

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

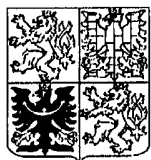
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2027-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22. 12. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **05.01.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19500222**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 02. 98**
(Věstník č. 2/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/05115**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/20931**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁶:

C 07 D 223/10
C 07 C 211/12
C 07 C 209/48

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESSELLSCHAFT,
Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Achhammer Günter Dr., Mannheim, DE;
Bassler Peter Dr., Viernheim, DE;
Fischer Rolf Dr., Heidelberg, DE;
Fuchs Eberhard Dr., Frankenthal, DE;
Luyken Hermann, Ludwigshafen, DE;
Schnurr Werner Dr., Herxheim, DE;
Witzel Tom Dr., Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:

Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9,
Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob současné výroby kaprolaktanu a
hexamethylendiaminu

(57) Anotace:

Způsob současné výroby kaprolaktanu a hexamethylendiaminu, vycházející z adiponitrilu, při kterém se získaná směs podrobí destilaci za získání amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze I, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin, inertní sloučeninu A jakož i amoniak, která se podrobí druhé destilaci za získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A, která se podrobí ve třetí koloně destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze II. Těžká fáze, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, se podrobí

destilaci ve čtvrté koloně za získání hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethylendiamin; hlavový produkt KP1 se podrobí v páté koloně destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B. Těžká frakce IV, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril a adiponitril se podrobí destilaci v šesté koloně, za získání 6-aminokapronitrilu s čistotou nejméně 95 % jako hlavovým produktem a adiponitrilem na spodku a takto získaný 6-aminokapronitril se pak cyklizuje na karpolaktam.

CZ 2027-97 A3

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6, Na baště sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika

12.11.97

Způsob současné výroby kaprolaktamu a hexamethylendiaminu

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu současné výroby kaprolaktamu a hexamethylendiaminu, který vychází z adiponitrilu.

Dále se vynález týká zlepšeného způsobu současného dělení 6-aminokapronitrilu a hexamethylendiaminu ze směsi, obsahující tyto látky.

Dosavadní stav techniky

Parciální hydrogenace adiponitrilu na 6-aminokapronitril za přítomnosti amoniaku a různých katalyzátorů byla již mnohokrát popsána. US 4601859 popisuje použití katalyzátorů na bázi rhodia na oxidu hořečnatém, US 2208598 popisuje použití Raney-niklu, US 2208598 popisuje použití niklu na oxidu hlinitém, DE-A 848654 popisuje katalyzátory s pevným ložem na bázi měď/kobalt/zinek- a železo/kobalt-spinelů, DE-A 954416 popisuje použití kobaltu na oxidu křemičitém a DE-A 4235466 popisuje použití železné houby.

Podle způsobu popsaného ve WO 92/21560 se dosahuje za přítomnosti Raney-niklu výtěžky aminokapronitrilu 60 % při konverzi 70 % a výtěžky hexamethylendiaminu 9 %. Při konverzi 80 % činí výtěžek 62 %

Dále je známo nechat reagovat 6-aminokapronitril s vodou v plynné nebo kapalné fázi, za přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátorů za uvolňování amoniaku na kaprolaktam. US 2301964 popisuje způsob, ve kterém se 10 až 25% roztoky 6-aminokapronitrilu v kapalné fázi konvertují při 250 až 290 °C na kaprolaktam s výtěžky až 76 %.

Dále je ve FR-A 2029540 popsána cyklizace 25 až 35% roztoků 6-aminokapronitrilu při 220 °C v kapalné fázi ve vodě za přídavku organického rozpouštědla za přítomnosti sloučenin zink, mědi, olova a rtuti. Přitom se docílí výtěžků kaprolaktamu až 83 %.

Cyklizaci 6-aminokapronitrilu je možno také provádět v plynné fázi (US 2357484): vychází se z 80% vodných roztoků a při 305 °C se dosahuje s oxidem hlinitým jako katalyzátorem výtěžků kaprolaktamu 92 %.

EP-A 150295 popisuje reakci 6-aminokapronitrilu v plynné fázi za přítomnosti katalyzátorů měď-vanad, vodíku, vody a amoniaku při 290 °C se 77% výtěžkem na kaprolaktam.

Dále DE-A 4319134 popisuje reakci nitrilu kyseliny 6-aminokapronové ve vodě v plynné fázi bez přídavku katalyzátoru na kaprolaktam.

