

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) **63387 B1**  
7(51) C 07 D 201/16  
C 07 D 201/08  
C 07 B 63/02



ОПИСАНИЕ КЪМ ПАТЕНТ

ЗА

ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 101672  
(22) Заявено на 25.06.97  
(24) Начало на действие  
на патента от: 22.12.95

Приоритетни данни

(31) 19500041 (32) 03.01.95 (33) DE

(41) Публикувана заявка в  
бюлетин № 2 на 27.02.98  
(45) Отпечатано на 29.12.2001  
(46) Публикувано в бюлетин № 12  
на 29.12.2001  
(56) Информационни източници:  
DE 1253716; DE 1004616  
DD 75083; EP 0411455  
US 2301964

(62) Разделена заявка от рег. №

(73) Патентоприитежател(и):  
BASF AKTIENGESELLSCHAFT,  
LUDWIGSHAFEN (DE)

(72) Изобретател(и):  
Josef Ritz, Ludwigshafen  
Rolf Fischer, Heidelberg  
Werner Schnurr, Herxheim  
Guenther Achhammer, Mannheim  
Hermann Luyken, Ludwigshafen  
Eberhard Fuchs, Frankenthal (DE)

(74) Представител по индустриална  
собственост:  
Правда Георгиева Бойкова, 1000 Со-  
фия, ул. "Хан Аспарух" 26

(86) № и дата на PCT заявка:  
PCT/EP95/05103, 22.12.95

(87) № и дата на PCT публикация:  
WO96/20923, 11.07.96

**(54) МЕТОД ЗА НЕПРЕКЪСНАТО ПРЕЧИСТВАНЕ НА СУРОВ КАПРОЛАКТАМ, ПОЛУЧЕН  
ОТ 6-АМИНОКАПРОНИТРИЛ**

(57) Изобретението се отнася до метод, при който суровият капролактам се пречиства чрез хидрогениране, след което се обработва в кисела среда и се дестилира в алкална среда, като а) 6-аминокапронитрил се превръща в суров капролактам чрез взаимодействие с вода, б) висококипящите и нискокипящите компоненти се отделят от суровия капролактам от етап а), в) суровият капролактам от етап б) се обработва с водород при температура от 50 до 150°C и от 1,5 до 250 bar в присъствие на хидрогениращ катализатор и при желание разтворител, като се получава смес А, d1) сместа А в разтворител се пропуска при 30 до 80°C и от 1 до 5 bar през йонообменна смола с крайни киселинни групи, като се получава смес В1, или d2) сместа А се дестилира в присъствие на сярна киселина и се отстранява всякакво количество разтворител преди прибавяне на сярната киселина, като се получава смес В2 и е) сместа В1 или В2 се дестилира в присъствие на основа, като се получава чист капролактам.

2 претенции

BG 63387 B1

**(54) МЕТОД ЗА НЕПРЕКЪСНАТО ПРЕЧИСТВАНЕ НА СУРОВ КАПРОЛАКТАМ, ПОЛУЧЕН ОТ 6-АМИНОКАПРОНИТРИЛ**

**Област на техниката**

Изобретението се отнася до метод за непрекъснато пречистване на суров капролактама чрез хидрогениране, последваща обработка в кисела среда и след това дестилация в алкална среда.

**Предшестващо състояние на техниката**

Известно е, че капролактама може да се получи от циклохексаноноксим чрез бекманова прегрупировка с помощта на сярна киселина или олеум. След неутрализиране на продукта от прегрупирането с амоняк капролактама се отделя от амониевия сулфат чрез екстракция с органичен разтворител.

В зависимост от метода за получаване на изходния продукт циклохексаноноксим от циклохексанон и хидроксиламониева сол и метода за превръщане в оксим и прегрупировка, суровият капролактама, получен чрез бекманова прегрупировка, съдържа онечиствания, които се различават по вид и количество. За чистотата на капролактама като суровина за влакна се предявяват високи изисквания. Поради това за всеки отделен метод за получаване на капролактама от циклохексаноноксим е необходим отделен оптимизиран метод за пречистване.

От DE-PS 1 253 716 е известен метод, при който капролактама се хидрогенира в присъствие на хидрогениращ катализатор в суспензия или чрез оросяване при прибавяне на киселини като сярна киселина. По подобен начин в DE-PS 1 253 715 е описан метод, при който се прибавя основа по време на хидрогенирането.

Съгласно друг метод, описан в DE-PS 1 004 616, за да се пречисти, капролактама се обработва първо с активен въглен, след това с йонообменна смола и накрая се хидрогенира в присъствие на хидрогениращ катализатор в суспензия или чрез оросяване, след което хидрогенираният капролактама се обработва с йонообменна смола.

