(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[4]
C07D 201/16

(45) 공고일자 1986년05월02일
(11) 공고번호 특1986-0000515

(21) 출원번호	특1982-0001971	(65) 공개번호	특1983-0010064
(22) 출원일자	1982년05월16일	(43) 공개일자	1983년12월26일

(30) 우선권주장 8102280 1981년05월09일 네덜란드(NL)

(71) 출원인 스태미카본 베 · 뷔 하 · 브로카데스 짤베르그 : 하 · 베 · 반 뤼벤
네덜란드 왕국 겔렌(우편번호 6160 엠씨) 사서함 10

(72) 발명자 페 · 에프 · 엠 룰켄스
네덜란드 왕국 시따르트(우편번호 6142 비피) 케르크호프베그 23
엔 · 에프 · 하쎈
네덜란드 왕국 시따르트(우편번호 6141 엠피) 린트제샤크 20
오 · 게 · 플란테마
네덜란드 왕국 네더베어트(우편번호 6034 알피) 브락펠 1

(74) 대리인 김명신

심사관 : 김혜원 (책자공보 제1158호)

(54) ε-카프로락탐의 정제 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

ε-카프로락탐의 정제 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 사이클로헥사논 옥심을 백크만 전위(Backmann rearrangement)를 통하여 얻은 ε-카프로락탐(예를들면, 나일론 -6의 원료)의 정제 방법에 관한 것이다. 이러한 카프로락탐에는 중합에 적당한 제품을 얻기위해 제거되어야할 약간의 불순물이 포함되어 있다. 이것은 보통 예비정제와 최종 정제의 단계로 나뉘어지는 많은 처리 단계에서 정제 된다. 최종 정제는 예를들어, 이미 99%의 고순도를 갖는 카프로락탐을 감압하에서 증류 시킴으로써 이루어지게 된다. 독을 특허출원 제2035859호에 의하면 탈수된 액체상의 정제되지 않은 카프로락탐의 증류는 3가지의 필름 정류기 및 3가지의 필름 증발기를 사용하여 매우 효과적으로 수행할 수 있는 것으로 되어 있다. 황산 또는 올레움(oleum)을 사용하여 사이클로 헥사논 옥심을 전위시켜 얻어진 카프로락탐의 최종정제를위한 공지의 증류 방법을 적용하는데 있어서, 얻어진 최종 생산물의 순도를 더욱 개선시킬 수 있다는 것을 알았다. 매우 고순도의 카프로락탐을 생산하여 또한 장치비가 적게 드는 탈수시킨 카프로락탐(수분함량이 1wt% 이하)의 최종 정제를 위한 증류방법을 알게 되었다. 황산 또는 올레움으로 사이클로 헥사논 옥심을 전위시켜 얻어진 ε-카프로락탐을 감압하에서 증류하여 저온비등 및 고온비등 불순물을 분리시키는 ε-카프로락탐의 정제를 위한 본 발명에 따른 방법은, 두단계로 증류를 실시하며 이론 트레이당 2.5 mbar 이하의 압력 강하를 갖는 충진물질이 충진된 정류탑을 갖춘 증발기가 적어도 첫번째 단계에는 있고, 정제 시키려는 카프로락탐을 첫번째 단계의 정류탑으로 보내고 이 정류탑에서 상부 생산물로서 저온비등 불순물이 나오며 첫번째 단계에 남은 하부 생산물은 두번째 단계로 보내지며 여기서 고온비등 불순물이 하부 생산물로 나오며 정제된 카프로락탐이 상부 생산물로 회수되는 것으로 특징지어진다.

또한 이 몬트레이당 2.5 mbar 이하의 압력강하를 갖는 충진 물질이 충진된 정류탑을 갖춘 증발기를 두번째 단계에서도 사용하는 것이 바람직하다. 상술한 이론 트레이당 2.5 mbar 이하의 압력강하는 표준 상태에서 측정한것 즉, 50 mbar의 압력과 5.2m/s의 증발 속도로 전환류가 되는 시스-트란스 데칼린 혼합물(50%의 시스와 50%의 트란스)의 정류에 관한 것이다(F.J.Zuiderweg가 지은 Recommended Test Mixtures for Distillation Column 1969, Institution of Chemical Engineers를 참조 할것)

본 발명의 따른 증류에서는 강하 필름 증발기와 같은 여러 종류의 증발기를 사용할 수 있다. 정류탑의 충진물질은 이론 트레이당 2.5 mbar이하의 압력 강하를 나타내는 것이라면 어느 것이나 적당하다. 그러한 충진물질은 예를들면 인탈록스(Intalox) 금속패킹(1979년 3월, Chemical Engineering Progress 86-91페이지에 기술 됨), 술쩌(Sulzer)패킹, BX형(1965년도 Chemie Ingenieur Technik, part 37, 322페이지 참조) 술쩌패킹, 멜라팍(Mellapak)형(1977년 11월 Chemical

