



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 217 209 A1

4(51) C 07 C 101/04
C 07 C 99/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 253 547 3

(22) 01.08.83

(44) 09.01.85

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

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

(54) Verfahren zur Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure durch Hydrolyse von Epsilon-Caprolactam arbeitet 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 in Gegenwart von mindestens 20 Mol Wasser pro Mol Epsilon-Caprolactam bei Temperaturen über 100 °C unter autogenem Druck, wobei erfindungsgemäß niedrig konzentrierte wäßrige Epsilon-Caprolactam-Lösungen in Gegenwart von 1 Mol Ammoniak pro Mol Epsilon-Caprolactam über einen Zeitraum bis zu 20 Stunden auf 120 bis 170 °C erhitzt, das Reaktionsgemisch innerhalb kurzer Zeit auf unter 105 °C abgekühlt, aus dem Reaktionsgemisch das Ammoniak destillativ und das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam extraktiv abgetrennt und aus der dabei erhaltenen wäßrigen Lösung die Epsilon-Aminocapronsäure durch Eindampfung und Kristallisation gewonnen werden.

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, d. 27.06.1983

LP 8366

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Epsilon-Aminocapronsäure

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 wird die Caprolactam-Hydrolyse in wässriger Lösung in Gegenwart von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salzsäure) oder Alkali- bzw. Erdalkalihydroxiden bei erhöhter Temperatur durchgeführt. 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 von Epsilon-Aminocapronsäure aus dem Neutralisationsgemisch sind aufwendige Kristallisations- und

Fällungsoperationen unter Einsatz erheblicher Mengen an Lösungsmitteln (z. B. Methanol, Dimethylsulfoxid) erforderlich. Diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß große Mengen nicht oder nur aufwendig rückgewinnbare Hilfsstoffe (Säuren und Laugen) eingesetzt werden müssen und entsprechend große Mengen nicht oder nur bedingt verwertbare Abprodukte (Mineralsalze) anfallen, deren Entsorgung Aufwendungen verursacht.

Andere bekannte Verfahren verwenden Ionenaustauscher zur Caprolactamhydrolyse in Verbindung mit der Anwendung von Ammoniak oder Kohlendioxid zur Elution der Epsilon-Aminocaprönsäure von den Ionenaustauschern. Bei diesen Verfahren wird zwar eine graduelle Reduzierung des Hilfsmittelbedarfes und auch des Abproduktanfalls erreicht, für die Regeneration der Ionenaustauscher ist jedoch weiterhin der Einsatz von Säuren oder Laugen erforderlich. Auch müssen die verbrauchten Regenerationsmittel entsorgt werden. Darüber hinaus entstehen Kosten für die zu deckenden Ionenaustauscherverluste.

In der GB-PS 648 889 wird ein Verfahren zur Caprolactam-Hydrolyse bei Temperaturen zwischen 150 und 300 °C in Gegenwart von mehr als 20 Mol Wasser pro Mol Caprolactam vorgeschlagen, wobei vorteilhafterweise katalytische Mengen aliphatischer C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäuren Anwendung finden. Nach diesem Verfahren kann Epsilon-Aminocaprönsäure 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 müssen, die die Bildung von Caprolactamoligomeren und, wie in der DE-AS 1 011 429 festgestellt wird, auch eine teilweise Decarboxilierung unter Bildung von Zersetzungsprodukten zur Folge haben. Die notwendige Abtrennung der Caprolactamoligomeren aus der

Hydrolyselösung ist bekanntlich schwierig und aufwendig. Eine Filtration führt dabei nicht zum Ziel, sondern es sind Kombinationen von Filtration und Ausfällung erforderlich, die zusätzliche technische Aufwendungen verursachen. Die Abtrennung der gebildeten Zersetzungsprodukte von der Epsilon-Aminocaprönsäure erfordert darüber hinaus weitere technische Aufwendungen zur Reinigung der Epsilon-Aminocaprönsäure und hat weitere Ausbeuteverluste zur Folge. Damit ist der Vorteil dieses Verfahrens in Frage gestellt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Epsilon-Aminocaprönsäure durch Hydrolyse von Epsilon-Caprolactam herzustellen, ohne daß nicht wieder verwendbare Abprodukte oder die Ausbeute mindernde Nebenprodukte entstehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, Epsilon-Aminocaprönsäure 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-Aminocaprönsäure aus Epsilon-Caprolactam durch Hydrolyse in Gegenwart von mindestens 20 Mol Wasser pro Mol Epsilon-Caprolactam bei Temperaturen über 100 °C unter autogenem Druck erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man niedrig konzentrierte wäßrige Epsilon-Caprolactam-Lösungen in Gegenwart von mindestens 1 Mol Ammoniak pro Mol Epsilon-Caprolactam über einen Zeitraum von höchstens 20 Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 170 °C erhitzt, danach das Reaktionsgemisch