Освен това в DD-PS 75 083 е описан метод за пречистване на капролактама, при кой-

то капролактама първо се дестилира и след това капролактама, разтворен в органичен разтворител или вода, се хидрогенира в присъствие на фиксиран скелетен катализатор, след което хидрогенираният капролактама се обработва с йонообменна смола. В EP 411 455 е посочено, че важните за качеството на капролактама характеристики - перманганатно число и съдържание на летливи основи, могат едновременно да се запазват ниски, ако суровият капролактама се хидрогенира непрекъснато в течна фаза.

Освен бекманова прегрупировка на циклохексаноноксим до капролактама има други начини за синтез на капролактама. Известно е, че капролактама може да се получи чрез взаимодействие на 6-аминокапронитрил с вода в газова или течна фаза, в присъствие или отсъствие на катализатор и отделяне на амоняка.

При нагряване на 10 до 25%-ен воден разтвор на 6-аминокапронитрил в течна фаза при температура от 250 до 290°C капролактама се получава с добив до 76% (US 2 301 964).

Във FR-A 2 029 540 е описано циклизиране на 25 до 35%-ен разтвор на 6-аминокапронитрил при 220°C в течна фаза във вода при прибавяне на органичен разтворител, в присъствие например на цинкови, медни, оловни или живачни съединения. Капролактама по този метод се получава с добив до 83%.

Циклизиране на 6-аминокапронитрила може да се проведе и в газова фаза. Като се излиза от 80%-ен воден разтвор, капролактама се получава с добив 92%, при 305°C с двуалуминиев триоксид като катализатор (US 2 357 484).

6-аминокапронитрил може да се превърне в капролактама и например върху катализатор мед/ванадий в газова фаза при 290°C в присъствие на водород, вода и амоняк, с добив до около 77% (EP-A 150 295).

Необходимият за циклизирането 6-аминокапронитрил може да се получи например чрез частично каталитично хидрогениране на адипонитрил в присъствие на амоняк като разтворител, например като се използва суспендиран катализатор като родий върху магнезиев оксид (US 4 601 859), ранейникел (US 2 762 835, Freidlin et al., Russ. Chem. Rev. 33, (1964), WO 92/21650), никел върху двуалуминиев триоксид (US 2 208 598) или фиксирани върху носител катализатори като мед/кобалт/цинк шпинели или желязо/кобалт шпинели (DB 848

654), кобалт върху кизелгел (DB 954 416, US 2 257 814) или желязо (DE 42 35 466).

Съгласно WO 92/21650, например в присъствие на ранейникел се получава аминокaproнитрил с добив 60% (превръщане 70%, селективност 86%) и хексаметилендиамин с добив 9%. При превръщане 80% добивът на аминокaproнитрил е 62% (селективност 77%).

Метод за пречистване на суров капролактама, който се получава от 6-аминокaproнитрил, досега не е познат. Тъй като суровият капролактама има напълно различни странични продукти от капролактама, получен чрез бекманова прегрупировка, не е възможно да се използват методите за пречистване на капролактама, получен чрез бекманова прегрупировка.

Така суровият капролактама, получен от адипонитрил през 6-аминокaproнитрил, съдържа например нитрили с отворена верига и циклически нитрили, амини и имини като странични продукти, които не се срещат в суровия капролактама, получен при бекманова прегрупировка.

Задача на изобретението е да се създаде метод за пречистване на капролактама, получен от 6-аминокaproнитрил, който изисква минимални разходи и по сигурен начин води до капролактама съгласно спецификацията му.

#### Техническа същност на изобретението

Задачата се решава с метод за непрекъснато пречистване на суров капролактама чрез хидрогениране, последващо обработване в кисела среда и след това дестилация в алкална среда, при който

а) 6-аминокaproнитрил се превръща в суров капролактама чрез взаимодействие с вода,

б) висококипящите и нискокипящите компоненти се отстраняват от суровия капролактама от етап а),

в) суровият капролактама от етап б) се обработва с водород при температура от 50 до 150°C и при налягане от 1,5 до 250 bar, в присъствие на хидрогениращ катализатор и при желание в разтворител, като се получава смес А,

d1) сместа А в разтворител се пропуска при 30 до 80°C и при 1 до 5 bar през йонообменна смола, съдържаща крайни киселинни групи, като се получава смес В1, или

d2) сместа А се дестилира в присъствие на сярна киселина, като преди прибавянето на сярна киселина се отстранява цялото количество разтворител, като се получава смес В2, и

е) сместа В1 или сместа В2 се дестилира в присъствие на основа, като се получава чист капролактама.

