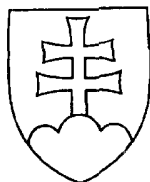


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PATENTOVÁ PRIHLÁŠKA

- (22) Dátum podania prihlášky: **15. 3. 2006**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **11/083 715**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **18. 3. 2005**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **5. 12. 2008**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2008**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru
v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: **PCT/US2006/009231**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: **WO2006/101870**
(96) Číslo európskej patentovej prihlášky:

(11), (21) Číslo dokumentu:

5107-2007

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. (2006):

C07D 223/00
C07D 201/00

(71) Prihlasovateľ: **INVISTA TECHNOLOGIES S. A. R. L., Zürich, CH;**

(72) Pôvodca: **Algeier Alan M., Oak Park, CA, US;**
Ostermaier John J., Orange, TX, US;
Sengupta Sourav K., Wilmington, DE, US;

(74) Zástupca: **Bušová Eva, JUDr., Advokátska kancelária, Bušová, Ursínyová, Bušo, Bratislava, SK;**

(54) Názov **Zlepšený spôsob prípravy kaprolaktámu z nečisteného 6-aminokapronitrilu**

(57) Anotácia:
Vynález sa týka oblasti výroby laktámov z aminonitrilov, a predovšetkým výroby ϵ -kaprolaktámu hydrolytickou cyklizáciou 6-aminokapronitrilu v parnej fáze. Surový kvapalný kaprolaktám zahŕňajúci ϵ -kaprolaktám (CL), 6-aminokapronitril (ACN) a vodu, získaný z cyklizačnej reakcie ACN v parnej fáze sa uvedie do kontaktu s vodíkom v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora za premeny ACN v surovom kvapalnom kaprolaktáme na produkt obsahujúci hexametyléndiamín (HMD) a hexametylénimín (HMI). Počas tejto hydrogenácie sa tetrahydroazepín (THA) premení na HMI. HMD a HMI majú nižšie teploty varu v porovnaní s ACN, a tak sú ľahšie separovateľné z CL v následných destilačných operáciách. Takže sa realizuje spôsob výroby CL z ACN s menším počtom destilačných stupňov a s nižším tlakovým spádom a nižšou teplotou v päte kolóny.

ZLEPŠENÝ SPÔSOB PRÍPRAVY KAPROLAKTÁMU Z NEČISTENÉHO 6-AMINO-KAPRONITRILU

OBLASŤ TECHNIKY

Vynález sa týka oblasti výroby laktámov z aminonitrilov, a predovšetkým výroby ϵ -kaprolaktámu hydrolytickou cyklizáciou 6-aminokapronitrilu v parnej fáze.

DOTERAJŠÍ STAV TECHNIKY

ϵ -Kaprolaktám je prekursor na prípravu Nylónu-6. Nylón-6 sa po prvý raz vyrobil v roku 1899 ohrevom kyseliny 6-amino-hexánovej. Komerčne uskutočniteľná syntéza Nylónu-6 z ϵ -kaprolaktámu bola objavená Paulom Schlackom v I. G. Farbenindustrie v roku 1938. V súčasnosti sa približne 95 % svetového ϵ -kaprolaktámu vyrába z cyklohexanónoxímu Beckmannovým prešmykom. Východiskovým materiálom pre cyklohexanón môže byť cyklohexán, fenol alebo benzén. Cyklohexanón sa získa cez rad redukcií a/alebo oxidácií. Cyklohexanón sa potom nechá zreagovať s hydroxylamínovou soľou, spravidla síranom, za vzniku oxímu a síranu amónneho. Oxím sa preusporiada v koncentrovanej kyseline sírovej a výsledný sulfát laktámu sa neutralizuje amoniakom za vzniku ϵ -kaprolaktámu a ďalšieho síranu amónneho. Následne sa čistý ϵ -kaprolaktám získa pomocou určitého počtu separačných a purifikačných krokov. Tento súčasný spôsob je extrémne kapitálovo náročný a vytvára veľké množstvo odpadu.

Ekonomicky atraktívny spôsob výroby kaprolaktámu používa ako prekursor 6-aminokapronitril. Patent US 2 301 964 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) opisuje spôsob výroby laktámov z aminonitrilov a vody v kvapalnej fáze. Hydrolýza a súčasná tvorba laktámu prebiehajú rýchlo, pokiaľ aminonitril reaguje v

slabom vodnom roztoku. Používajú sa teploty od približne 200 °C do približne 375 °C. Aminonitril a voda sa udržuujú pri tejto reakčnej teplote nie viac ako 1 hodinu. Reakcia sa výhodne katalyzuje sírovodíkom.

Patent US 2 357 484 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) opisuje katalytický spôsob prípravy N-substituovaných amidov v parnej fáze zahŕňajúci vedenie v paru premenenej zmesi vody a alifatického aminonitrilu, obsahujúceho aspoň jednu aminonitrilovú časť, nad katalyzátorom dehydratačného typu pri teplote spravidla od približne 150 °C do približne 500 °C v čase nie dlhšom ako 1 minúta. Pokiaľ sa použije alifatický aminonitril s otvoreným reťazcom, v ktorom sú aminoskupiny a nitrilové skupiny oddelené aspoň dvoma atómami uhlíka v susediacom stave, potom je získaným produktom laktám.

V posledných rokoch sa lacný adiponitril (ADN) vyrábal priamou hydrogenáciou butadiénu. Toto viedlo k obnovenému záujmu o Martinov CL spôsob, pretože lacný ADN je možné čiastočne hydrogenovať a rafinovať za vzniku nečisteného produktu, ktorý obsahuje ACN. Tento produkt môže obsahovať niektoré vedľajšie produkty hydrogenačnej reakcie, za zmienku stojí tetrahydroazepín (THA).

Patent US 6 716 977 opisuje spôsob výroby CL z nečisteného ACN obsahujúceho THA, pričom tento spôsob zahŕňa nasledujúce kroky:

(1) uvedenie nečisteného ACN do kontaktu s vodou pri zvýšenej teplote v prítomnosti dehydratačného katalyzátora, pričom ako nečistený ACN, tak voda sú v parnej fáze, za vzniku reakčného produktu v parnej fáze, ktorý obsahuje CL, amoniak, vodu, ACN a THA;

(2) separáciu amoniaku a väčšej časti vody z reakčného produktu v parnej fáze za vzniku surového kvapalného CL obsahujúceho CL, ACN a THA;

(3) zavedenie surového kvapalného CL do destilačnej kolóny pre nízkovriace látky a odstránenie väčšej časti THA a aj ACN ako destilát kolóny pre nízkovriace látky, a odstránenie CL, vysokovriacich látok a najvyššie malej časti THA a ACN ako nízkovriace destilačné zvyšky; a

(4) zavedenie nízkovriacich destilačných zvyškov do destilačnej kolóny pre vysokovriace látky a odstránenie CL a najvyššie malej časti vysokovriacich látok ako destilát kolóny pre vysokovriace látky a odstránenie väčšej časti vysokovriacich látok ako vysokovriace destilačné zvyšky.

Pri tomto spôsobe separácie ACN a THA z CL vyžaduje značný počet stupňov v kolóne pre nízkovriace látky vzhľadom k ťažkej separácii. Veľký počet stupňov v tejto kolóne spôsobí zvýšený tlakový spád a príliš vysokú teplotu v päte kolóny. Bolo by teda žiadúce vyvinúť spôsob výroby CL z ACN, pri ktorom by sa prímеси v surovom kaprolaktámovom produkte premenili na druhy majúce vyšší tlak vodnej páry, ktoré by vyžadovali menej destilačných stupňov.