Způsob, při kterém se vychází z adiponitrilu přes 6-aminokapronitril na kaprolaktam, ve kterém se oba způsobové kroky provádějí současně v celém procesu, nelze z uvedených dokumentů odvodit.

Úlohou předloženého vynálezu proto bylo nalézt způsob pro současnou výrobu kaprolaktamu a hexamethylendiaminu, který vychází z adiponitrilu. Dále by měl být k dispozici takový způsob, který poskytuje z reakční směsi získané při parciální hydrogenaci adiponitrilu v kontinuálním procesu čistý 6-aminokapronitril a hexamethylendiamin, při kterém se získaný 6-aminokapronitril v dalším stupni cyklizuje na kaprolaktam. Dále by měly být při tomto způsobu vznikající vedlejší produkty recyklovatelné co nejvíce jak to možné, výhodně by měly být zpětně zaváděny do předchozího způsobového stupně.

Podstata vynálezu

Byl tedy proto nalezen způsob současné výroby kaprolaktamu a hexamethylendiaminu, vycházející z adiponitrilu, při kterém se

- (a) adiponitril částečně hydrogenuje za získání směsi, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, amoniak, adiponitril a hexamethylenimin a
- (b) směs získaná v (a) se podrobí destilaci za získání amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze I, přičemž se destilace provádí při teplotě zbytku v oblasti 60 až 220 °C a za tlaku v oblasti 10 až 30 bar pod za destilačních podmínek inertní sloučeninou A, která vře při tlaku 18 bar při teplotě v oblasti 60 až 220 °C a kdy se amoniak úplně neoddělí a

- (c) těžká fáze I, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin, inertní sloučeninu A jakož i amoniak, přičemž obsah amoniaku je nižší proti obsahu ve směsi, která se používá ve stupni (b), se podrobí druhé destilaci za získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze II, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 2 až 15 bar, s podmínkou, že se tlaky první a druhé kolony stanoví vzájemně tak, že se při teplotě těžké fáze vždy maximálně 220 °C dosáhne teplota hlavy nad 20 °C a
- (d) těžká fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A podrobí ve třetí koloně destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze II, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 0,1 až 2 bar, s podmínkou, že se jako hlavový produkt získaná inertní sloučenina A vede do druhé kolony a popřípadě se destilace provádí za přítomnosti sloučeniny B inertní za destilačních podmínek, která vře při taku 0,3 bar a při teplotě v oblasti 50 až 220 °C,
- (e) těžká fáze, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, se podrobí destilaci ve čtvrté koloně za získání hlavového produktu KP1,

obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethyldiamin, který se získá při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 10 až 500 mbar, a těžké frakce IV,

(f) hlavový produkt KP1 se podrobí v páté koloně destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, která se získá při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 50 až 2000 bar a těžké fáze V, obsahující v podstatě hexamethyldiamin v čistotě nejméně 95 %, přičemž se hlavový produkt KP2 přivádí do třetí kolony nebo se popřípadě přivádí jen částečně do třetí kolony a zbytek se vypouští a

(g) těžká frakce IV, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril a adiponitril se podrobí destilaci v šesté koloně, za získání 6-aminokapronitrilu s čistotou nejméně 95 % jako hlavovým produktem a adiponitrilem na spodku, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze 100 až 220 °C a tlak v oblasti 1 až 500 mbar,

a takto získaný 6-aminokapronitril se pak cyklizuje na kaprolaktam.

Dále byl nalezen způsob současného dělení 6-aminokapronitrilu a hexamethyldiaminu ze získané směsi, obsahující tyto látky.

Parciální hydrogenace adiponitrilu se může provádět známým způsobem, například podle některého ze způsobů popsaných v US4601859, US 2762835, US 220859, DE-A 848654, DE-A 954416, DE-A 4235466 nebo WO 92/21650, kdy se obecně hydrogenace provádí za přítomnosti katalyzátorů, obsahujících nikl, kobalt, železo nebo rhodium. Mohou přitom být použity katalyzátory na nosičích nebo plné katalyzátory. Jako katalyzátorové nosiče přicházejí v úvahu například oxid hlinitý, oxid křeičitý, oxid titaničitý, oxid hořečnatý, aktivní uhlí a spinely. Jako plné katalyzátory přicházejí například v úvahu Raney-nikl a Raney-kobalt.