Съгласно изобретението 6-аминокaproнитрил взаимодейства в течна или газова фаза в присъствие на вода, като се получава капролактама. Методите за циклизиране на 6-аминокaproнитрил са описани например в DE-A 836 938, DE-A 848 654 или US 5 151 543.

6-аминокaproнитрилът, използван съгласно изобретението като изходен продукт, обикновено се получава чрез хидрогениране на адипонитрил по известни методи, описани например в DE-A 848 654 или US 5 151 543.

Съгласно предпочитано изпълнение 6-аминокaproнитрил взаимодейства с вода в течна фаза при използване на хетерогенен катализатор.

Взаимодействието се провежда в течна фаза при температури от 140 до 320°C, за предпочитане от 160 до 280°C, налягането е от 1 до 250 bar, за предпочитане от 5 до 150 bar, при което трябва да се внимава при използваните условия в по-голямата си част реакционната смес да бъде течна. Продължителността на реакцията е най-общо от 1 до 120 min, за предпочитане от 1 до 90 min и особено от 1 до 60 min. В някои случаи продължителност на реакцията от 1 до 10 min се оказва напълно достатъчна.

Най-общо за 1 mol 6-аминокaproнитрил се използва най-малко 0,01 mol, за предпочитане от 0,1 до 20 mol и особено от 1 до 5 mol вода.

Подходящо е 6-аминокaproнитрил да се използва във форма на 1 до 50% тегл., поспециално от 5 до 50% тегл. и особено за предпочитане от 5 до 30% тегл. разтвор във вода (при което разтворителят е едновременно и реагент) или в смес от вода/разтворител. Примери за разтворители са алканоли като метанол, етанол, норм-пропанол, изопропанол, норм-бутанол, изобутанол и трет-бутанол, полиоли като диетиленгликол и тетраетиленгликол, въглеродороди като петролев етер, бензен, толуен и ксилен, лактами като пиролон и капролактама и алкилзаместени лактами като N-метилпиролон, N-метилкапролактама и N-етилкапролактама и карбоксилати, за предпочитане карбоксилни киселини с 1 до 8 въглеродни атома.

В реакцията може да присъства също и амоняк. Смеси от разтворители също могат да се използват. Смеси от вода и алканоли в тегловно съотношение на вода:алканол от 1:75 до 25:99, за предпочитане от 1:50 до 50:99, в някои случаи са особено подходящи.

По принцип възможно е също б-аминокапронитрил да се използва като реагент и едновременно като разтворител.

Примери за хетерогенни катализатори, които могат да се използват, са кисели, основни или амфотерни оксиди на елементите от втора, трета или четвърта главна група на Периодичната система като калциев оксид, магнезиев оксид, борен оксид, двуалуминиев триоксид, калаен оксид или силициев диоксид като пирогенен силициев диоксид, като силикагел, кизелгур, кварц или техни смеси и оксиди на метали от втора до шеста подгрупа на Периодичната система като титанов оксид в аморфна форма или анатаз или рутил, циркониев оксид, цинков оксид, манганов оксид или техни смеси. Могат да се използват също и оксиди на лантаниди и актиниди като цериев оксид, ториев оксид, празеодимов оксид, самариев оксид, смесени оксиди на редкоземни елементи или техни смеси с горните оксиди. Примери за други катализатори са ванадиев оксид, ниобиев оксид, железен оксид, хромиев оксид, молибденов оксид, волфрамов оксид или техни смеси. Възможни са също и смеси на споменатите оксиди един с друг. Някои сулфиди, селениди и телуриди като цинков телурид, калаен селенид, молибденов сулфид, волфрамов сулфид и сулфиди на никел, на цинк или хром също могат да се използват.

Горните съединения могат да се смесят със съединения от първа и седма главна група на Периодичната система или могат да съдържат тези съединения.

Зеолити, фосфати и хетерополикиселини както и кисели и алкални йонообменни смоли, например Narhion<sup>®</sup>, са други примери за подходящи катализатори.

Ако е необходимо, тези катализатори могат да съдържат до 50% тегл. във всеки случай мед, калай, цинк, манган, желязо, кобалт, никел, рутений, паладий, платина, сребро или родий.

Катализаторът може да се използва като незакрепен или като закрепен върху носител в зависимост от състава на катализатора.

Например титанов диоксид може да се използва като екструдати на титанов диоксид или като титанов диоксид, нанесен на тънък слой върху носител. Всички описани в литературата методи могат да се използват за нанасяне на титанов диоксид върху носител, като силициев диоксид, двуалуминиев триоксид или циркониев диоксид. Така тънкият титанов диоксиден слой може да се нанесе чрез хидролиза на титанови органични съединения като титанов изопропилат или титанов бутилат или чрез хидролиза на  $TiCl_4$  или други неорганични титансъдържащи съединения. Могат да се използват също титандиоксидсъдържащи золи.

