

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

290 955

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 4075

(22) Přihlášeno: 13.06.1997

(30) Právo přednosti:

13.06.1996 DE 1996/19623662

(40) Zveřejněno: 14.04.1999

(Věstník č. 4/1999)

(47) Uděleno: 17.09.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13.11.2002

(Věstník č. 11/2002)

(86) PCT číslo: PCT/EP97/03098

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/047596

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁷:

C 07 D 201/16

C 07 D 223/10

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Fuchs Eberhard, Frankenthal, DE;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

Způsob čištění epsilon-kaprolaktamu

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu čištění ε-kaprolaktamu reakcí surového kaprolaktamu s komplexním hydridem boru nebo hliníku. Komplexní hydrid boru nebo hliníku je výhodně zvolen ze souboru, zahrnujícího NaBH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, $\text{LiAlH}(\text{t-Bu})_3$ a NaBH_3CN . Výhodně je použito 2 až 20 % molárních vodíku hydridu vzhledem k čištěnému ε-kaprolaktamu a obzvláště výhodně se ε-kaprolaktam nechá reagovat v přítomnosti od 0,5 do 5 % molárních NaBH_4 a 10 až 50 % hmotnostních vody vzhledem k čištěnému ε-kaprolaktamu.

CZ 290955 B6

Způsob čištění ϵ -kaprolaktamu

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu čištění ϵ -kaprolaktamu.

Dosavadní stav techniky

10

ϵ -kaprolaktam je důležitá výchozí sloučenina při výrobě polyamidů (Nylon 6). Průmyslová výroba ϵ -kaprolaktamu je založena na několika různých postupech. Ve většině případů je při výrobě používán Beckmannův přesmyk cyklohexanonoximu (K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. vydání, str. 272 ff). U jiného postupu je z výchozího toluenu přes kyselinu benzoovou vyráběna kyselina cyklohexankarboxylová, která je potom pomocí kyseliny nitrosylsírové přeměněna na ϵ -kaprolaktam. U dalších postupů jsou deriváty kyseliny ω -aminokapronové, například ester kyseliny 6-aminokapronové (EP-A 376 123) nebo 6-amino-kapronitril (EP 659 741), cyklizovány na ϵ -kaprolaktam za přítomnosti vhodných, zpravidla kyselých katalyzátorů.

20

U všech způsobů výroby ϵ -kaprolaktamu vznikají vedlejší produkty, jejichž druh a množství závisí na principu způsobu výroby, na kvalitě výchozích materiálů a na výrobních parametrech. Krom toho jsou kladeny velmi vysoké nároky na čistotu ϵ -kaprolaktamu, zejména při výrobě vláken. Z tohoto důvodu je pro každý způsob výroby potřeba přiměřený a optimalizovaný čistící proces. Různé způsoby čištění jsou uvedeny například v Process Economics Program Report č. 41 B, Caprolactam and Nylon 6, březen 1988, str. 69 ff.

25

Tyto čistící postupy se zpravidla skládají z kombinovaných extrakčních, destilačních a/nebo krystalizačních postupů. Silněji znečištěné kaprolaktamové frakce, například zbytky po čištění kaprolaktamu, jsou často podrobeny katalytické hydrataci. Po odstranění katalyzátoru zpravidla následuje destilační zpracování nebo recyklace do čistícího procesu. V případě katalytické suspenzní hydratace surového ϵ -kaprolaktamu pomocí Raney niklu (EP-A-138 241, JP-A-60-21145) nastávají problémy s odstraněním katalyzátoru. Při hydrataci surového ϵ -kaprolaktamu na katalyzátorech s pevným ložem (DE-A-1004616, DD-A-75083) je třeba s postupem času počítat s klesající aktivitou nebo s kontaminací katalyzátorů.

35

Podstata vynálezu

Vynález si pokládá za úkol vytvořit univerzálně použitelný způsob čištění ϵ -kaprolaktamu, který by bylo možné provádět s malými náklady.

40

Tento úkol je překvapivě možné vyřešit použitím komplexního hydridu hliníku nebo boru.

Předmětem předloženého vynálezu je tedy způsob čištění ϵ -kaprolaktamu, který spočívá v tom, že surový ϵ -kaprolaktam je zpracován pomocí komplexního hydridu hliníku nebo boru.

45

Jako komplexní hydrid hliníku nebo boru přichází pro způsob podle vynálezu v úvahu zejména borhydrid sodný, borhydrid lithný, borhydrid draselný, borhydrid vápenatý, kyanoborhydrid sodný, methoxyethoxyaluminiumhydrid sodný, tri-terc.-butoxy-aluminiumhydrid lithný.

50

Použité množství vodíku hydridu závisí přirozeně na koncentraci nečistot v ϵ -kaprolaktamu. Je voleno takovým způsobem, aby vznikl přebytek vodíku hydridu vzhledem k redukovaným nečistotám. Výhodný je 1,5 až 5-ti násobný přebytek vzhledem ke stechiometricky potřebnému množství hydridu.