Obvykle se volí katalyzátorové zatížení v oblasti 0,05 až 10, výhodně 0,1 až 5 kg adiponitrilu/lkatalyzator*h.

Hydrogenace se obvykle provádí při teplotách v oblasti 20 až 200, výhodně 50 až 150 °C a při parciálním tlaku vodíku 0,1 až 20, výhodně 0,5 až 10 MPa.

Výhodně se hydrogenace provádí za přítomnosti rozpouštědla, zejména amoniaku. Množství amoniaku se volí tak obecně v rozsahu 01 až 10, výhodně 0,5 až 3kg amoniaku/kg adiponitrilu.

Molární poměr 6-aminokapronitrilu k hexamethylendiaminu a tím molární poměr kaprolaktamu k hexamethylendiaminu může být řízen vždy podle zvolené konverze adiponitrilu. Výhodně se pracuje při konverzích adiponitrilu v oblasti 10 až 80, výhodně 30 až 60 % pro získání vyšších selektivit 6-aminokapronitrilu.

Obvykle se pohybuje souhrn 6-aminokapronitrilu a hexamethylendiaminu vždy podle katalyzátoru a reakčních podmínek mezi 95 až 99 %, přičemž jako nežádoucím nejvýznamější vedlejší produkt se vyskytuje hexamethylenimin.

Ve výhodné formě provedení se reakce provádí za přítomnosti amoniaku a hydroxidu lithného, nebo sloučeniny lithia, která za reakčních podmínek vytváří hydroxid lithný, při teplotách v rozsahu 40 až 120 °C, výhodně 50 až 100, zvláště výhodně 60 až 90 °C; tlak se volí obecně v oblasti 2 až 12, výhodně 3 až 10, zvláště výhodně 4 až 8 MPa. Doby zdržení jsou v podstatě závislé na požadovaném výtěžku, selektivitě a požadované konverzi; obvykle se doba zdržení volí tak, že se dosáhne maxima výtěžku, například v oblasti 50 až 275, výhodně 70 až 200 min.

Výhodně se volí rozsah tlaku a teploty tak, že se reakce může provádět v kapalně fázi.

Amoniak se obecně používá v takovém množství, že hmotnostní poměr amoniaku k dinitrilu leží v oblasti 9:1 až 0,1:1, výhodně 2,3:1 až 0,25:1, zvláště výhodně 1,5:1 až 0,4:1.

Množství hydroxidu lithného se obvykle volí v oblasti 0,1 až 20, výhodně 1 až 10 % hmotn. vztaženo na množství použitého katalyzátoru.

Jako sloučeniny lithia, které za reakčních podmínek

tvoří hydroxid lithný, je možno uvést: kovové lithium, alkyl- a aryllithiové sloučeniny jako je n- butyllithium a fenyllithium. Množství těchto sloučenin se obecně volí tak, aby se získalo již uvedené množství hydroxidu lithného.

Jako katalyzátory se výhodně používají sloučeniny, obsahující nikl, ruthenium, rhodium a kobalt, výhodně ty, které jsou Raney-typu, zvláště Raney-nikl a Raney-kobalt. Katalyzátory se mohou používat také jako katalyzátory na nosičích, přičemž jako nosič mohou například sloužit oxid hlinitý, oxid křemičitý, oxid zinečnatý, aktivní uhlí nebo oxid titaničitý (viz Appl.Het.Cat., 1987, str. 106-122; Catalysis, Vol.4 (1981) str 1-30). Zvláště výhodný je Raney-nikl (například od BASF AG, Degussa a Grace).

Katalyzátory, obsahující nikl, ruthenium, rhodium a kobalt mohou být modifikovány kovy skupny VIB (Cr, Mo, W) a VIII (Fe, Ru, Os, Co) jen v případě niklu), Rh, Ir, Pd, Pt) periodického systému. Podle dosavadních pozorování vede použití zejména modifikovaných Raney-nikl katalyzátorů, modifikovaných např. chromem a/nebo železem, k vyšším aminonitril-selektivitám. (Výroba viz DE-A 2260978; Bull.Soc.Chem. 13 (1946) str. 208).

Množství katalyzátoru se obecně volí takové, aby množství kobaltu, rutenia, rhodia nebo niklu leželo v oblasti 1 až 50, výhodně 5 až 20 % hmotn. vztaženo na použité množství dinitrilu.