Други подходящи съединения са цирконилхлорид, алуминиев нитрат и цериев нитрат.

Подходящи носители са прахове, екструдати или пелети на споменатите оксиди като такива или като други стабилни оксиди като силициев диоксид. Използваните носители могат да бъдат оформени с макропори за по-добро пренасяне на веществото.

Съгласно друго предпочитано изпълнение нитрилът на б-аминокапроновата киселина се циклизира в течна фаза с вода при повишена температура без катализатор, като воден разтвор на б-аминокапронитрил в течна фаза, без прибавяне на катализатор, се нагрява в реактор, като се получава смес I, която се състои главно от вода, капролактан и висококипящи фракции (висококипящи). В това предпочитано изпълнение водата за предпочитане се използва в излишък, по-специално за предпочитане от 10 до 150 mol, особено от 20 до 100 mol вода за mol б-аминокапронитрил, за да се получи воден разтвор на б-аминокапронитрил. Съгласно друго предпочитано изпълнение се използва от 5 до 25 mol вода за mol б-аминокапронитрил, след което разтворът може да се разреди от 5 до 25% тегл. б-аминокапронитрил, най-общо чрез прибавяне на органичен разтворител.

Примери за подходящи разтворители са:  $C_1$ - $C_4$ -алканоли като метанол, етанол, нормпропанол, изопропанол и бутаноли, гликоли като етиленгликол, диетиленгликол, триетиленгликол и тетраетиленгликол, етери като метил-трет-бутилов етер и диетиленгликодиетилов етер,  $C_6$ - $C_{10}$ -алкани като норм-хексан, норм-хептан, норм-октан, норм-нонан и норм-декан и циклохексан, бензен, толуен, ксилен,

лактами като пиридон, капролактан и N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-алкиллактами като N-метилпиридон, N-метилкапролактан и N-етилкапролактан.

Съгласно друго предпочитано изпълнение към реакционната смес могат да се добавят от 0 до 5% тегл., за предпочитане от 0,1 до 2% тегл. амоняк, водород или азот.

За предпочитане реакцията се провежда при 200 до 370°C, за предпочитане от 220 до 350°C, особено за предпочитане от 240 до 320°C.

Реакцията обикновено се провежда при атмосферно налягане, като налягането се избира в границите от 0,1 до 50 МРа, за предпочитане от 5 до 25 МРа, така че реакционната смес да бъде за предпочитане в течна форма.

Реакционното време зависи по същество от избраните параметри на процеса и е най-общо от 20 до 180 min, за предпочитане от 20 до 90 min в непрекъснат процес. Превръщането намалява при по-кратки реакционни времена, а наблюденията показват, че при по-дълги реакционни времена се образуват пречести олигомери.

Циклизацията за предпочитане се провежда непрекъснато в тръбен реактор, котел с бъркачка или комбинация от двете.

Циклизацията може да се проведе също и периодично. Реакционното време в този случай е обикновено от 30 до 180 min.

Като правило получената смес съдържа по същество от 50 до 98% тегл., за предпочитане от 80 до 95% тегл. вода и от 2 до 50% тегл., за предпочитане от 5 до 20% тегл. смес, състояща се по същество от 50 до 90% тегл., за предпочитане от 65 до 85% тегл. капролактан и от 10 до 50% тегл., за предпочитане от 15 до 35% тегл. висококипящи фракции (висококипящи).

В етап б) на новия метод, висококипящите и нискокипящите компоненти се отстраняват от получения в етап а) суров капролактан чрез отделяне на амоняка, всякакъв наличен разтворител като посочените по-горе, поспециално алкохоли, излишната вода и непревърнат 6-аминокапронитрил и всякакви нискокипящи странични продукти от суровия капролактан чрез дестилация, за предпочитане през върха на колоната и след това разделяне на суровия капролактан от висококипящите компоненти като олигомери на 6-аминокапроната киселина, за предпочитане през върха.

Наблюденията показват, че дали нискокипящите компоненти ще се отделят преди висококипящите или обратно, или това ще стане едновременно, не е от съществено значение.

Съгласно изобретението предварително пречистеният суров капролактан в етап б) се обработва с водород, суровият капролактан се използва като стопилка, за предпочитане разтворен в разтворител.