innerhalb kurzer Zeit auf eine Temperatur unter 105 °C abkühlt, aus dem Reaktionsgemisch das Ammoniak destillativ und das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam, vorteilhafterweise nach destillativer Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches, extraktiv abgetrennt und aus der dabei erhaltenen wäßrigen Lösung die Epsilon-Aminocapronsäure durch Eindampfung und Kristallisation gewinnt.

Vorteilhafterweise wird zur Hydrolyse ein Gemisch aus 3 bis 10 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 75 bis 90 Masse-% Wasser und 5 bis 15 Masse-% Ammoniak über einen Zeitraum von 5 bis 10 Stunden auf Temperaturen zwischen 140 und 150 °C erhitzt.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgemisch mittels der bei der Absenkung des autogenen Druckes auf Atmosphärendruck auftretenden Entspannungsverdampfung abgekühlt.

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

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

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

Die Untersuchung des Mechanismus der Epsilon-Caprolactam-Hydrolyse hat ergeben, daß unter den erfindungsgemäßen Bedingungen Ammoniak unerwartet eine selektive Hydrolyse des Epsilon-Caprolactams zu Epsilon-Aminocapronsäure bewirkt. Es hat sich gezeigt, daß bei Anwendung der erfindungsgemäßen Arbeitsweise die Bildung von Caprolactamoligomeren und -polymeren und auch anderer Nebenprodukte ausgeschlossen

wird und damit Ausbeuteverluste vermieden werden. Dadurch, und auf Grund dessen, daß das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam nahezu verlustlos zurückgewonnen und wieder verwendet wird, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch eine hohe Ausbeute an Epsilon-Aminocapronsäure aus.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Arbeitsweise ist es, daß das als Hydrolyseagens verwendete Ammoniak nicht verbraucht, sondern quantitativ aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, zurückgewonnen und wiederverwendet wird. Dadurch entsteht kein Verbrauch an Hilfsstoffen, wie Säuren oder Alkalien, für Hydrolyse und Neutralisation, und es fallen keine Nebenprodukte als Abprodukte an, wie Mineralsalze und verbrauchte Regenerationsmittel, die entsorgt werden müßten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1200 Gew.-Teile eines Gemisches aus 8,0 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 14,0 Masse-% Ammoniak und 78 Masse-% Wasser werden in einem Autoklaven über einen Zeitraum von fünf Stunden auf eine Temperatur von 140 °C erhitzt. Dabei stellt sich ein autogener Druck von 1,4 MPa ein. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Atmosphärendruck entspannt, wobei ein Teil des Wassers und der überwiegende Teil des Ammoniaks verdampfen und das Reaktionsgemisch sich dadurch auf 90 °C abkühlt. Die Wasserdämpfe werden kondensiert und das Ammoniak im Kondensat absorbiert.

Das voreingedampfte Reaktionsgemisch (1000 Gew.-Teile) enthält 4,1 Masse-% Epsilon-Aminocapronsäure, 6,0 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 2,5 Masse-% Ammoniak und 87,4 Masse-% Wasser. Dieses wird anschließend durch Destillation weiter aufkonzentriert, wobei 158 Gew.-Teile Konzentrat mit einem Gehalt von 25,9 Masse-% Epsilon-Aminocapronsäure, 36,7 Masse-%

