzer Zeit auf eine Temperatur unter 105 Grad C abkuehlt, aus dem Reaktionsgemisch das aliphatische Amin destillativ und das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam, vorteilhafterweise nach destillativer Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches, extraktiv abtrennt und aus der dabei erhaltenen waessrigen Loesung die Epsilon-Aminocapronsäure durch Eindampfung und Kristallisation gewinnt.
2. Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Hydrolyse ein Gemisch aus 5 bis 15 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 5 bis 15 Masse-% Mono- oder Dimethylamin und 70 bis 90 Masse-% Wasser ueber einen Zeitraum von 2 bis 10 Stunden auf Temperaturen zwischen 140 und 150 Grad C erhitzt.
 3. Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Reaktionsgemisch mittels der bei der Absenkung des autogenen Druckes auf Atmospharendruck auftretenden Entspannungsverdampfung abkuehlt.

4. Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäuren nach Punkt 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass man das bei der Entspannungsverdampfung und bzw. oder der destillativen Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches mit den Destillaten abgetrennte Amin durch Absorption, vorzugsweise in den wässrigen Destillaten, zurückgewinnt und erneut zur Hydrolyse einsetzt.
5. Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mittels aliphatischer Halogen-Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise mittels Trichlorethens, abtrennt, zurückgewinnt und in den Prozess zurückführt.
6. Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure nach Punkt 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die bei der Extraktion erhaltenen Lösungen des Epsilon-Caprolactams in den aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen in die Extraktionsstufe des Epsilon-Caprolactam-Herstellungsprozesses einsetzt.