PODSTATA VYNÁLEZU

V rámci vynálezu sa surový kvapalný kaprolaktám zahŕňajúci ϵ -kaprolaktám (CL), 6-aminokapronitril (ACN) a vodu, získaný z cyklizačnej reakcie ACN v parnej fáze

uvedie do kontaktu s vodíkom v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora za premeny ACN v surovom kvapalnom kaprolaktáme na produkt obsahujúci hexametyléndiamín (HMD) a hexametylénimín (HMI). Počas tejto hydrogenácie sa tetrahydroazepín (THA) premení na HMI. HMD a HMI majú nižšie teploty varu v porovnaní s ACN, a tak sú ľahšie separovateľné z CL v následných destilačných operáciách. Takže sa realizuje spôsob výroby CL z ACN s menej destilačnými stupňami (čiže s nižším tlakovým spádom a nižšou pätnou teplotou). Vynálezom je teda spôsob výroby ϵ -kaprolaktámu (CL) z 6-aminokapronitrilu (ACN), zahŕňajúci:

(a) kontaktovanie parnej zmesi ACN a vody v reaktore obsahujúcom dehydratačný katalyzátor za vzniku reakčného produktu v parnej fáze obsahujúceho CL, amoniak, vodu a ACN;

(b) separáciu amoniaku a väčšej časti vody z reakčného produktu v parnej fáze za vzniku surového kvapalného kaprolaktámu obsahujúceho CL, ACN a malé časti vody;

(c) kontaktovanie surového kvapalného kaprolaktámu s vodíkom v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora za vzniku hydrogenovaného surového kaprolaktámu obsahujúceho CL, HMI, HMD a vodu;

(d) odstránenie vody a HMI z hydrogenovaného surového kaprolaktámu v dehydratačnej kolóne za vzniku bezvodého surového kaprolaktámu obsahujúceho CL a HMD;

(e) zavedenie bezvodého surového kaprolaktámu do destilačnej kolóny pre nízkovriace látky, kde destilát kolóny pre nízkovriace látky obsahuje HMD, a nízkovriace destilačné zvyšky obsahujú CL a vysokovriace látky; a

(f) zavedenie nízkovriacich destilačných zvyškov do destilačnej kolóny pre vysokovriace látky, kde destilát kolóny pre vysokovriace látky obsahuje CL a destilačné zvyšky kolóny pre vysokovriace látky obsahujú vysokovriace látky.

PREHLAD OBRÁZKOV NA VÝKRESOCH

Výkresy sa skladajú z dvoch obrázkov, pričom obr. 1 a obr. 2, znázorňujú vývojové diagramy ilustrujúce dve alternatívne uskutočnenia spôsobu podľa vynálezu.

PODROBNÝ OPIS VYNÁLEZU

Pokiaľ ide o obr. 1, tento znázorňuje systém **10**, ktorý predstavuje jedno uskutočnenie vynálezu. Prúd 6-aminokapronitrilu (ACN) **12**, ktorý prípadne obsahuje tetrahydroazepín (THA) a dimér ACN, a prúd **16** vody sa zavedú do mixéra **14**. Molárny pomer vody k ACN sa udržiava v rozmedzí približne 1:1 až 10:1. ACN prúd **12** môže obsahovať približne 0 až približne 1200 ppm tetrahydroazepínu (THA) a približne 0 až približne 2 % hmotn. diméru ACN. ACN prúd **12** a prúd **16** vody by mali obsahovať menej ako približne 0,1 % hmotn. rozpusteného kyslíka, čo je možné realizovať prekrytím ACN a vody dusíkovou clonou pred zavedením do mixéra **14**. Mixér **14** dôkladne premieša ACN prúd **12** a prúd **16** vody. Je možné použiť statický mixér, ako je napríklad mixér s obchodným označením Kenix. Kvapalná zmes ACN a vody získaná v mixéri **14** sa zavedie do odparky **18**, do ktorej sa dodáva teplo za účelom odparenia kvapalnej zmesi za vzniku parnej zmesi ACN a vodnej pary **20**. Elektrický ohrev,

metóda tepelného prenosu medzi procesmi, systém na báze vodnej pary alebo horúceho oleja používajúci vhodnú teplosmennú tekutinu, napríklad materiál predávaný spoločnosťou Dow Chemical Company pod obchodným označením „Dowtherm-A“ je možné použiť na dodávku tepla. Parná zmes **20** je výhodne pri teplote v rozmedzí približne 160 °C až približne 190 °C a tlaku nižšom ako približne 30 psig (323 kPa). Parná zmes **20** sa zavedie do prehrávača **22**, v ktorom sa parná zmes **20** ďalej ohrieva na teplotu v rozmedzí približne 220 °C až približne 300 °C za vzniku prehriatej zmesi **24** ACN par a vodnej pary. Elektrický ohrev, metóda tepelného prenosu medzi procesmi, vysokotlakový systém na báze vodnej pary alebo horúceho oleja používajúci vhodnú teplosmennú tekutinu, napríklad materiál predávaný spoločnosťou Dow Chemical Company pod obchodným označením „Dowtherm-A“ je možné použiť na dodávku tepla do prehrievača **22**.

Prehriata para **24** opúšťa prehrievač **22** a zavádza sa do reaktora **26** na syntézu kaprolaktámu. Reaktor **26** obsahuje dehydratačný katalyzátor, ako uvádza Martin, napríklad aktivovaný oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid vanádu, apod. Reaktorom môže byť reaktor s fixným lôžkom alebo reaktor s fluidným lôžkom. Reakčné teplo sa z reaktora **26** odvádza pomocou teplosmenného média (nie je znázornené), ktoré výhodne kontroluje reakčnú teplotu v rozmedzí približne 250 °C až približne 325 °C. Vhodným teplosmenným médiom je materiál predávaný spoločnosťou Dow Chemical Company pod obchodným označením „Dowtherm-A“. Alternatívne môže reaktor **26** obsahovať množinu reakčných zón s adiabatickou vrstvou výplne usporiadaných za sebou s medzistupňovým chladením (nie je znázornené). Reakcia prebiehajúca vnútri reaktora **26** produkuje CL a amoniak.

Reaktor **26** opúšťa prúd **28** produktu v parnej fáze, ktorý obsahuje približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. CL, zodpovedajúce stechiometrické množstvo amoniaku, približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. vody, približne 0 až približne 5 % hmotn. nezreagovaného ACN, a približne 0 až približne 1 % hmotn. THA. Prúd **28** produktu sa zavádza do deflegmátora **30**, ktorý pracuje pri teplote výhodne vyššej ako približne 150 °C a tlaku v rozmedzí približne 1 atm až približne 2 atm (101 až 203 kPa). Deflegmátor **30** kondenzuje časť vody, CL, nezreagovaného ACN a v podstate všetok THA, ktorý môže byť prítomný, za vzniku kvapalného prúdu **32**. Kvapalný prúd **32** obsahuje viac ako približne 90 % hmotn. a výhodne viac ako približne 99 % hmotn. CL, menej ako približne 5 % hmotn. a výhodne menej ako približne 1 % hmotn. ACN, približne 0 až približne 5 % hmotn. vody, približne 900 ppm THA, približne 300 ppm hexametylénimínu (HMI) a menej ako približne 1000 ppm diméru ACN. Deflegmátor **30** rovnako opúšťa prúd **34** pary, ktorý obsahuje vodnú paru a plynný amoniak (približne 10 % hmotn. až približne 20 % hmotn. NH_3 a približne 80 % hmotn. až približne 90 % hmotn. vody).