Предпочитани разтворители са тези, които са инертни при условията на хидрогенирането и третирането с йонообменни смоли. Следните разтворители са особено подходящи: C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-алканоли като метанол, етанол, норм-пропанол и изопропанол, за предпочитане етанол и особено за предпочитане вода.

В предпочитано изпълнение като разтворител се използва разтворителят от циклизацията на 6-аминокапронитрил, ако този разтворител е алкохол или вода.

Обикновено при хидрогенирането се използват от 50 до 95% тегл., за предпочитане от 70 до 95% тегл. разтвори на суров капролактан спрямо разтвора. Когато се използва разтворителят от етапа на циклизиране, може да е необходимо да се прибави разтворител или да се дестилира разтворител, за да се достигне желаната концентрация.

Съгласно изобретението третирането с водород се провежда при 50 до 150°C, за предпочитане от 60 до 95°C, особено за предпочитане от 70 до 90°C в течна фаза. Налягането се избира като функция от температурата, така че да се поддържа течната фаза. Съгласно изобретението налягането е от 1,5 до 250 bar, за предпочитане от 5 до 100 bar, особено за предпочитане от 5 до 20 bar.

Най-общо водородът се използва в количество от 0,0001 до 5,0 mol, за предпочитане от 0,001 до 0,7 mol, особено за предпочитане от 0,03 до 0,3 mol за mol капролактан.

Продължителността на реакцията е от 10 до 300, за предпочитане от 15 до 200 min.

Натоварването на катализатора се избира в границите от 1 до 6 kg, за предпочитане от 1,5 до 4 kg капролактан за литър катализатор на час.

Хидрогенирането може да се проведе или в суспензия или във фиксиран слой, като в последния случай разтворът на капролактан за предпочитане се пропуска заедно с водорода, нагоре или надолу, над катализатора във

фиксиран слой в тръбната зона.

Наблюденията показват, че катализаторите за хидрогениране, които могат да се използват, са за предпочитане тези, избрани на база метал от групата желязо, никел, кобалт, рутений, родий, паладий, осмий, иридий и платина, особено за предпочитане кобалт, никел и паладий, като най-много се предпочита паладий във форма на свободен катализатор или свързан с носител катализатор, който се предпочита.

Съгласно предпочитано изпълнение се използват паладиеви катализатори върху носител, които съдържат от 0,01 до 10% тегл., за предпочитане от 0,05 до 5% тегл., особено за предпочитане от 0,1 до 2% тегл. спрямо катализатора паладий. Предпочитани използвани носители са активен въглен, двуалуминиев триоксид, цинков оксид, силициев диоксид, титанов диоксид, лантанов оксид или циркониев диоксид или техни смеси.

Съгласно друго предпочитано изпълнение се използват никелови катализатори върху носител, които съдържат от 1 до 80% тегл., за предпочитане от 5 до 50% тегл. спрямо катализатора никел. Освен това никеловият катализатор върху носител може да съдържа активиращи добавки от елементите цирконий, манган, мед или хром, като тези добавки присъстват най-общо във форма на оксид в количество от 0,1 до 20% тегл., за предпочитане от 1 до 5% тегл. спрямо количеството на никела.

Предпочитани носители за катализатори са двуалуминиев триоксид, силикагел, алуминиев оксид, активен въглен, магнезиеви силикати, алуминиев фосфат и борен фосфат, особено за предпочитане магнезиеви силикати, алуминиев фосфат, борен фосфат и двуалуминиев триоксид.

Получаването на такива утаени или импрегнирани катализатори е описано например в Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. A5, pp. 348-350, fifth completely revised edition.

Съгласно друго предпочитано изпълнение се използват катализатори върху носител, в които каталитично активните метали са концентрирани на повърхността. Такива катализатори най-общо се получават по известни методи чрез обработване на предварително приготвените носители, състоящи се от горните вещества под формата на пелети, сфери или ек-

струдати с воден разтвор на металните соли, например на нитрати, след това сушене, калциниране и активиране с водород.

Съгласно предпочитано изпълнение паладиеви или никелови катализатори върху носител се приготвят така, че се фиксират например под формата на слой в тръбната зона, например при съотношение на дължината към диаметъра от 10:1 до 50:1, и капролактамовият (суров) разтвор и водородът се пропускат върху катализатора, фиксиран в слой в течна фаза, или чрез оросяване.

Наблюденията показват, че UV индексът и числото на перманганатно титриране (PTN) на суровия капролактама се подобряват в резултат на третиране с водород.

След охлаждане и намаляване на налягането се получава смес А, която по същество се състои от капролактама и разтворител, доколкото се използва такъв. Когато хидрогенирането се провежда в стопилка на капролактама, получената хидрогенирана смес се разваря в един от разтворителите, посочени по-горе за хидрогенирането, за предпочитане вода, преди обработването с йонообменна смола.