Engineering Progress 71-77페이지에 기술됨)등이 상업적으로 구해질 수 있다. 상술한 술쩌, 멜라팍형과 같이 이론 트레이당 1.5mbar이하의 압력 강하를 나타내는 충진 재료가 바람직하다. 정류에 필요한 이론 트레이 수는 필요한 분리 용량에 의해 좌우된다. 두번째 단계에서 증발기 및 정류탑이 사용된다면 보통 첫번째 단계에서는 5-15의 이론 트레이가, 두번째 단계에서는 1-5의 이론 트레이를 사용하면 충분히 좋은 결과를 얻는다. 정제 시키려는 카프로락탐을 첫번째 단계의 정류탑 상부 또는 중단부로 보낸다.

두번째 단계에서 증발기와 정류탑이 사용된다면, 첫번째 단계의 하부 생산물을 두번째 단계의 증발기 또는 정류탑 예를들면, 하부에서부터 첫번째 트레이에 보낼 수도 있다. 본 발명에 따라 증류시키려는 카프로락탐의 순도는 각각 다를 수도 있으며 보통 95-99.9%가량 된다. 정제 시키려는 생산물의 순도를 95%이하로 원한다면 본 발명에 따라 증류시킬 수 있으나, 최종 정제 전에 순도 95%이상의 출발 생성물이 될수 있도록 예비 정제를 개선시키는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 증류를 실시할 수 있는 선택된 압력은 원하는 하부 온도에 따라 변한다.

두번째 단계에서 상기 충진물질이 충진된 정류탑이 사용된다면 첫번째 단계의 정류탑 하부 압력은 5-70mbar, 두번째의 정류탑 하부 압력이 5-15mbar가 되는 것이 바람직하다.

두번째 단계에서 상기 충진물질이 충전된 정류탑이 사용된다면 첫번째 단계의 정류탑의 하부 온도는 115℃에서 175℃사이가 되는 것이 좋으며 두번째 단계에서는 115℃에서 145℃사이가 바람직 하다.

본 발명의 내용은 다음 실시예에서 더 상세히 설명된다.

[실시예 Ⅰ]

각 단계에 응축기 및 하부 액체를 가열하기 위한 강하 필름 증발기를 갖춘 정류탑을 가진 두단계의 진공증류 장치에서 울레움으로 사이클로헥사는 옥심을 전위 시켜 얻은 ε-카프로탁탐을 정제 한다. 사용된 강하필름 증발기는 노르 막(Normag) 9318S 타입이다. 술쩌 BX형 패킹(이론 트레이당 0.7mbar의 압력강하)을 정류탑(직경 7cm)에 충진 시킨다. 시간당 8,827g의 정제 하려는 카프로탁탐(증류에 의한 카프로탁탐의 정제때 흔히 하는 것처럼 카프로탁탐 1g당 0.2mg의 고체 수산화 나트륨을 넣는다)을 첫번째 단계의 정류탑(이론 트레이 수7.5)의 (하부서 부터) 5번째 이론 트레이에 주입 시킨다. 정류탑의 하부 압력은 12mbar, 온도는 하부가 141℃ 상부가 134.5℃이다. 첫번째 단계의 강하 필름 증발기에서 180℃의 온도의 가열 매체를 사용한다. 첫번째 단계에서 시간당 466g의 증류액이 응축기를 통하여 배출되며 환류율(reflex ratio)은 3이다. 시간당 1972g의 첫번째 단계 하부 생성물을 두번째 단계의 증발기에 공급한다. 두번째 단계에서 정류탑의 이론 트레이수는 2.5이며 환류율은 0.3, 정류탑 하부 압력은 8 mbar, 정류탑의 상부온도는 123℃ 그리고 정류탑 하부의 온도는 133℃이다. 두번째 단계의 강하필름 증발기에서는 165.5℃ 온도의 가열 매체를 사용한다. 두번째 단계에서 99.9wt% 이상의 순도를 가진 시간당 1,780g의 ε-카프로락탐이 응축기를 통해 생성된다. 정제 카프로락탐의 칼라 인덱스(colour index)는 3° 하젠(Hazen)이며 (50wt% 수용액을 290nm의 빛을 가진 4cm의 두께로 측정하고 흡수되는 빛의 부분의 대수로 나타낸) 흡광치(extinction value)는 0.11이며 과망간산칼륨가(Permanganate number)는 10,000이상이다. 카프로락탐이 정류탑해서 다른 것은 같은 방법으로 하되 충진물질 없이 정제되면 생성물의 흡광치는 0.18 그리고 과망간산칼륨가는 7,000이된다.