Kvapalný prúd **32** i prúd **34** pary sa zavedú do rôznych stupňov destilačnej kolóny **36** na odstraňovanie amoniaku. Kvapalný prúd **32** sa zavedie do nižšej časti kolóny **36**, zatiaľ čo prúd **34** pary sa zavádza do stupňa nad stupňom, do ktorého sa zavádza kvapalný prúd **32**. Destilačná kolóna **36** na odstraňovanie amoniaku obsahuje poschodia (nie sú znázornené) a pracuje pri tlaku, ktorý je o niečo vyšší ako je atmosférický tlak (napr. približne 1 atm až približne 2 atm, tzn. približne 101 kPa až približne 203 kPa), pri teplote v rozmedzí približne 100 °C až približne 160 °C a s refluxným pomerom v rozmedzí približne 0,1 až 0,5. Destilačná kolóna **36** na odstraňovanie amoniaku odstraňuje v podstate všetok amoniak ako destilát **38** spoločne s väčšinou vody. Zloženie destilátu

38 je približne 10 % hmotn. až približne 20 % hmotn. NH_3 , približne 0 až približne 0,5 % hmotn. HMI a približne 80 % hmotn. až približne 90 % hmotn. vody. Destilát **38** sa zavádza do vysokotlakovej kolóny **40** na purifikáciu amoniaku, ktorá obsahuje poschodia a ktorá pracuje s refluxným pomerom približne 0,1 až 1. Z vysokotlakovej kolóny **40** na purifikáciu amoniaku sa bezvodý amoniakový produkt odvádza ako destilát **42** a voda (spoločne s menej ako približne 0,5 % hmotn. organických materiálov) sa odstraňuje ako destilačné zvyšky **44**. Tlak vo vysokotlakovej kolóne **40** na purifikáciu amoniaku je možné meniť, v závislosti od teploty dostupných teplo odvádzajúcich tekutín (nie sú znázornené). Destilačná kolóna **36** na odstraňovanie amoniaku produkuje surový kvapalný kaprolaktám ako destilačné zvyšky **46**, ktoré obsahujú menej ako približne 5 % hmotn. vody, približne 0 až približne 10 % hmotn. nezreagovaného ACN, menej ako približne 0,5 % hmotn. nezreagovaného THA, viac ako približne 90 % hmotn. CL, a niektoré vysokovriace látky. Destilačná kolóna **36** na odstraňovanie amoniaku môže obsahovať poschodia alebo výplň (nie je znázornené), a výhodne pracuje pri teplote zvyškov nižšej ako približne 160 °C, aby sa minimalizovala tvorba CL oligomérov.

Destilačné zvyšky **46** po destilácii odstraňujúcej amoniak obsahujúce surový kvapalný kaprolaktám sa uvedú do kontaktu s prúdom **68** vodíka v hydrogenáčnom reaktore **70** za vzniku hydrogenovaného surového kaprolaktámu **72**. ACN a THA v surovom kaprolaktáme **46** reagujú s vodíkom za vzniku HMD a HMI. Molárny pomer vodíka **68** k CL v surovom kvapalnom kaprolaktáme destilačných zvyškov **46** sa pohybuje v rozmedzí približne 1:50 až 1:1. Hydrogenovaný surový kaprolaktám **72** obsahuje približne 0,2 % hmotn. HMI, približne 0 až približne 5 % hmotn. HMD, menej ako približne 50 ppm THA a menej ako približne 300 ppm ACN. Hydrogenačný reaktor **70** sa udržiava približne pri 50 °C až

približne 130 °C a tlaku približne 50 psia až približne 2500 psia (približne 345 kPa až približne 17 237 kPa), výhodne približne 200 psia až približne 600 psia (približne 1379 kPa až približne 4137 kPa).

Hydrogenačný reaktor **70** obsahuje hydrogenačný katalyzátor (nie je znázornený). Hydrogenačný katalyzátor môže byť na báze prvkov zo skupiny prechodných kovov periodickej tabuľky, ako napríklad Ni, Co, Rh, Pd, a Pt. Promočné prvky je možné pridať do katalyzátora za účelom zlepšenia aktivity a selektívnosti katalyzátora. Príklady vhodných promotorov sú lítium, sodík, draslík, horčík, vápnik, titán, molybdén, chróm, železo, paládium, platina, meď, hliník a kremík. Existuje celý rad v danom odbore známych spôsobov na prípravu katalyzátora a veľa katalyzátorov je komerčne dostupných. Katalyzátory môžu obsahovať nosný materiál, ako napríklad uhlík, oxid hlinitý, alebo oxid kremičitý, alebo môžu byť poskytované bez nosného materiálu, napríklad vo forme katalytických kovových húb, známych ako katalyzátory Raneyho-typu, alebo redukovaných kovových oxidov, ktoré sú svojim obsahom nominálne celkom metalické. Výhodným katalyzátorom je Raney-Ni.

Hydrogenovaný surový kaprolaktám **72** sa zavádza do vákuovej dehydratačnej kolóny **48**, pracujúcej pri teplote v rozmedzí približne 60 °C až približne 150 °C a tlaku v rozmedzí približne 20 mm Hg až približne 100 mm Hg (približne 2,7 kPa až približne 13,3 kPa), a refluxnom pomere približne 0,5. Vákuová dehydratačná kolóna **48** obsahuje štruktúrovanú výplň (nie je znázornená). Voda a HMI sa odvádzajú z dehydratačnej kolóny **48** ako destilát **50** dehydratačnej kolóny, ktorý obsahuje približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. HMI a približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. vody. Dehydratačné destilačné zvyšky **52** sa odstránia z dehydratačnej kolóny **48**. Dehydratačné destilačné zvyšky **52** obsahujú približne 95 %

hmotn. až približne 99,5 % hmotn. CL, približne 0,1 % hmotn. až približne 5 % hmotn. HMD a menej ako približne 1 % hmotn. vysokovriacich látok. Výhodne dehydratačná kolóna 48 pracuje pri teplote zvyškov nižšej ako približne 160 °C, aby sa minimalizovala tvorba CL oligomérov, ktoré buď predstavujú straty výťažku, alebo môžu inak komplikovať uvedený spôsob.

Dehydratačné destilačné zvyšky **52** sa zavádzajú do vákovej destilačnej kolóny **54** pre nízkovriace látky, pracujúce s teplotou zvyškov nižšou ako približne 160 °C. Kolóna **54** pre nízkovriace látky obsahuje štruktúrovanú výplň (nie je znázornená) a pracuje pri absolútnom tlaku v rozmedzí približne 5 mm Hg až približne 40 mm Hg (približne 0,7 kPa až približne 5,3 kPa), a výhodne približne pri 10 mm Hg absolútne (približne 1,3 kPa) s refluxným pomerom v rozmedzí približne 20 až 50. Destilát **56** kolóny pre nízkovriace látky je odvádzaný z kolóny **54** pre nízkovriace látky. Destilát **56** kolóny pre nízkovriace látky obsahuje nezreagovaný HMD a časť CL, napr. približne 50 % hmotn. HMD a približne 50 % hmotn. CL. Nízkovriace destilačné zvyšky **58** sa odvádzajú z kolóny **54** pre nízkovriace látky. Nízkovriace destilačné zvyšky **58** obsahujú CL a menej ako približne 1 % hmotn. vysokovriacich látok.