Съгласно изобретението сместа А в разтворител се пропуска в етап d1) през йонообменна смола, съдържаща крайни карбоксилни групи при температура от 30 до 80°C, за предпочитане от 50 до 60°C, при налягане от 1 до 5 bar, за предпочитане от 1 до 2 bar, като се получава смес В1 като краен продукт.

Използваните йонообменни смоли за предпочитане са силнокисели, например йонообменни смоли, съдържащи сулфоакиселинни групи в Н-форма. Подходящи йонообменни смоли са например търговски достъпните Amberlite<sup>®</sup>, Dowex<sup>®</sup> или Lewatit<sup>®</sup> (виж например Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, v. A14, fifth completely revised edition, p. 451).

Натоварването на йонообменната смола се избира в границите от 1 до 15 kg, за предпочитане 1 до 10 kg капролактама за литър йонообменна смола за час.

Наблюденията показват, че UV индексът се подобрява още в резултат на обработката с йонообменна смола.

Регенерирането на натоварваната йонообменна смола може да се извърши чрез промиване с водна минерална киселина, като сярна киселина или фосфорна киселина, а основ-

ното съединение, фиксирано върху йонообменната смола, може да се отстрани най-общо като воден разтвор на съответните соли.

Съгласно изобретението третирането с йонообменна смола може да се замести от дестилация в присъствие на сярна киселина (етап d2)), като цялото количество разтворител се отстранява, преди да се прибави сярната киселина.

Съгласно предпочитано изпълнение цялото налично количество разтворител се отстранява в колона за дестилация с две до четири, за предпочитане две до три теоретични тарелки, при температура на дъното на колоната, не повече от 145°C. Налягането се избира като функция от избраната температура. Обикновено налягането се избира в границите от 35 до 65 mbar, за предпочитане от 40 до 60 mbar (измерено при върха на дестилационната колона), когато температурата при дъното е 145°C.

Съгласно изобретението сярната киселина най-общо е 0,1-0,5% тегл., за предпочитане 0,2-0,3% тегл., спрямо количеството на капролактама, като сярната киселина (изчислена като 100% тегл. сярна киселина) се прибавя към така получения суров капролактан или към суровия капролактан, който е освободен от присъствието на разтворител.

Дестилацията, която следва, се провежда, като се получава смес В2, а дестилационният остатък, съдържащ сярна киселина, се отправя към съоръжение за отделяне на сярната киселина. Съгласно предпочитано изпълнение дестилацията се извършва в дестилационна колона с 12 до 18, за предпочитане 14 до 16 теоретични тарелки, при налягане при върха от 3 до 6 mbar, за предпочитане от 3 до 4 mbar, и температура на дъното на колоната, не повече от 145°C.

Получените при третиране в кисела среда смеси В1, съответно В2, или чрез третиране с йонообменна смола, или чрез третиране със сярна киселина се дестилат съгласно изобретението (етап е)) в присъствие на основа. Като основа обикновено се използват алкалометални или алкалоземнометални съединения като хидроксида или водноразтворими карбонати, например литиев хидроксид, натриев хидроксид, калиев хидроксид, магнезиев хидроксид, калциев хидроксид, натриев карбонат или техни смеси, особено за предпочитане натриев

хидроксид във форма на разтвор на натриев хидроксид.

Количеството на прибавената основа се избира в границата 0,05-0,9 mol %, за предпочитане 0,1-0,8 mol % спрямо капролактама. Съгласно предпочитано изпълнение се използва 0,05-0,25% тегл., за предпочитане 0,1-0,15% тегл. разтвор на натриев хидроксид (изчислен като 100% тегл.).

Дестилацията може да се проведе по познат начин, като от капролактама се отделят разтворителят, нискокипящите компоненти и висококипящите компоненти.

Съгласно предпочитано изпълнение, разтворителят, по-специално вода, се дестилира първо през върха от смесите В1 или В2, към които е прибавена основа, като температурата на дъното на дестилационната колона не е повече от 140°C и налягането, установено съответно. За предпочитане се прилага налягане от 35 до 65 mbar, за предпочитане от 40 до 60 mbar (измерено при върха на дестилационната колона). Продуктът от дъното на колоната за предпочитане се зарежда във втора дестилационна колона.

Продуктът от дъното на първата дестилационна колона се дестилира в следваща дестилационна колона, при налягане от 4 до 6 mbar, за предпочитане 4 mbar (измерено при върха на колоната) и при температура на дъното на колоната, не повече от 145°C. В този етап на дестилация се отделят обикновено нискокипящите компоненти. Продуктът от дъното на колоната за предпочитане се зарежда в трета дестилационна колона.