Epsilon-Caprolactam und 37,4 Masse-% Wasser erhalten werden. Dieses Konzentrat wird zwecks Abtrennung und Rückgewinnung des nicht umgesetzten Epsilon-Caprolactams in 5 Stufen hintereinander mit je 140 Gew.-Teilen Trichlorethen extrahiert. Dabei werden insgesamt 757,7 Gew.-Teile vereinigte Trichlorethen-Extrakte mit 7,6 Masse-% Epsilon-Caprolactam-Gehalt und 100,7 Gew.-Teile Raffinat mit 40,7 Masse-% Epsilon-Aminocapronsäure-Gehalt erhalten. Dieses Raffinat ergibt nach der Eindampfung unter vermindertem Druck und anschließender Kristallisation 40,9 Gew.-Teile reine Epsilon-Aminocapronsäure mit einem Schmelzpunkt im Bereich 204 bis 207 °C. Das Kondensat der Entspannungsverdampfung wird mit dem Destillat der Aufkonzentrierung vereinigt und das Gemisch - 1037 Gew.-Teile mit einem Gehalt von 0,2 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 15,7 Masse-% Ammoniak und 84,1 Masse-% Wasser - wird zur Herstellung weiterer Einsatzgemische für die Hydrolysereaktion verwendet. Damit werden 96,9 % des eingesetzten Ammoniaks zurückgewonnen und wiederverwendet.

Der Trichlorethen-Extrakt wird in 7 Stufen hintereinander mit je 100 Gew.-Teilen Wasser extrahiert. Dabei werden insgesamt 756,7 Gew.-Teile vereinigte Wasser-Extrakte mit einem Gehalt an Epsilon-Caprolactam von 7,5 Masse-% und 701 Gew.-Teile Trichlorethen - Raffinat mit einem Epsilon-Caprolactam-Gehalt von 0,1 Masse-% erhalten.

Die vereinigten Wasser-Extrakte werden zur Herstellung weiterer Einsatzgemische für die Hydrolysereaktion und das Trichlorethen - Raffinat zur erneuten Extraktion verwendet. Der Umsatz bezogen auf eingesetztes Epsilon-Caprolactam, abgekürzt U/E bezeichnet, beträgt 37,5 %. Die Ausbeute an Epsilon-Aminocapronsäure bezogen auf das umgesetzte Epsilon-Caprolactam, abgekürzt A/U bezeichnet, beträgt 98,0 %. Der Verlust an Epsilon-Caprolactam beläuft sich auf 1,98 %.

Beispiele 2 bis 8

Die Ausführung erfolgt analog Beispiel 1.

Tabelle 1: Hydrolysebedingungen und Reaktionsprodukte

	Beispiel						
	2	3	4	5	6	7	8
1. Einsatzprodukt für die Hydrolyse							
- Menge (Gew.-Tle.)	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
- Caprolactam-konzentration (%)	6,1	3,7	4,6	5,0	3,9	4,1	6,1
- NH ₃ -Konzentration (%)	14,0	6,0	6,0	14,0	14,0	6,0	6,0
- Wassergehalt (%)	79,9	90,3	89,4	81,0	82,1	89,9	87,9
2. Hydrolysebedingungen							
- Temperatur (°C)	150	150	160	130	130	140	140
- Autogener Druck (MPa)	1,65	1,00	1,25	1,16	1,20	0,85	0,86
- Hydrolysezeit (h)	5,0	10,0	5,0	15,0	20,0	15,0	10,0
3. Reaktionsprodukt nach der Entspannung auf Atmosphärendruck (vorgeengt)							
- Temperatur (°C)	99	98	100	90	91	95	96
- Menge (Gew.-Tle.)	980	990	945	1080	1080	990	990
- Aminocapronsäure-konzentration (%)	4,1	2,5	3,6	2,6	2,2	2,5	3,4
- Caprolactam-konzentration (%)	3,9	2,3	2,7	3,3	2,4	2,8	4,4
- NH ₃ -Konzentration (%)	0,9	1,0	0,2	3,5	3,4	2,6	2,4

Tabelle 2: Zusammensetzung der Produkte der destillativen
und extraktiven Aufarbeitung

