



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 920** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 D 201/16, 201/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 99100727/04 , 13.06.1997
(24) Дата начала действия патента: 13.06.1997
(30) Приоритет: 13.06.1996 DE 196 23 662.2
(43) Дата публикации заявки: 20.11.2000
(46) Дата публикации: 10.04.2003
(56) Ссылки: EP 0138241 A1, 24.04.1985. SU 262729 A, 11.05.1970. RU 2114826 C1, 10.07.1998. US 5502184 A, 26.03.1996.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 13.01.1999
(86) Заявка РСТ:
EP 97/03098 (13.06.1997)
(87) Публикация РСТ:
WO 97/47596 (18.12.1997)
(98) Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16,
НИИР-Канцелярия "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры", пат.пов.
В.П. Квашнину, рег.№ 0004

(71) Заявитель:
БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)
(72) Изобретатель: ФУКС Эберхард (DE)
(73) Патентообладатель:
БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Квашнин Валерий Павлович

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ϵ -КАПРОЛАКТАМА

(57)
Изобретение касается способа очистки сырого ϵ -капролактама, полученного циклизацией нитрила аминокaproновой кислоты или перегруппировкой Бекмана. Сырой ϵ -капролактама обрабатывают от 0,4 до 1 мас.% в расчете на сырой ϵ -капролактама, комплексным боргидридом, выбранным из группы боргидрид натрия, боргидрид лития,

боргидрид калия, и полученную смесь разгоняют по фракциям с получением чистого продукта. Предпочтительно сырой ϵ -капролактама обрабатывают от 10 до 50 мас.% воды в расчете на очищаемый ϵ -капролактама. Технический результат - улучшение экономических показателей процесса. 1 з.п. ф-лы.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 201 920** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 D 201/16, 201/08**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 99100727/04 , 13.06.1997
(24) Effective date for property rights: 13.06.1997
(30) Priority: 13.06.1996 DE 196 23 662.2
(43) Application published: 20.11.2000
(46) Date of publication: 10.04.2003
(85) Commencement of national phase: 13.01.1999
(86) PCT application:
EP 97/03098 (13.06.1997)
(87) PCT publication:
WO 97/47596 (18.12.1997)
(98) Mail address:
103064, Moskva, ul. Kazakova, 16,
NIIR-Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", pat.pov.
V.P. Kvashninu, reg.№ 0004

(71) Applicant:
BASF AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)
(72) Inventor: FUKS Ehberkhard (DE)
(73) Proprietor:
BASF AKTsiENGEZELL'ShAFT (DE)
(74) Representative:
Kvashnin Valerij Pavlovich

(54) **METHOD OF ϵ -CAPROLACTAM PURIFICATION**

(57) Abstract:
FIELD: chemical technology. SUBSTANCE:
invention relates to method of purification
of crude ϵ -caprolactam prepared by
cyclization of aminocaproic acid nitrile or
by Beckman's rearrangement.
Crude ϵ -caprolactam is treated with complex
boron hydride taken in the concentration
from 0.4 to 1 wt.% as measured for the raw.
Complex boron hydride is taken among the

group: sodium boron hydride, lithium boron
hydride, potassium boron hydride and the
prepared mixture is distilled by fractions
to yield the pure product. Preferably,
crude ϵ -caprolactam is treated with from 10
to 50 wt.% of water as measured
for ϵ -caprolactam to be purified. EFFECT:
improved economical indices of process. 2
cl, 2 ex

Изобретение касается способа очистки ϵ -капролактама, в частности ϵ -капролактама, полученного путем циклизации нитрила аминокaproновой кислоты или Бекмановской перегруппировки. ϵ -Капролактама является важным исходным продуктом для производства полиамидов (нейлон 6). Промышленное производство ϵ -капролактама может осуществляться различными путями. В большинстве случаев производство осуществляется путем Бекмановской перегруппировки циклогексаноноксима (K.Weissermel, H.J.Apre, Industrielle Organische Chemie 4. Aufl., S. 272 ff.). При альтернативном способе из толуола через бензойную кислоту получают циклогексанкарбоновую кислоту, которая под действием нитрозилсерной кислоты превращается в ϵ -капролактама. При других способах производные ω -аминокaproновой кислоты, например, сложный эфир 6-аминокaproновой кислоты (Европейская заявка на патент EP-A 376123) или 6-аминокaproнитрил (Европейская заявка на патент EP 659741), в присутствии приемлемых, как правило, кислых катализаторов, циклизируют в ϵ -капролактама.

При всех путях производства ϵ -капролактама образуются побочные продукты, характер и количество которых зависят от выбранного способа, его параметров и сырья. С другой стороны, предъявляются высокие требования к чистоте ϵ -капролактама преимущественно при производстве волокон. По этой причине для каждого способа производства необходим свой оптимальный способ очистки. Различные способы очистки приведены, например, в отчете N 41 B, Process Economics Program, капролактама и нейлон 6, март 1988, стр.69 ff.

Эти способы очистки состоят, как правило, из комбинированных способов экстракции, дистилляции и/или кристаллизации. Фракции капролактама, содержащие наибольшее количество примесей, например остатки очистки капролактама, подвергают обычно каталитическому гидрированию. После извлечения катализатора проводят, как правило, обогащение фракций путем дистилляции или возврат в цикл очистки. В случае каталитического гидрирования суспензии сырого ϵ -капролактама на никеле Ренея (Европейская заявка на патент EP-A-138 241, патент Японии JP-A-60-21145) отделение катализатора сопряжено с трудностями. В случае гидрирования сырого ϵ -капролактама в неподвижном слое катализатора (немецкая заявка на патент DE-A-1004616, патент ГДР DD-A-75083) следует учитывать снижение активности катализатора или его загрязнение.