[실시예 Ⅱ]

실시예 Ⅰ에서 기술된 증류 장치에서 올레움을 사용하여 사이클로헥사논을 전위시켜 통해 얻는 시간당 9,144g의 ε-카프로락탐을 첫번째 단계의 정류탑의 제5번째 이론탑에 주입시킨다. 첫번째 단계에서 10mbar의 정류탑 하부 압력 및 환류율 8의 조건으로 시간당 331g의 증류액이 응축기를 통해 나온다. 첫번째 단계의 정류탑 상부의 온도는 133℃ 그리고 하부 온도는 142.5° 이다. 첫번째 단계의 강하 필름 증발기에서는 180℃온도의 가열 매체를 사용한다. 첫번째 단계에서 얻어진 하부 생산물 중, 시간당 2,255g이 두번째 단계의 증발기에 공급된다. 두번째 단계 정류탑에서 하부 압력이 7.33mbar 환류율이 0.05 조건으로 99.9wt% 이상의 순도를 가진 카프로락탐이 시간당 2,145g만큼 응축기를 통해나온다. 두번째 단계의 정류탑 상부의 온도는 122℃이고 하부 온도는 134.5℃이다. 두번째 단개의 강하 필름 증발기에서는 166℃온도의 가열매체를 사용한다. 얻은 최종 제품은 색채 지수가 2℃하젠이고 흡광치가 0.1 그리고 과망간산칼륨가는 10,000이상이다.

[실시예 Ⅲ]

실시예 Ⅰ에서 기술한 형태의 증류 장치로 올레움을 사용하여 사이클로헥사논 옥심을 전위시켜 얻어진 시간당 8,248g의 ε-카프로락탐을 첫번째 단계의 정류탑 (이론 트레이수 10)의 제5번 이론 트레이에 공급한다. 첫번째 단계에서, 정류탑에서 58mbar의 하부압력과 환류율 3의 조건으로 시간당 446g의 증류액을 응축기를 통해 얻는다. 첫번째 단계에서의 정류탑 상부 온도는 164℃이며, 하부 온도는 170℃이다. 첫번째 단계의 강하 필름 증발기에서 가열 매체의 온도는 214℃ 온도의 가열 매체를 이용한다. 첫번째 단계에서 얻어지는 하부 생산물 중 시간당 1,848g을 두번째 단계의 증발기로 공급한다. 두번째 단계의 정류탑(이론 트레이수 1)하부압력이 7.38mbar, 환류율 0.3 조건으로 99.9wt% 이상의 고순도를 가진 시간당 1,752g의 카프로락탐이 응축기를 통해 얻어진다. 두번째 단계의 정류탑 상부 온도는 122℃이고 하부 온도는 130℃이다. 두번째 단개의 강하 필름 증발기에서 170℃ 온도의 가열매체를 이용한다. 얻어진 최종 생산물은 색채지수 0° 하젠, 흡광치 0.1, 과망간산칼륨가 10,000이상이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

황산 또는 올레움으로 사이클로헥사논 옥심을 전위 시켜 얻어진 ε-카프로락탐을 감압하에서 증류하여, 저온비등 및 고온비등 불순물을 분리시키는 ε-카프로락탐의 정제 방법에 있어서, 두단계로 증

류를 실시하며, 이론 트레이당 2.5mbar 이하의 압력 강하를 갖는 충진 물질이 충진된 정류탑을 갖춘 증발기가 적어도 첫번째 단계에는 있고 정제시키려는 카프로락탐을 첫번째 단계의 정류탑으로 보내고 이 정류탑에서 상부 생성물로써 저온 비등불순물이 나오며 첫번째 단계에 남아있는 하부 생성물은 두번째 단계로 보내지고 여기서 고온 비등 불순물이 하부생성물로써 나오고 정제된 카프로락탐이 상부 생성물로 회수되는 것을 특징으로 하는 ε-카프로 락탐의 정제방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 두번째 단계도 이론 트레이당 2.5mbar 이하의 압력 강하를 갖는 충진 물질이 충진된 정류탑을 갖춘 증발기로 구성된 것이 특징인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 양 단계의 정류탑에 이론 트레이당 1.5mbar 이하의 압력 강하는 갖는 충진 물질을 사용하는 것이 특징인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제3항중 어느 한항에 있어서, 출발 물질이 순도 95-99.9wt%의 ε-카프로락탐인 것이 특징인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 첫번째 단계의 정류탑의 하부 압력을 5-70mbar로 하고 두번째 단계의 정류탑의 하부 압력을 5-15 mbar로 하는 것이 특징인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 첫번째 단계의 정류탑의 하부 온도를 115-175℃로 하고 두번째 단계의 정류탑의 하부 온도를 115-145℃로 하는 것이 특징인 방법.