Katalyzátory mohou být použity jako katalyzátory s pevným ložem ve zkrápěném nebo kašovitém způsobu, nebo výhodně jako suspenzní katalyzátory.

V další výhodné formě provedení se parciálně hydrogenuje adiponitril na 6-aminokapronitril při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku za přítomnosti rozpouštědla a katalyzátoru, kdy se používá katalyzátor, který obsahuje

- a) sloučeninu na bázi kovů, zvolenou ze skupiny, zahrnující nikl, kobalt, železo, ruthenium a rhodium a
- b) od 0,01 do 25, výhodně 0,1 až 5 % hmotn. vztaženo na a), promotoru na bázi kovu, zvoleného ze skupiny, zahrnující palladium, platinu, iridium, osmium, měď, stříbro, zlato, chrom, molybden, wolfram, mangan, rhenium, zinek, kadmium, olovo, hliník, cín, fosfor, arzen, antimon, vizmut a kovy vzácných zemin, jakož i

- c) od 0 do 5, výhodně od 0,1 do 3 % hmotn., vztaženo na a), sloučeniny na bázi alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin,

s podmínkou, že jestliže se jako složka a) zvolila sloučenina na bázi ruthenia nebo rhodia nebo ruthenia a rhodia nebo niklu a rhodia, může být promotor popřípadě vypuštěn.

Výhodné katalyzátory jsou ty, v nichž složka a) obsahuje alespoň jednu sloučeninu na bázi kovu, zvoleného ze skupiny, zahrnující nikl, kobalt a železo, v množství

v rozsahu 10 až 95 % hmotn. jakož i ruthenium a/nebo rhodium v množství v rozsahu 0,1 až 5 % hmotn., vždy vztaženo na součet složek a) až c),

složka b) obsahuje neméně jeden promotor na bázi kovu zvoleného ze skupiny, sestávající ze stříbra, mědi, manganu, rhenia, olova a fosforu, v množství v rozsahu 0,1 až 5 % hmotn. vztaženo na a), a

složka c) obsahuje nejméně jednu sloučeninu na bázi alkalických kovů a kovů alkalických zemin, zvolenou ze skupiny, zahrnující lithium, sodík, draslík, cesium, hořčík a vápník, v množství v rozsahu 0,1 až 5 % hmotn. vztaženo na a).

Zvláště výhodné katalyzátory jsou:

katalyzátor A, obsahující 90 % hmotn. oxidu kobaltnatého (CoO), 5 % hmotn. oxidu manganitého (Mn_2O_3), 3 % hmotn. oxidu fosforečného a 2 % hmotn. oxidu sodného (Na_2O),

katalyzátor B, obsahující 20 % hmotn. oxidu kobaltnatého (CoO), 5 % hmotn. oxidu manganitého (Mn_2O_3), 0,3 % hmotn. oxidu stříbrného (Ag_2O), 70 % hmotn. oxidu křemičitého (SiO_2), 3,5 % hmotn. oxidu hlinitého (Al_2O_3), 0,4 % oxidu železitého, 0,4 % oxidu hořečnatého MgO) jakož i 0,4 % hmotn. oxidu vápenatého (CaO) a

katalyzátor C, obsahující 20 % hmotn. oxidu nikelnatého (NiO), 67,42 % hmotn. oxidu křemičitého (SiO_2), 3,7 % hmotn.

oxidu hlinitého (Al_2O_3), 0,8 % hmotn. oxidu železitého (Fe_2O_3), 0,76 % hmotn. oxidu hořečnatého (MgO), 1,92 % hmotn. oxidu vápenatého (CaO), 3,4 % hmotn. oxidu sodného (Na_2O) jakož i 2,0 % hmotn. oxidu draselného (K_2O).

U výhodných katalyzátorů se může jednat o plné katalyzátory nebo o katalyzátory na nosičích. Jako nosičové materiály přicházejí v úvahu například porézní oxidy jako oxid hlinitý, oxid křemičitý, aluminosilikáty, oxid lanthanu, oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, oxid hořečnatý, oxid zinečnatý a zeolity jakož i aktivní uhlí nebo jejich směsi.