Продуктът от дъното на втората дестилационна колона се захранва в следваща дестилационна колона, която работи при налягане на върха от 4 до 6 mbar, за предпочитане 4 mbar и температура при дъното на колоната, не повече от 145°C. Наблюденията показват, че продуктът от върха на колоната съдържа чист капролактан по спецификация.

В следващо предпочитано изпълнение продуктът от дъното на третата колона може да се зареди в изпарител като низходящ филм, като е възможно отделяне на друго количество капролактан, който изгодно се рециклира в първата дестилационна колона.

Вариантът с използване на разтвор на натриев хидроксид като основа е също предпочитан. В този случай продуктът от дъното

на третата колона, съдържащ натрий, съответно от изпарителя, се зарежда в съоръжение за изгаряне, като се получават натриев карбонат и пара.

Възможно е и обединяване на операциите на разделяне от втората и третата колона в една операция, като се използва само една дестилационна колона. В този случай нискокипящите компоненти се отделят от върха на колоната, а висококипящите се отделят от дъното на колоната и капролактamът се отделя като страничен поток. Част от общия поток на нискокипящите компоненти за предпочитане се рециклират до етап с) (третиране с водород).

Наблюденията показват, че UV индексът намалява още при преработка чрез дестилация в присъствие на основа.

Чрез редуване на етапи на пречистване, състоящи се от хидрогениране, третиране в кисела среда и дестилация в присъствие на основа, съгласно изобретението се получава чист лактам, който задоволява напълно спецификацията за чист капролактam, получен чрез бекманова прегрупировка, по отношение на следните характеристики: число на абсорбция на перманганат (PAN), число на титриране на перманганат (PTN), свободни основи, летливи основи (VB) и UV индекс (UV). Съдържанието на откриваеми онечиствания чрез газова хроматография е от 100 до 150 ppm спрямо капролактама. Някои онечиствания в границата от 10 ppm или по-малко могат да направят невъзможно да се отговори на характеристиките и структурата на много от онечистванията от 10 ppm или по-малко и тяхното химическо поведение при етапите на пречистване не са известни и успехът на новия метод не може да се предвиди предварително.

#### Примери за изпълнение на изобретението

##### Пример 1.

За пречистването се използва суров капролактam, който се получава след циклизация на 10%-ен етанолен разтвор на 6-аминокапронитрил (ACN) в присъствие на 2 mol вода за mol ACN.

Разтворът на 6-аминокапронитрил (ACN) във вода и етанол (10% тегл. ACN, 6,4% тегл. вода, останалото етанол) се пропуска при 100 bar в нагриван тръбен реактор с капацитет 25 ml (диаметър 6 mm, дължина 800 mm) и зареден с

титанов диоксид (анатаз) във форма на 1,5 mm екструдат, реакционна температура 240°C и реакционно време 30 min. Потокът от продукта, излизащ от реактора, се анализира чрез газова хроматография и високоефективна течна хроматография (HPLC). Превръщането е 100%, добивът е 88%.

Реакционната смес се освобождава от висококипящите и от нискокипящите компоненти чрез фракционна дестилация. Така полученият суров капролактam има чистота 99,5% според газхроматографския анализ.

1000 g от суровия капролактam се разварят в 250 g вода. Към водния разтвор в автоклав се прибавят 3,5 g 5% тегл. паладий върху активен въглен като носител и разбъркваната смес се хидрогенира в продължение на 4 h при температура 80°C и налягане 5 bar.

След охлаждане и понижаване на налягането на автоклава катализаторът се филтрира. Филтратът се пропуска през 1 l силнокисела йонообменна смола (Amberlite® IR 120, H форма) при 50°C и атмосферно налягане в течение на 0,6 h при оросяване.

Към продукта, получен от йонообмена, се прибавят 0,4 g 25%-ен воден разтвор на натриев хидроксид. Водата се дестилира в дестилационна колона с 2 теоретични тарелки при налягане при върха от 50 mbar и температура при дъното на колоната 135°C.

От продукта от дъното на първата колона се дестилират нискокипящите компоненти във втора колона с 15 теоретични тарелки, при налягане при върха от 3,5 mbar и температура при дъното от 140°C.

Продуктът от дъното на втората колона се дестилира в трета колона с 15 теоретични тарелки. Налягането при върха е 4 mbar и температурата при дъното е 145°C, като се дестилират общо 990 g капролактam през върха на колоната (99% спрямо използвания суров капролактam).