Nízkovriace destilačné zvyšky **58** sa zavádzajú do destilačnej kolóny **60** pre vysokovriace látky, ktorá obsahuje štruktúrovanú výplň (nie je znázornená). Destilačná kolóna **60** pre vysokovriace látky pracuje pri sub-atmosférickom tlaku, napr. v rozmedzí približne 10 mm Hg absolútnych až približne 40 mm Hg absolútnych (približne 1,3 kPa - približne 5,3 kPa), a výhodne približne 10 mm Hg absolútnych (približne 1,3 kPa) a s teplotou zvyškov nižšou ako približne 160 °C. Refluxný pomer bol menej ako približne 1. Vyskovriace látky a malá časť (menej ako približne 5 % hmotn.) zavádzaného CL sa odvádzali

ako destilačné zvyšky kolóny **64** pre vysokovriace látky. Väčšina (vyššia ako približne 95 % hmotn.) zavádzaného CL sa odvádza ako destilát **62** kolóny pre vysokovriace látky. Tento destilát kolóny **62** pre vysokovriace látky má vyššiu ako 99,5% čistotu CL. Pokiaľ je to žiadúce, potom je možné destilačné zvyšky **64** kolóny pre vysokovriace látky zavádzať do stieranej filmovej odparky (nie je znázornená) s cieľom izolovať CL, ktorý je prítomný v destilačných zvyškoch kolóny **64** pre vysokovriace látky. Tento izolovaný CL je možné zavádzať do destilačnej kolóny **60** pre vysokovriace látky.

Pokiaľ sa spôsob podľa vynálezu realizuje v komerčnom meradle, potom bude mať významné množstvo vody za následok prúdy **44** a **50**. V snahe zvýšiť ekonomickú účinnosť tohto spôsobu je možné tieto prúdy zlúčiť, vhodne spracovať a recyklovať späť do spôsobu. Obr. 2 ukazuje systém **100**, ktorý predstavuje druhé uskutočnenie vynálezu.

Prúd 6-aminokapronitrilu (ACN) **120**, prípadne obsahujúci THA a dimér ACN, a prúd **160** vody sa zavedú do mixéra **140**. Molárny pomer vody k ACN sa udržiava v rozmedzí približne 1:1 až 10:1. ACN Prúd **120** môže obsahovať približne 0 až 1200 ppm tetrahydroazepínu a približne 0 až 2 % hmotn. diméru ACN. ACN prúd **120** a prúd **160** vody by mali obsahovať menej ako približne 0,1 % hmotn. rozpusteného kyslíka, čo je možné realizovať vytvorením dusíkovej clony nad ACN a vodou pred ich zavedením do mixéra **140**. Mixér **140** dôkladne premieša ACN prúd **120** a prúd **160** vody. Je možné použiť statický mixér, ako napríklad mixér s obchodným označením Kenix. Kvapalná zmes ACN a vody získaná v mixéri **140** sa zavedie do odparky **180**, do ktorej sa dodáva teplo za vzniku parnej zmesi **200** ACN a vodnej pary. Elektrický ohrev, metóda tepelného prenosu medzi procesmi, systém na báze vodnej pary alebo horúceho oleja používajúci vhodnú teplosmennú tekutinu, napríklad materiál predávaný

spoločnosťou Dow Chemical Company pod obchodným označením „Dowtherm-A“ je možné použiť na dodávku tepla. Parná zmes **200** je pri teplote v rozmedzí približne 160 °C až približne 190 °C a tlaku menej ako približne 30 psig (približne 323 kPa). Parná zmes **200** sa zavedie do prehrievača **220**, v ktorom sa parná zmes **200** ďalej ohrieva na teplotu v rozmedzí približne 220 °C až približne 300 °C za vzniku prehriatej zmesi **240** ACN par a vodnej pary. Elektrický ohrev, metóda tepelného prenosu medzi procesmi, vysokotlakový systém na báze vodnej pary alebo horúceho oleja používajúci vhodnú teplosmennú tekutinu, napríklad materiál predávaný spoločnosťou Dow Chemical Company pod obchodným označením „Dowtherm-A“ je možné použiť na dodávku tepla do prehrievača **220**. Prehriata para **240** opúšťa prehrievač **220** a zavádza sa do reaktora **260** na syntézu CL. Reaktor **260** obsahuje dehydratačný katalyzátor, definovaný Martinom, ako napríklad aktivovaný oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxid vanádu, apod. Reaktorom môže byť reaktor s fixným lôžkom alebo reaktor s fluidným lôžkom.

Reakčné teplo sa odvádza z reaktora **260** pomocou teplosmenného média (nie je znázornené), ktoré výhodne udržiava reakčnú teplotu v rozmedzí približne 250 °C až približne 325 °C. Vhodným teplosmenným médiom je materiál predávaný spoločnosťou Dow Chemical Company pod obchodným označením „Dowtherm-A“. Alternatívne môže reaktor **260** obsahovať množinu reakčných zón s adiabatickou vrstvou výplne usporiadaných za sebou s medzistupňovým chladením (nie je znázornené). Reakcia prebiehajúca vnútri reaktora **260** produkuje CL a amoniak.

Reaktor **260** opúšťa prúd **280** produktu v parnej fáze, ktorý obsahuje približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. CL, zodpovedajúce stechiometrické množstvo amoniaku, približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. vody, približne 0 až približne 5 % hmotn. nezreagovaného ACN a približne 0 až

približne 1 % hmotn. THA. Pri tomto uskutočnení sa prúd **280** produktu v parnej fáze vedie priamo, bez kondenzácie, do nižšej časti destilačnej kolóny **300** na odstraňovanie amoniaku. Kolóna **300** na odstránenie amoniaku obsahuje poschodia (nie sú znázornené) a pracuje pri tlaku o niečo vyššom, ako je atmosférický tlak (napr. približne 1 atm až približne 2 atm, tzn., približne 101 kPa až približne 203 kPa), pri teplote zvyškov v rozmedzí približne 100 °C až približne 170 °C a s refluxným pomerom v rozmedzí približne 0,1 až 5. Kolóna **300** na odstránenie amoniaku odstraňuje v podstate všetok amoniak a väčšinu vody v hlavovom prúde **320**. Kolóna **300** na odstránenie amoniaku je opatrená kondenzátorom **340** majúcom dostatočnú kapacitu na kondenzáciu hlavového prúdu **320** za vzniku kvapalného refluxného prúdu **360**, prúdu **380** kvapalného destilátu a prúdu malého množstva nekondenzovateľných par (nie je znázornené). Alternatívne je možné prúd **280** produktu v parnej fáze viesť cez chladič (nie je znázornený), kde sa para ochladí, ale na teplotu nižšiu, ako je jej teplota kondenzácie, ako opatrenie redukujúce požiadavky na kondenzátor **340**, zatiaľ čo obmedzuje tvorbu CL oligomérov. Chladiacim médiom pre chladič môže byť napríklad cirkulujúca studená voda, vzduch, ďalšie prevádzkové prúdy, alebo ďalšie teplosmenné médiá.