Beispiel

	2	3	4	5	6	7	8
4. Reaktionsprodukt nach der destil- lativen Aufkon- zentrierung (Ein- satzprodukt in die Extraktion							
- Menge (Gew.-Tle.)	130	81	110	103	85	90	124
- Aminocaprinsäure- konzentration (%)	30,9	30,6	30,9	27,3	29,0	27,5	27,1
- Caprolactam- konzentration (%)	27,8	25,4	21,7	33,0	28,4	29,6	34,5
- Wassergehalt (%)	41,3	44,0	47,4	39,7	42,6	42,9	38,4
5. Raffinat der Extraktion							
- Menge (Gew.-Tle.)	94,2	61,0	86,0	69,0	59,0	64,0	81,0
- Aminocaprinsäure- konzentration (%)	42,7	40,5	39,6	40,7	40,3	38,7	41,6
- Caprolactam- konzentration (%)	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	0,3	0,1
6. Wasser-Extrakt aus dem Trichlor- ethen-Extrakt							
- Menge (Gew.-Tle.)	635	520	523	632	525	526	642
- Caprolactam- konzentration (%)	5,5	3,8	4,4	5,2	4,8	4,9	6,5
7. Gemisch aus dem Kondensat der Entspannungsver- dampfung und dem Destillat der destillativen Aufkonzentrierung							
- Menge (Gew.-Tle.)	1067	1116	1093	1095	1115	1113	1074
- NH_3 -Konzentration (%)	15,4	6,3	6,4	15,0	14,7	6,3	6,5
- Caprolactam- konzentration (%)	0,20	0,20	0,20	0,15	0,15	0,10	0,10

Tabelle 3: Umsatz des Caprolactams, Ausbeute an Aminocapronsäure, Caprolactam- und NH_3 -Verlust

Beispiel

	2	3	4	5	6	7	8
8. Ausbeute an Aminocapronsäure nach der Eindampfung und Kristallisation							
- Menge (Gew.-Tle.)	40,0	24,5	33,7	27,6	23,5	24,4	33,8
- Schmelzpunkt ($^{\circ}\text{C}$)	205-208	204-208	203-206	205-207	203-205	201-205	204-207
9. Caprolactam-Umsatz							
U/E (%)	47,8	48,7	53,8	40,6	44,6	43,7	40,5
10. Aminocapronsäure-Ausbeute							
A/U (%)	98,6	97,8	97,9	97,7	97,1	98,0	97,5
11. Caprolactam-Verlust (%)	2,2	2,9	2,7	2,8	2,7	2,6	2,1
12. NH_3 -Verlust (%)	2,2	2,4	2,8	2,4	2,4	2,6	3,0

Erfindungsanspruch

1.

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 °C unter autogenem Druck, dadurch gekennzeichnet, daß man niedrig konzentrierte wäßrige Epsilon-Caprolactam-Lösungen in Gegenwart von mindestens 1 Mol Ammoniak pro Mol Epsilon-Caprolactam über einen Zeitraum von höchstens 20 Stunden auf Temperaturen zwischen 120 und 170 °C erhitzt, danach das Reaktionsgemisch innerhalb kurzer Zeit auf eine Temperatur unter 105 °C abkühlt, aus dem Reaktionsgemisch das Ammoniak destillativ und das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam, vorteilhafterweise nach destillativer Aufkonzentrierung des Reaktionsgemisches, extraktiv abtrennt und aus der dabei erhaltenen wäßrigen Lösung die Epsilon-Aminocapronsäure durch Eindampfung und Kristallisation gewinnt.

2.

Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Hydrolyse ein Gemisch aus 3 bis 10 Masse-% Epsilon-Caprolactam, 75 bis 90 Masse-% Wasser und 5 bis 15 Masse-% Ammoniak über einen Zeitraum von 5 bis 10 Stunden auf Temperaturen zwischen 140 und 150 °C erhitzt.

3.

Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch mittels der bei der Absenkung des autogenen Druckes auf Atmosphärendruck auftretenden Entspannungsverdampfung abkühlt.

4.

Verfahren 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 Ammoniak durch Absorption, vorzugsweise in den wäßrigen Destillaten, zurückgewinnt und erneut zur Hydrolyse einsetzt.

5.

Verfahren nach Punkt 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das nicht umgesetzte Epsilon-Caprolactam aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mittels aliphatischer Halogenkohlenwasserstoffe, vorzugsweise mittels Trichlorethens, abtrennt, zurückgewinnt und in den Prozeß zurückführt.

6.

Verfahren nach Pkt. 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Extraktion erhaltenen Lösungen des Epsilon-Caprolactams in aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen in die Extraktionsstufe des Epsilon-Caprolactam-Herstellungsprozesses einsetzt.