Съгласно газхроматографските анализи полученият чист капролактam съдържа като цяло само 140 ppm онечиствания и не се намират съединения, които могат да повлияят отрицателно, да предизвикат полимеризация на капролактam до найлон 6. Характеристиките на чистия капролактam са:

PAN: 1,5

PTN: 1,2

Свободни основи: < 0,05 meq/kg

Летливи основи: < 0,5 meq/kg

UV: 2,5

Капролактама, получен от 6-аминокапронитрил, отговаря на спецификацията на кап-

ролактама, получен с бекманова прегрупировка.

Подобрието в UV индекса и числото на перманганатно титриране (PTN) в отделните етапи е показано в таблица 1.

Таблица 1.

Проба	UV индекс	Число на перманганатно титриране (PTN)
Получена след циклизация смес	110	400
Получена след хидрогениране смес	40	390
Продукт след йонообмен	15	не се измерва
Чист лактам след NaOH дестилация	2,5	1,2

Число на перманганатно титриране (PTN)

Стабилността на капролактама към калиев перманганат се определя титриметрично. Числото на перманганатно титриране (PTN) съответства на изразходване на 0,1 N разтвор на калиев перманганат в ml, спрямо kg капролактама, което е намерено при титриране на разтвор, съдържащ сярна киселина.

Число на перманганатна абсорбция (PAN)

Стабилността на капролактама към калиев перманганат се определя фотометрично (виж също ISO метод 8660). За тази цел равно количество 0,01 N разтвор на калиев перманганат се прибавя към 3% (m/m) воден разтвор на капролактама и към празна проба (дестилирана вода). След 10 min се сравнява абсорбцията E при 420 nm на двете проби капролактама и празната проба. Числото на перманганатната абсорбция се изчислява от измерената абсорбция като  $(E - E_0)_{420} \cdot 100/3$ .

Летливи основи (VB)

(Определят се в апарат на Parnas, виж също ISO метод 8661 капролактама за промишлени цели - определяне съдържанието на летливи основи.)

Летливите основи се освобождават от пробата при дестилация в алкална среда (апарат на Kjeldahl), събират се в 0,01 N солна киселина и се определят чрез титриране с 0,01 N натриев хидроксид, като обемът на пробата капролактама е  $20 \pm 0,1$  g.

$$VB = \frac{(B-A) \times 0,01}{20} \times 1000 \text{ meq/kg}$$

където A е консумация на 0,01 N разтвор на натриев хидроксид;

B - консумация на 0,01 N разтвор на

натриев хидроксид за празната проба.

UV индекс (UV)

Определя се специфичната абсорбция на 50% (m/m) воден разтвор на капролактама при 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350 и 360 nm в 10 cm кювета. Сумата от екстинкционните стойности се умножава по 2 и се получава UV индексът спрямо 100% капролактама.

Свободни основи

За да се определят свободните основи, 150 ml дестилирана наситена с азот, свободна от CO<sub>2</sub> вода се довежда до pH 7,0 с 0,01 N разтвор на натриев хидроксид и се добавят  $50 \pm 0,1$  g капролактама. След това при 25°C се титрира с 0,01 N солна киселина при pH 7,0. Количеството свободна основа се изчислява, като се използва следната формула:

$$\text{Свободна основа} = 0,01 \cdot A \cdot 1000/50 = 0,2 \cdot A \text{ meq/kg}$$

където A (ml) е консумацията на 0,01 N солна киселина.

#### Патентни претенции

1. Метод за непрекъснато пречистване на суров капролактама чрез хидрогениране, последващо обработване в кисела среда и след това дестилация в алкална среда, характеризиращ се с това, че

а) 6-аминокапронитрил се превръща в суров капролактама чрез взаимодействие с вода,

б) висококипящите и нискокипящите компоненти се отделят от суровия капролактама от етап а),

с) суровият капролактама от етап б) се обработва с водород при температура от 50 до

150°C и налягане от 1,5 до 250 bar в присъствие на хидрогениращ катализатор и при желание разтворител, като се получава смес А,

d1) сместа А в разтворител се пропуска при 30 до 80°C и от 1 до 5 bar през йонообменна смола с крайни киселинни групи, като се получава смес В1, или

d2) сместа А се дестилира в присъствие на сярна киселина, като се отстранява цялото

количество разтворител преди прибавяне на сярната киселина, като се получава смес В2, и

е) сместа В1 или сместа В2 се дестилира в присъствие на основа до получаването на чист капролактam.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризира се с това, че използваният разтворител е вода.

---

Издание на Патентното ведомство на Република България  
1113 София, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: Р. Йовович

Редактор: А. Ерменкова

Пор. № 40964

Тираж: 40 MB