Kvapalný destilát **380** sa zavádza do vysokotlakovej kolóny **400** na purifikáciu amoniaku obsahujúcej poschodia (nie sú znázornené) a pracujúcej s refluxným pomerom v rozmedzí približne 0,1 až 1, z ktorej je bezvodý amoniakový produkt odvádzaný ako destilát **420** a voda (spoločne s menej ako približne 0,5 % hmotn. organických materiálov) je odvádzaná ako destilačné zvyšky **440**. Tlak v kolóne **400** na purifikáciu amoniaku je možné meniť, v závislosti od teploty dostupných teplo odvádzajúcich tekutín (nie je znázornené). Kolóna **300** na odstránenie amoniaku produkuje surový kvapalný kaprolaktám **460**

ako destilačné zvyšky, ktoré obsahujú menej ako približne 0,5 % hmotn. vody, približne 0 až približne 10 % hmotn. nezreagovaného ACN, menej ako približne 0,5 % hmotn. THA, viac ako približne 90 % hmotn. CL a menej ako približne 3 % hmotn. vysokovriacich látok. Kolóna **300** na odstránenie amoniaku môže obsahovať poschodia alebo výplň (nie je znázornené), a výhodne pracuje s teplotou zvyškov nižšou ako približne 160 °C, aby sa minimalizovala tvorba CL oligomérov.

Surový kvapalný kaprolaktám **460** sa uvedie do kontaktu s prúdom **680** vodíka v hydrogenačnom reaktore **700** za vzniku hydrogenovaného surového kaprolaktámu **720**. ACN a THA v surovom kaprolaktáme reagujú s vodíkom za vzniku HMD a HMI. Molárny pomer vodíka **680** k CL v surovom kvapalnom kaprolaktáme **460** sa pohybuje v rozmedzí približne 1:50 až 1:1. Hydrogenovaný surový kaprolaktám **720** obsahuje približne 0,2 % hmotn. HMI, približne 0 až približne 5 % hmotn. HMD, menej ako približne 50 ppm THA a menej ako približne 300 ppm ACN. Hydrogenačný reaktor **700** sa udržiava približne pri 50 °C až približne 130 °C a tlaku približne 50 psia až približne 2500 psia (približne 345 kPa až približne 17237 kPa), výhodne približne 200 psia až približne 600 psia (približne 1379 kPa až približne 4137 kPa).

Hydrogenačný reaktor **700** obsahuje hydrogenačný katalyzátor. Hydrogenačný katalyzátor môže byť na báze prvkov zo skupiny prechodných kovov periodické tabuľky, ako napríklad Ni, Co, Rh, Pd a Pt. Promočné prvky je možné pridať do katalyzátora s cieľom zlepšiť aktivitu a selektivnosť katalyzátora. Príklady vhodných promotorov sú lítium, sodík, draslík, horčík, vápnik, titán, molybdén, chróm, železo, paládium, platina, meď, hliník a kremík. Existuje celý rad v danom odbore známych spôsobov na prípravu katalyzátora a veľa katalyzátorov je komerčne dostupných. Katalyzátory môžu obsahovať nosný materiál, ako napríklad uhlík, oxid hlinitý,

alebo oxid kremičitý, alebo môžu byť poskytované bez nosného materiálu, napríklad vo forme katalytických kovových húb, známych ako katalyzátory Raneyho-typu, alebo redukovaných kovových oxidov, ktoré sú svojim obsahom nominálne úplne metalické. Výhodným katalyzátorom je Raney-Ni.

Hydrogenovaný surový kaprolaktám **720** sa zavádza do vákuovej dehydratačnej kolóny **480** pracujúcej pri teplote v rozmedzí približne 60 °C až približne 150 °C a tlaku v rozmedzí približne 20 mm Hg absolútnych až približne 100 mm Hg absolútnych (približne 2,7 kPa až približne 13,3 kPa), s refluxným pomerom približne 0,5. Vákuová dehydratačná kolóna **480** obsahuje štruktúrovanú výplň (nie je znázornená). Voda a HMI sa odvádzajú z dehydratačnej kolóny **480** ako destilát **500** dehydratačnej kolóny obsahujúci približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. HMI a približne 30 % hmotn. až približne 70 % hmotn. vody. Dehydratačné destilačné zvyšky **520** sa odvádzajú z dehydratačnej kolóny **480**. Dehydratačné destilačné zvyšky **520** obsahujú približne 95 % hmotn. až približne 99,5 % hmotn. CL, približne 0,1 % hmotn. až približne 5 % hmotn. HMD, a menej ako približne 1 % hmotn. vysokovriacich látok. Výhodne vakuová dehydratačná kolóna **480** pracuje s teplotou zvyškov nižšou ako približne 160 °C, aby sa minimalizovala tvorba CL oligomérov, ktoré znižujú výťažok alebo môžu inak komplikovať uvedený spôsob.

Dehydratačné destilačné zvyšky **520** sa zavádzajú do destilačnej kolóny **540** pre nízkovriace látky, ktorá pracuje s teplotou zvyškov nižšou ako približne 160 °C a pri sub-atmosférickom tlaku. Kolóna **540** pre nízkovriace látky obsahuje štruktúrovanú výplň (nie je znázornená) a pracuje pri tlaku v rozmedzí približne 5 mm Hg absolútnych až 40 mm Hg absolútnych (približne 0,7 kPa až 5,3 kPa), a výhodne približne pri 10 mm Hg absolútnych (približne 1,3 kPa), s refluxným pomerom v

rozmedzí približne 20 až 50. Destilát **560** kolóny pre nízkovriace látky sa odvádza z kolóny **540** pre nízkovriace látky. Destilát **560** kolóny pre nízkovriace látky obsahuje HMD a CL (približne 50 % hmotn. HMD, 50 % hmotn. CL). Nízkovriace destilačné zvyšky **580** sa odvádzajú z kolóny **540** pre nízkovriace látky. Nízkovriace destilačné zvyšky **580** obsahujú CL a menej ako približne 1 % hmotn. vysokovriacich látok. Nízkovriace destilačné zvyšky **580** sa zavádzajú do destilačnej kolóny **600** pre vysokovriace látky, obsahujúcej štruktúrovanú výplň (nie je znázornená) a pracujúcej pri sub-atmosférickom tlaku (napr. v rozmedzí približne 10 mm Hg až približne 40 mm Hg absolútnych, tzn. približne 1,3 kPa až približne 5,3 kPa, a výhodne približne pri 10 mm Hg absolútnych, tzn. približne 1,3 kPa), s teplotou zvyškov nižšou ako približne 160 °C a s refluxným pomerom menším ako približne 1. Vyskovriace látky a malá časť (menej ako približne 5 % hmotn.) zavádzaného CL sa odvádzajú ako destilačné zvyšky **640** kolóny pre vysokovriace látky. Väčšina (viac ako približne 95 %) zavádzaného CL sa odvádza ako destilát **620** kolóny pre vysokovriace látky. Tento CL v destiláte **620** kolóny pre vysokovriace látky má vyššiu ako približne 99,5% čistotu. Pokiaľ je to žiadúce, potom je možné destilačné zvyšky **640** kolóny pre vysokovriace látky zavádzať do stieranej filmovej odparky (nie je znázornená), kde sa izoluje CL, ktorý je prítomný v destilačných zvyškoch **640** kolóny pre vysokovriace látky. Tento izolovaný CL je možné zavádzať do destilačnej kolóny **600** pre vysokovriace látky. Pokiaľ sa spôsob podľa vynálezu realizuje v komerčnom meradle, potom značné množstvo vody vedie k vzniku prúdov **440** a **500**. V snahe zvýšiť ekonomickú účinnosť tohto spôsobu je možné tieto prúdy zlúčiť, vhodne spracovať a recyklovať späť do spôsobu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Zariadenie na výrobu kaprolaktámu