55

Ukázalo se, že k tomu, aby se dosáhlo dostatečné rychlosti reakce u způsobu čištění ϵ -kaprolaktamu podle vynálezu, je potřeba při použití borhydridu přidat do reakční směsi 10 až 50 % hmotnostních vody (vzhledem k surovému ϵ -kaprolaktamu).

U výhodného provedení je reakce provedena za přítomnosti od 0,5 do 5 % molárních, obzvláště 1 až 4 % molárních NaBH_4 a 10 až 50 % hmotnostních vody – vždy vzhledem k surovému ϵ -kaprolaktamu. Borhydrid sodný je přitom možné použít v pevném skupenství nebo v podobě běžného komerčního vodného roztoku.

Reakce je výhodně prováděna při teplotách v rozmezí od 10 do 150 °C, obzvláště od 20 do 100 °C. Doba trvání reakce je volena v rozmezí od 0,5 hodin do 200 hodin, výhodně v rozmezí od 1 hodin do 100 hodin.

Po reakci je při lehce sníženém tlaku oddestilována voda a redukované nečistoty. Je také možné již během reakce kontinuálně oddestilovávat vodu a nečistoty vytvořením lehkého podtlaku. Poté je reakční směs podrobena konvenční destilaci ve vakuu (0,5 až 8 mm Hg). Tímto způsobem předestilovaný čistý ϵ -kaprolaktam se vyznačuje UV-hodnotou < 10 (viz níže).

Způsob podle vynálezu je vhodný pro čištění ϵ -kaprolaktamu, který byl vyroben podle jednoho z výše uvedených způsobů výroby. Tento způsob se výhodně hodí k čištění ϵ -kaprolaktamu, který byl vyroben cyklizací derivátů kyseliny ω -aminokapronové, například kyseliny ω -aminokapronové, amidu kyseliny ω -aminokapronové, esteru kyseliny ω -aminokapronové a nitrilu kyseliny ω -aminokapronové.

Příklady provedení vynálezu

Čištění ϵ -kaprolaktamu, vyrobeného cyklizací nitrilu kyseliny ω -aminokapronové.

Čistota ϵ -kaprolaktamu je zjišťována pomocí UV-hodnoty. Tato hodnota je definována jako suma absorbancí 50 % vodného roztoku kaprolaktamu (hmotnostně), měřených mezi 280 nanometry a 400 nanometry v odstupu 10 nanometrů v kvetě o tloušťce $d = 5$ cm. UV-hodnota vyčištěného ϵ -kaprolaktamu by neměla překročit hodnotu 10.

Příklad 1

Výroba ϵ -kaprolaktamu podle DE-A 43 396 48

100 hmotnostních dílů nitrilu kyseliny ω -aminokapronové je rozpuštěno v 1000 hmotnostních dílech ethanolu a 30 hmotnostních dílech vody a při teplotě 220 °C je po dobu 12 minut vedeno nad pevným ložem z oxidu titanu (Anatas). Poté je oddestilováno rozpouštědlo. Takto získaný kaprolaktam je podroben následujícímu procesu čištění.

Čištění surového ϵ -kaprolaktamu.

70 hmotnostních dílů surového kaprolaktamu a 30 hmotnostních dílů vody je v nádrži míchadla, vybaveného destilačním můstkem, smícháno s 1 % hmotnostních borhydridu sodného (vztaženo na surový ϵ -kaprolaktam). Po 100 hodinách je reakční směs frakčně destilována. Frakce ϵ -kaprolaktamu byla získána při teplotě 119 °C (2 mbar) s UV-hodnotou 3,1.

Příklad 2

- 5 Surový kaprolaktam, vyrobený Beckmannovým přesmykem (viz Progress Economics Program Report (SRI-Report) č. 41 B, Caprolactam and Nylon 6, březen 1988), je za příměsi 0,4 % hmotnostních NaBH_4 zreagován stejným způsobem jako v Příkladu 1. Po 24 h je reakční směs frakčně destilována. Frakce ϵ -kaprolaktamu byla získána při teplotě 125 °C (3 mbar) s UV-hodnotou 3,5.

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Způsob čištění ϵ -kaprolaktamu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že čištěný ϵ -kaprolaktam je vystaven působení komplexního hydridu boru za nepřítomnosti kyselých látek.
- 20 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že komplexní hydrid je zvolen ze souboru, obsahujícího NaBH_4 , LiBH_4 , KBH_4 , $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ a NaBH_3CN .
3. Způsob podle jednoho z předcházejících nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je použito 2 až 20 % molárních vodíku hydridu vzhledem k čištěnému ϵ -kaprolaktamu.
- 25 4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ϵ -kaprolaktam je vystaven působení od 0,5 do 5 % molárních NaBH_4 a 10 až 50 % hmotnostních vody vzhledem k čištěnému ϵ -kaprolaktamu.

30

Konec dokumentu