Výroba se obvykle provádí tak, že se prekurzor složek a) vysráží společně s prekurzory promotorů (složky b) a popřípadě s prekurzory stopových složek c) za přítomnosti nebo nepřítomnosti nosičových materiálů (podle toho, jaký je požadován typ katalyzátoru), popřípadě se takto získaný prekurzor katalyzátoru zpracuje do pásků nebo tablet, suší a potom kalcinuje. Nosičové katalyzátory jsou také připravitelné tak, že se nosič napustí roztokem složek a), b) a popřípadě c), přičemž se jednotlivé složky mohou přidávat současně nebo postupně, nebo že se složky a), b) a popřípadě c) nastříkají o sobě známým metodami na nosič.

Jako prekurzor složek a) přicházejí v úvahu ve vodě dobře rozpustné sole již uvedených kovů jako jsou dusičnany, chloridy, octany, mravenčany a sírany, výhodně dusičnany.

Jako prekurzor složek b) přicházejí obvykle v úvahu ve

vodě dobře rozpustné sole nebo komplexní sole již uvedených kovů jako jsou dusičnany, chloridy, octany, mravenčany a sírany jakož i zejména hexachlorplatinát, výhodně dusičnany a hexachlorplatinát.

Jako prekurzor složek c) přicházejí obvykle v úvahu ve vodě dobře rozpustné sole již uvedených alkalických kovů a kovů alkalických zemin jako jsou hydroxidy, uhličitany, dusičnany, chloridy, octany, mravenčany a sírany, výhodně hydroxidy a uhličitany.

Srážení se obecně provádí z vodných roztoků, libovolně přidavkem srážecích činidel, změnou hodnoty pH nebo změnou teploty.

Takto získaná prekurzorová katalyzátorová hmota se obvykle předsuší při teplotách v rozsahu 80 až 150, výhodně 80 až 120 °C.

Kalcinace se obvykle provádí při teplotách v rozsahu 150 až 500, výhodně 200 až 450 °C v plynném proudu vzduchu nebo dusíku

Po kalcinaci se vloží získaná katalyzátorová hmota obecně do redukující atmosféry ("aktivace"), například při teplotě v rozsahu 80 až 250, výhodně 80 až 180 °C u katalyzátorů na bázi ruthenia nebo rhodia jako složky a), nebo v oblasti 200 až 500, výhodně 250 až 400 °C u katalyzátorů na bázi kovů zvolených ze skupiny nikl, kobalt a železo jako složky a) 2 až 24 h se vloží do vodíkové

atmosféry nebo plynné směsi, obsahující vodík a inertní plyn jako dusík. Katalyzátorové zatížení činí přitom výhodně 100 až 300, zvláště výhodně 200 l na 1 katalyzátoru.

Výhodně se aktivace katalyzátoru provádí přímo v syntézním reaktoru protože tak odpadá obvykle potřebný mezikrok, totiž pasivace povrchu při obvyklých teplotách v rozsahu od 20 do 80, výhodně od 25 do 35 °C prostřednictvím směsi kyslík-dusík jako je vzduch. Aktivace pasivovaných katalyzátorů se pak výhodně provádí v syntézním reaktoru při teplotě v rozsahu 180 až 500, výhodně 200 až 350 °C v atmosféře, obsahující vodík.

Katalyzátory mohou být používány jako katalyzátory s pevným ložem v jímkovém nebo zkrápěném způsobu nebo jako suspenzní katalyzátory.

Jestliže se reakce provádí v suspenzi, volí se obvykle teploty v rozsahu od 40 do 150, výhodně od 50 do 100, zvláště výhodně od 60 do 90 °C; tlak se obecně volí v rozsahu od 2 do 20, výhodně od 3 do 10, zvláště výhodně od 4 do 9 MPa. Doby zdržení jsou v podstatě závislé na požadovaném výtěžku, selektivitě a požadované konverzi; Obvykle se volí doba zdržení tak, aby se dosáhlo maxima výtěžku, například v rozsahu 50 až 275, výhodně 70 až 200 min.

Při provedení způsobu v suspenzi se jako rozpouštědlo používá výhodně amoniak, aminy, diaminy a triaminy s 1 až 6 C-atomy jako je triethylamin, tripropylamin a tributylamin

nebo alkoholy, zejména methanol a ethanol, zvláště výhodně amoniak. Výhodně se volí koncentrace dinitrilu v rozsahu 10 až 90, výhodně 30 až 80, zvláště výhodně 40 až 70 % hmotn. vztaženo na součet dinitrilu a rozpouštědla.

Množství katalyzátoru se obecně volí tak, že množství katalyzátoru činí 1 až 50, výhodně 5 až 20 hmotn. % vztaženo na použité množství dinitrilu.