Dvojstupňový adiabatický reaktor sa použil na demonštráciu syntézy ϵ -kaprolaktámu (CL) v parnej fáze hydrolytickou cyklizáciou 6-aminokapronitrilu (ACN). Experimentálna zostava bola tvorená:

- Dvoma bubnovými podávačmi, z ktorých jeden obsahoval destilovanú vodu, a ďalší ACN. Obidva bubnové podávače sa udržiavali pod dusíkovou clonou a vopred postriekali dusíkom s cieľom odstrániť rozpustený kyslík.
- Odparkou skladajúcej sa z oplášťovanej 1½ palcovej rúrky z nehrdzavejúcej oceli a vyhrievanou 140 psig (965 kPa) vodnej pary v plášti. Odparka sa plnila bubnovými podávačmi pomocou dvoch odmerných čerpadiel. Medzi odparku a čerpadlá sa umiestnil statický mixér, ktorého cieľom bolo zaistiť kompletne premiešanie reakčných zložiek. V prípade potreby sa k dnu odparky pripojilo potrubie na odkalovanie odparky.
- Elektricky vyhrievaným prehrievačom, ktorý odoberá paru z odparky a prehrieva ju na požadovanú vstupnú teplotu reaktoru.
- Adiabatickým reaktorom s dvoma stupňami - stupňom 1 a stupňom 2.
- Stupňom 1 reaktoru bol dobre izolovaný a vyrobený z rúrky z nehrdzavejúcej oceli majúcej dĺžku 3 stopy a priemer 1½ palca. Tento reaktor sa naplnil peletami katalyzátora a obsahoval štyri elektrické topné telesá. Dve topné telesá, obtáčajúce

reaktor sa regulovali manuálne pomocou Powerstat, navrhnutých na dopĺňovanie tepla unikajúceho cez izoláciu reaktora, ktoré môžu byť v prípade tohto malého experimentálneho meradla, kde sú pomery merný povrch k objemu podstatne väčšie ako v komerčnom výrobnom meradle, významné. Ďalej sú pridané ďalšie dve topné telesá, vždy jedno na každý koniec reaktora, ktoré majú kompenzovať tepelné straty na koncoch. Tieto sa automaticky regulovali nastavením teplôt, meraných pomocou termočlánkov umiestnených medzi topnými telesami a koncami reaktora. Teplomerná nádrž, ktorá obsahovala dva viacbodové termočlánky, sa nainštalovala pozdĺž reaktora s cieľom merať devätnásť teplôt po celej dĺžke reaktora.

- Stupňom 2 reaktora bol dobre izolovaný a vyrobený z rúrky z nehrdzavejúcej oceli dlhej 7 stôp s priemerom $1\frac{1}{2}$ palca. Tento reaktor sa naplnil peletami katalyzátora a obsahoval štyri elektrické topné telesá, usporiadané rovnako ako v prípade stupňa 1 reaktora. Tento reaktor obsahoval vnútorný termočlánok na každom konci reaktora, ktorý umožní monitorovať vstupnú a výstupnú teplotu.

- Vyhrievanou postupovou linkou, ktorá pôsobí ako chladič, spájajúci uvedené dva stupne reaktora.

- Kondenzačným systémom bolo dvojstupňové zariadenie. Stupeň jedna spôsobil väčšinu kondenzácie a stupeň dva poskytol finálnu kondenzáciu kondenzovateľných materiálov zmiešaných s odparujúcim sa amoniakom.

- Nádrž na príjem produktu (55 galónový sud) na naberanie surového kaprolaktámového roztoku na ďalšie spracovanie a analýzu.

Výroba kaprolaktámu

Vodný roztok kaprolaktámu (CL) sa pripravil hydrolytickou cyklizáciou 6-aminokapronitrilu (ACN) v parnej fáze pri použití aktivovaného oxidu hlinitého ako katalyzátora, ako to opisuje E. L. Martin v patente US 2 357 484. Prvý a druhý stupeň reaktora sa naplnili 600 g, resp. 1197 g 1/8" valcových extrudátov katalytického aktivovaného oxidu hlinitého. 20 g/min ACN a 40 g/min vody sa premiešalo v mixéri, a odparovalo v odparke pri 186 °C, pri použití 140 psig (965 kPa) vodných par na strane obalu odparky. Prúd pary opúšťajúci odparku sa potom prehriat na 220 °C a reakčné zložky, obsahujúce 33 % hmotn. ACN v prehriatej vodnej pare, sa zaviedli do 2. stupňa reaktorového systému pri hmotnostnej hodinovej priestorovej rýchlosti 0,7 h⁻¹. Prvý a druhý stupeň reaktora sa vykonávali pri vstupnej/výstupnej teplote približne 256 °C/312 °C, resp. 260 °C/312 °C, v celkovom čase chodu 5 hodín. Postupová linka dopravovala materiál medzi stupňami reaktoru a rovnako slúžila na disipáciu tepla. Zloženie prúdu produktu ako funkcie času chodu je uvedené v tabuľke 1. Hodnoty sú uvedené ako hmotnostné percentá kompozície, iba na báze organických látok. Prúd produktu je tvorený približne 70 % hmotn. vody.

Tabuľka 1

Čas prevádzky (h)	ACN (% hmotn.)	CPL (% hmotn.)
0	1,3	97,8
4	1,6	98,1
5	1,5	98,2

Zložený produkt (tzn. produkt zberaný a zlúčený počas celého priebehu hore uvedenej reakcie) obsahoval vodný kaprolaktám a 1,35 % hmotn. ACN iba na báze organických látok.

Tento produkt sa rozdelil na polovinu na použitie v kontrolnom príklade a príklade podľa vynálezu.

Kontrolný príklad: Destilácia

Hore uvedený roztok kaprolaktámu obsahoval 1,35 % hmotn. ACN (iba na báze organických látok) a nedekovateľné koncentrácie hexametylénimínu (HMI). Tento materiál sa destiloval vo vsádzkovom destilačnom prístroji s priemerom 2 palce a obsahujúcom 4,5 stôp výplne z drôteného pletiva (Koch BX). Varákom bola 2litrová banka s guľatým dnom.

Voda sa najskôr odstránila pri tlaku hlavy kolóny 200 torr (27 kPa) pri použití refluxného pomeru menšieho ako 1. Počas tohto kroku sa varák kontinuálne plnil vodným roztokom CL a voda sa odťahovala ako destilát. Počas tohto kroku sa teplota varáku zvyšovala spolu s rastúcou koncentráciou CL vo varáku. Pokiaľ teplota varáku dosiahla 140 °C a varák bol plný, potom sa plnenie zastavilo.