Задачей данного изобретения является разработка способа очистки ϵ -капролактама, полученного путем циклизации нитрила аминокaproновой кислоты или Бекмановской перегруппировки, который может осуществляться с незначительными материальными затратами.

Поставленная задача решается в способе очистки сырого ϵ -капролактама, полученного путем циклизации нитрила аминокaproновой кислоты или Бекмановской перегруппировки за счет того, что сырой ϵ -капролактама

обрабатывают от 0,4 до 1 вес.%, в расчете на сырой ϵ -капролактама, комплексным боргидридом, выбранным из группы, включающей боргидрид натрия, боргидрид лития, боргидрид калия, и полученную смесь разгоняют по фракциям с получением продукта.

Количество используемого гидридного водорода зависит соответственно от концентрации примесей в ϵ -капролактама. Это количество берется в избытке по отношению к количеству примесей. Лучше всего, если избыточное количество в 1,5-5 раз больше стехиометрически необходимого количества гидрида.

Оказалось, что для достижения необходимой скорости реакции при очистке ϵ -капролактама при использовании борогидрида согласно изобретению следует добавить в реакционную смесь от 10 до 50 вес.% воды из расчета на сырой ϵ -капролактама.

Предпочтительно реакцию проводят в присутствии от 0,5 до 5 мол.%, преимущественно от 1 до 4 мол.% борогидрида натрия и от 10 до 50 вес.% воды относительно сырого ϵ -капролактама. При этом борогидрид натрия используют или в твердой форме, или в виде торгового водного раствора.

Реакцию ведут преимущественно в температурном режиме от 10 до 150°C, преимущественно от 20 до 100°C. Продолжительность реакции составляет от 0,5 ч до 200 ч, преимущественно от 1 ч до 100 ч.

По окончании реакции проводят отгонку воды и оставшееся количество примесей при незначительном снижении давления. Непрерывный процесс отгонки воды и примесей можно также осуществлять в ходе реакции путем незначительного снижения давления. Затем реакционную смесь подвергают традиционной перегонке в вакууме (0,5-8 мм Hg). При этом перегоняется чистый ϵ -капролактама с УФ-показателем меньше 10 (s.u.).

Способ согласно изобретению пригоден для очистки ϵ -капролактама, полученного обычным способом. Преимущественно предложенный способ пригоден для очистки ϵ -капролактама, полученного путем циклизации производных ω -аминокaproновой кислоты, например ω -аминокaproновой кислоты, амида ω -аминокaproновой кислоты, сложного эфира ω -аминокaproновой кислоты и нитрила ω -аминокaproновой кислоты.

Примеры

Очистка капролактама, полученного путем циклизации нитрила ω -аминокaproновой кислоты.

Чистоту ϵ -капролактама определяют по УФ-показателю. Последний определяется как сумма экстинкций 50 вес.% водного раствора капролактама, измеренных между 280 нм и 400 нм с интервалом в 10 нм в кювете с толщиной слоя d=5 см. УФ-показатель очищенного ϵ -капролактама не должен превышать 10.

Пример 1

Производство ϵ -капролактама по немецкой заявке на патент DE-A 4339648 100 вес.ч. нитрила ω -аминокaproновой кислоты

растворяют в 1000 вес.ч. этанола и 30 вес. ч. воды и пропускают при 220°C через неподвижный слой оксида титана с временем пребывания в слое порядка 12 мин. Затем отгоняют растворитель. Полученный таким образом капролактам используют для следующей стадии очистки.

Очистка сырого ε-капролактама

70 вес.ч. (69,3 вес.%) сырого капролактама и 30 вес.ч. (29,7 вес.%) воды обрабатывают 1 вес.% борогидрида натрия (из расчета на сырой ε-капролактама) в колбе с мешалкой, оснащенной дефлегматором. Через 100 ч реакционную смесь разгоняют по фракциям. При этом превращение ε-капролактама происходит при температуре 119°C (2 мбар) с получением продукта, имеющего УФ-показатель порядка 3,1.

Пример 2

Сырой капролактама, полученный путем Бекмановской перегруппировки (см. отчет Process Economics Program (SRI-Report) 41 B, капролактама и нейлон 6, март 1988),

обрабатывают 0,4 вес.% борогидридом натрия аналогично примеру 1. Через 24 часа реакционную смесь разгоняют по фракциям. Превращение ε-капролактама происходит при температуре 125°C (3 мбар) с получением продукта, имеющего УФ-показатель порядка 3,5.

Формула изобретения:

1. Способ очистки сырого ε-капролактама, полученного путем циклизации нитрила аминокaproновой кислоты или Бекмановской перегруппировки, отличающийся тем, что сырой ε-капролактама обрабатывают от 0,4 до 1 вес.%, в расчете на сырой ε-капролактама, комплексным борогидридом, выбранным из группы, включающей борогидрид натрия, борогидрид лития, борогидрид калия, и полученную смесь разгоняют по фракциям с получением продукта.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сырой ε-капролактама дополнительно обрабатывают от 10 до 50 вес.% воды, в расчете на сырой ε-капролактама.

25

30

35

40

45

50

55

60