Hydrogenace v suspenzi se může provádět diskontinuálně nebo, výhodně kontinuálně, obvykle v kapalně fázi.

Parciální hydrogenace se může také provádět diskontinuálně nebo kontinuálně zkrápěným nebo jímkovým způsobem, přičemž se obvykle volí teplota v rozsahu 20 až 150, výhodně 30 až 90 °C a tlak obvykle v rozsahu 2 až 30, výhodně 3 až 20 MPa. Výhodně se provádí parciální hydrogenace za přítomnosti rozpouštědel, výhodně amoniaku, aminů, diaminů a triaminů s 1 až 6 C-atomy jako je trimethylamin, triethylamin, tripropylamin a tributylamin nebo alkoholu, výhodně methanolu a ethanolu, zvláště výhodně amoniaku. Ve výhodné formě provedení se volí obsah amoniaku v rozsahu 1 až 10, výhodně 2 až 6 g na g adiponitrilu. Výhodně se přitom volí zatížení katalyzátoru v rozsahu 0,1 až 2,0, výhodně 0,3 až 1 kg adiponitrilu/l*h. Také zde se může změnou doby zdržení konverze a tím selektivita cíleně nastavit.

Parciální hydrogenace se může provádět v reaktoru pro tento účel běžném (označen R1 na obrázku).

Destilace v první koloně (stupeň b); K1 na obrázku) se podle vynálezu provádí tak, že se směs ze stupně a), obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, amoniak, adiponitril a hexamethylenimin, výhodně směs, obsahující v podstatě (přičemž číselné údaje dohromady činí 100 % hmotn.)

od 1 do 70, výhodně od 0,5 do 40 % hmotn.

6-aminokapronitrilu,

od 1 do 70, výhodně od 5 do 40 % hmotn. adiponitrilu,

od 0,1 do 30, výhodně od 0,05 do 5% hmotn.

hexamethylenidiaminu,

od 0,01 do 10, výhodně 0,05 až 5 % hmorn. hexamethyleniminu

a

od 5 do 95, výhodně od 20 do 85 % hmotn. amoniaku,

podrobí destilaci,

Obvykle v běžné destilační koloně, přičemž teplota těžké frakce v oblasti 60 až 220, výhodně 100 až 200 °C a tlaku v rozsahu 10 až 30, výhodně 12 až 25 bar za přítomnosti za destilačních podmínek inertní sloučeniny A, která vře při tlaku 18 bar při teplotě v rozsahu 60 až 220 °C, za získání amoniaku jako hlavového produktu a těžké frakce I, přičemž se amoniak zcela neoddělí.

Jako sloučenina A přicházejí podle vynálezu v úvahu složky, které jsou za destilačních podmínek inertní a vykazují teplotu varu v rozsahu 60 až 220, výhodně 60 až 150 °C při tlaku 18 bar. Jako příklady lze jmenovat: alkany, cykloalkany, aromáty, nafteny, alkoholy, ether, nitrily a aminy se dříve jmenovanými vlastnostmi, zejména C₅-C₈-alkany

a C₂-C₄-alkanoly, zvláště výhodně n-pentan, cyklohexan, triethylamin, ethanol, acetonitril, n-hexan, di-n-propylether, isopropanol, n-butylamin, benzen a zcela zvláště výhodně ethanol.

Obvykle se sloučenina A přidává v množství v rozsahu od 0,1 do 50, výhodně 1 až 10 % hmotn. vztaženo na těžkou frakci I.

Ve stupni c) se těžká frakce I, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin inertní sloučeninu A jakož i amoniak, přičemž je obsah amoniaku nižší proti obsahu ve směsi, která byla použita ve stupni b) ze stupně a), druhé destilaci za získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze II, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké frakce v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu 2 až 15, výhodně 4 až 12 bar, s podmínkou, že se tlaky první a druhé kolony (K2 na obrázku) vzájemně nastaví tak, že se při teplotě varu těžké fáze vždy nejvýše 220 °C získá teplota hlavy nad 20 °C.

Ve stupni d) se podrobí těžká fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A, ve třetí koloně (K3 na obrázku) destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze III, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu od 0,1 do 2, výhodně od 0,2 do 1 bar, s podmínkou, že se

jako hlavový produkt získaná inertní sloučenina A zavádí do druhé kolony a popřípadě se provede destilace za přítomnosti za destilačních podmínek inertní sloučeniny B, která při daném tlaku 0,3 bar vře při teplotě v rozsahu 50 až 220, výhodně 60 až 150 °C.