V tomto okamihu sa tlak hlavy kolóny znížil na 10 torr (1,3 kPa) a refluxný pomer sa zvýšil na 50. Počas tohto stupňa destilácie sa odstránili prímеси majúce vyššiu prchavosť ako CL. Základnou prímесou odstránenou počas tohto kroku je ACN. Odobral sa rad piatich po sebe idúcich destilačných frakcií, každá s objemom 50 ml. Analýza týchto frakcií plynovou chromatografiou poskytla výsledky, ktoré sú zhrnuté v ďalej uvedenej tabuľke 2.

Tabuľka 2

Frakcia č.	ACN (% hmotn.)
1	12,7
2	1,7
3	0,4
4	0,2
5	0,1

V tomto okamihu sa refluxný pomer znížil na 2 a 90 ml stripovacej frakcie sa odobralo na prepláchnutie kolóny. Po nej nasledovala séria 185ml produktových frakcií. Prvá z týchto produktových frakcií obsahovala 0,03 % hmotn. ACN. Po odstránení purifikovaného CL z hlavy kolóny zostala v kolóne spodná frakcia, ktorá obsahovala 1,7 % hmotn. prímiesí s vysokou teplotou varu.

Príklad podľa vynálezu: Hydrogenácia a destilácia

Roztok pripravený výrobou kaprolaktámu sa zaviedol do destilačného zariadenia s cieľom odstrániť frakciu obsahujúcu amoniak a vodu a získať ako produkt destilačné zvyšky obsahujúce približne 70 % hmotn. kaprolaktámu (aq.) a 0,9 % hmotn. 6-aminokapronitrilu (tzn. 1,3 % hmotn. iba na báze organických látok). Časť (1960 g) sa zaviedla do približne 4litrového autoklávu s 40 g katalytickej suspenzie Raney-Ni 2800 a približne 40 g vody. Reaktor sa prepláchol dusíkom a testoval na pretekanie. Náplň sa za miešania ohriala takmer na 90 °C a potom sa tlak zvýšil na 900 psig (6205 kPa) . Reakčná zmes sa udržiavala pri 90 °C a 900 psig (6205 kPa) počas 5 hodín, a v tomto okamihu sa reaktor ochladil a zmes sa vypustila. Reakčné časy kratšie ako päť hodín sú rovnako účinné pri uskutočňovaní spôsobu podľa vynálezu. Produkt obsahoval 0,42 % hmotn. hexametylénimínu (HMI), 0,47 % hmotn.

hexametyléndiamínu (HMD), žiadny detekovateľný ACN a približne 0,4 % hmotn. vysokovriacich látok (iba na báze organických látok).

Rovnaké destilačné zariadenie ako v kontrolnom príklade sa použilo v nasledujúcich krokoch. Krok odstránenia vody sa vykonával pri použití rovnakého postupu, aký sa použil v kontrolnom príklade. Počas tohto kroku sa v podstate všetok HMI odstránil spolu s vodou, pretože voda a HMI tvoria azeotrop s nízkou teplotou varu.

Odstránenie prímiesí majúcich vyššiu prchavosť ako CL sa vykonávalo pri tlaku hlavy 10 torr a refluxnom pomere 20. Základnou prímiesou odstránenou počas tohto kroku bol HMD. V tomto príklade sa použil nižší refluxný pomer, pretože je známe, že HMD je prchavejší ako ACN. Odobral sa rad destilačných frakcií, každá s objemom 50 ml. Analýza týchto frakcií plynovou chromatografiou poskytla výsledky zhrnuté v ďalej uvedenej tabuľke 3.

Tabuľka 3

Frakcia č.	HMD (% hmotn.)
1	5,8
2	0,4

V tomto okamihu sa refluxný pomer znížil na 2 a 80 ml stripovacej frakcie sa odobral na prepláchnutie kolóny. Potom sa odobral rad frakcií produktu s objemom 185 ml. Prvá z týchto frakcií produktu obsahovala 0,03 % hmotn. HMD. Po odstránení väčšiny purifikovaného CL z hlavy zostali destilačné zvyšky, ktoré obsahovali 1 % hmotn. prímiesí s vysokou teplotou varu.

V kontrolnom príklade bolo nutné pracovať pri refluxnom pomere 50 a odobrať päť nízkovriacich frakcií, každá s objemom 50 ml, aby sa redukovala koncentrácia ACN v prvej frakcii produktu na 0,03 % hmotn. V príklade podľa vynálezu je obsah HMD v prvej frakcii produktu znížený na 0,03 % hmotn. použitím refluxného pomeru 20 a odoberaním iba dvoch nízkovriacich frakcií. Tieto príklady ilustrujú, že odstránenie prímiesí je veľmi uľahčené hydrogenáciou vodného roztoku CL pred destiláciou.

Príklad 2

Tento príklad má ukázať, že hydrogenácia CL pred destiláciou pri premene ACN na HMD redukuje počet teoretických stupňov potrebných na odstránenie prchavých prímiesí, pokiaľ sa destilácia vykonáva kontinuálne. Tieto príklady sa generovali na základe výpočtu pri použití bežných techník, ktoré sú odborníkom v oblasti destilácií známe.

Bezvodý CL obsahujúci 0,5 % hmotn. ACN sa zavedie do destilačnej kolóny pracujúcej s refluxným pomerom 40 a tlaku v hlave 10 torr (1,3 kPa). Zamýšľaným cieľom je získať destilát obsahujúci 40 % hmotn. ACN a prúd destilačných zvyškov obsahujúci 0,0001 % hmotn. ACN. Aby sa dosiahol tento cieľ, je potrebných celkom 18 teoretických poschodí (stupňov), ktoré poskytnú teplotu varáku 162 °C, pokiaľ sa uvažuje tlakový spád 1 torr (0,13 kPa) na stupeň.

Bezvodý CL obsahujúci 0,5 % hmotn. HMD sa zavedie do destilačnej kolóny pracujúcej s refluxným pomerom 40 a tlakom v hlave 10 torr (1,3 kPa). Zamýšľaným cieľom je získať destilát obsahujúci 40 % hmotn. HMD a prúd destilačných zvyškov obsahujúci 0,0001 % hmotn. HMD. Aby sa dosiahol tento cieľ, je potrebných celkom 7 teoretických poschodí (stupňov),

ktoré poskytnú teplotu varáku 148 °C, pokiaľ sa uvažuje tlakový spád 1 torr (0,13 kPa) na stupeň.

Premena ACN na HMD hydrogenáciou umožňuje zredukovať počet teoretických poschodí (stupňov) z 18 na 7, čo znižuje cenu kolóny. To rovnako umožňuje znížiť teplotu varáku z 162 °C na 148 °C, čo zasa znižuje rozsah tepelnej degradácie CL, ku ktorej dochádza počas rafinácie.

Patentové nároky

1. Spôsob prípravy ϵ -kaprolaktámu (CL) z 6-aminokapronitrilu (ACN), zahŕňajúci:

(a) kontaktovanie odparenej zmesi ACN a vody v reaktore, pričom tento reaktor obsahuje dehydratačný katalyzátor, za vzniku reakčného produktu v parnej fáze obsahujúceho CL, amoniak, vodu a ACN;

(b) separáciu amoniaku a väčšej časti vody z reakčného produktu v parnej fáze za vzniku surového kvapalného kaprolaktámu obsahujúceho CL, ACN a malú časť vody;

(c) kontaktovanie surového kvapalného kaprolaktámu s vodíkom v prítomnosti hydrogenačného katalyzátoru v hydrogenačnom reaktore za vzniku hydrogenovaného surového kaprolaktámu obsahujúceho CL, hexametylénimín (HMI), hexametyléndiamín (HMD) a vodu;

(d) odstránenie vody a HMI z hydrogenovaného surového kaprolaktámu v dehydratačnej kolóne za vzniku bezvodého surového kaprolaktámu obsahujúceho CL a HMD;

(e) zavedenie bezvodého surového kaprolaktámu do destilačnej kolóny pre nízkovriace látky, pričom destilát kolóny pre nízkovriace látky obsahuje HMD, a nízkovriace destilačné zvyšky obsahujú CL a vysokovriace látky; a

(f) zavedenie nízkovriacich destilačných zvyškov do destilačnej kolóny pre vysokovriace látky, pričom destilát kolóny pre vysokovriace látky obsahuje CL a destilačné zvyšky kolóny pre vysokovriace látky obsahujú vysokovriace látky.

2. Spôsob podľa nároku 1, kde krok (b) obsahuje:

(a) čiastočnú kondenzáciu reakčného produktu v parnej fáze za vzniku parného prúdu obsahujúceho amoniak a vodu, a kvapalný prúd obsahujúci vodu, kaprolaktám, a nezreagovaný ACN;

(b) zavedenie parného prúdu do vopred stanoveného stupňa destilačnej kolóny a zavedenie kvapalného prúdu do prvého stupňa destilačnej kolóny nižšieho, ako je vopred stanovený stupeň; a potom

(c) odtiahnutie surového kvapalného kaprolaktámu obsahujúceho kaprolaktám a malú časť vody z päty destilačnej kolóny.

3. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 a 2, kde surový kvapalný kaprolaktám obsahuje približne 0 až približne 50 % hmotn. vody.

4. Spôsob podľa nároku 3, kde surový kvapalný kaprolaktám obsahuje približne 20 % hmotn. vody.

5. Spôsob podľa nároku 3, kde hydrogenačný katalyzátor obsahuje jeden alebo viac kovov zo skupiny prechodných kovov.

6. Spôsob podľa nároku 3, kde hydrogenačný katalyzátor obsahuje Raney-Ni.

7. Spôsob podľa nároku 3, kde sa teplota v hydrogenačnom reaktore pohybuje v rozmedzí približne 80 °C až 130 °C.

8. Spôsob podľa nároku 3, kde sa tlak v hydrogenačnom reaktore pohybuje v rozmedzí približne 50 psia až 2500 psia (približne 345 kPa až približne 17 237 kPa).

9. Spôsob podľa nároku 3, kde sa tlak v hydrogenačnom reaktore pohybuje v rozmedzí približne 200 psia až 600 psia (približne 1379 kPa až približne 4137 kPa).

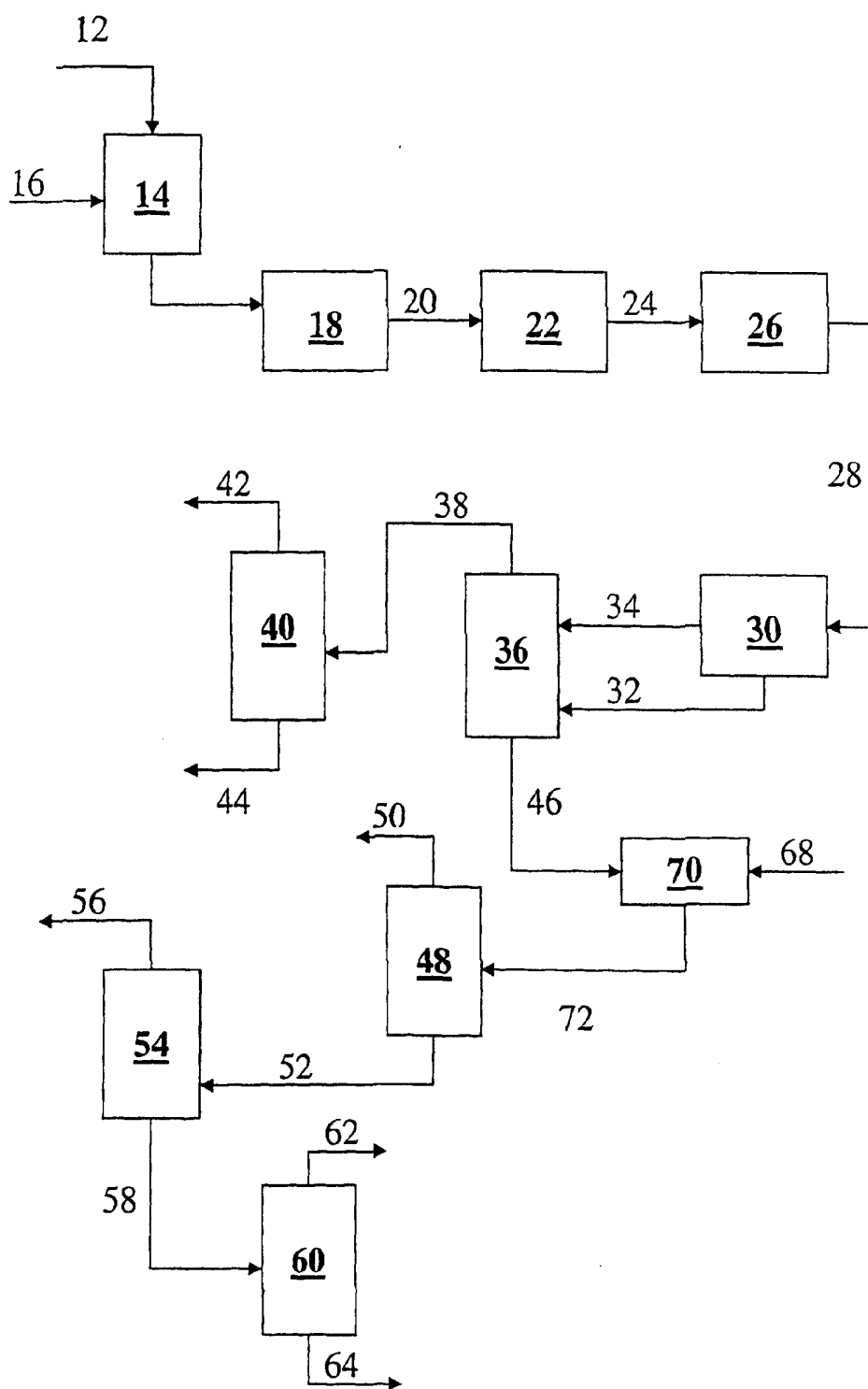
10. Spôsob podľa nároku 3, kde reaktor z kroku (a) obsahuje množinu reakčných zón s adiabatickou vrstvou výplne s medzistupňovým chladením.

11. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 a 2, kde destilát kolóny pre vysokovriace látky obsahuje približne 99,5 % hmotn. CL.

12. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 a 2, ktorý ďalej zahŕňa zavedenie destilačných zvyškov kolóny pre vysokovriace látky do stieranej filmovej odparky a izolovanie CL z destilačných zvyškov kolóny pre vysokovriace látky.

13. ϵ -Kapolaktám vyrobený spôsobom podľa nároku 1 alebo nároku 2.

Obr. 1



Obr. 2