Jako sloučeninu S je například možno uvést: alkany, cykloalkany, aromáty, nafteny, alkoholy, ether, nitrily a aminy a již uvedenými vlastnostmi, zejména di-n-butylether, valeronitril, n-oktan, cyklooktan, n-hexylamin, hexamethylenimin, zvláště výhodně hexamethylenimin.

Ve výhodné formě provedení se volí jako sloučenina B hexamethylenimin nebo zvláště výhodně se nepřidává žádná další sloučenina B.

Výhodně se přidává sloučenina B v množství v rozsahu 0,1 až 50, výhodně 0,5 až 10 % hmotn., vztaženo na těžkou fázi III.

Ve stupni e) se podrobí těžká fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitri, hexamethyldiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, ve čtvrté koloně (K4 na orázku) destilací za získání hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethyldiamin, který se získá při teplotě varu těžké fáze v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku 10 až 500, výhodně 40 až 200 mbar a těžká fáze IV.

Ve stupni f) se podrobí hlavový produkt KP1 v páté koloně (K5 na obrázku) destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, který se získá při teplotě těžké frakce v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku 50 až 2000, výhodně 300 až 1000 mbar a těžká frakce V, obsahující v podstatě hexamethylenidiamin v čistotě nejméně 95, výhodně 99 až 99,9%, přičemž hlavový produkt KP2 se zavádí do třetí kolony nebo - výhodně- popřípadě jen částečně do třetí kolony a zbytek se vypouští.

Vypouštěním části hlavového produktu KP2, který je složen v podstatě z hexamethyleniminu a popřípadě sloučeniny B, výhodně jen hexamethyleniminu, ke kterému se nepřidává žádná sloučenina B nebo se jako sloučenina B používá hexamethylenimin (viz stupeň d), se obvykle zabrání obohacení hexamethyleniminem a popřípadě sloučeninou B.

Ve stupni g) se podrobí těžká fáze IV, obsahující v podstatě 6-aminokapronitrilaadiponitril, v šesté koloně (K6 na obrázku) destilaci, za získání 6-aminokapronitrilu s čistotou nejméně 95 výhodně 99 až 99,9 % jako hlavového produktu adiponitrilu v těžké fázi, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 20 °C a tlaku v rozsahu 1 až 500, výhodně 5 až 100 mbar.

Podle vynálezu reaguje získaný 6-aminokapronitril na kaprolaktam. Tato cyklizace se může provádět o sobě známými způsoby v kapalně nebo plynné fázi, například podle

způsobů z US 2301964, US 2357484, EP-A 150295 nebo DE-A 4319134, kdy se obvykle nechá reagovat 6-aminokapronitril s vodou v kapalně fázi na kaprolaktam a amoniak.

Při reakci bez katalyzátoru se volí teplota v rozsahu od 200 do 375 °C a doba zdržení v rozsahu od 10 do 90, výhodně od 10 do 30 min. Jako rozpouštědlo se obvykle používá voda, přičemž obsah 6-aminokaprolaktamu, vztaženo na vodu, se obecně volí v rozsahu pod 30, výhodně 10 až 25% hmotn.

Při reakci v kapalně fázi za přítomnosti katalyzátoru se obvykle volí teplota v rozsahu 50 až 330 °C, množství vody v rozsahu 1,3 až 50, výhodně 1,3 až 30 mol na mol 6-aminokapronitrilu a reakční doba v rozsahu od 10 min až do více hodin. Při použití organického rozpouštědla, zejména alkoholu, se obecně volí množství vody v oblasti 1,3 až 5 mol na mol 6-aminokapronitrilu.

Obvykle se zpracuje při cyklizaci získaný reakční výstup nejprve destilativně, přičemž se oddělí amoniak, voda a popřípadě organické rozpouštědlo. Katalyzátor přítomný v těžké fázi, byl-li použit, se obvykle od kaprolaktamu oddělí běžnými metodami a zavádí se zpět do cyklizačního reaktoru (R2 na obrázku). Surový kaprolaktam se obecně o sobě známými čistícími operacemi jako je destilace, převede na čistý kaprolaktam, který je potom k dispozici pro polymerací na polykaprolaktam.

Ve výhodné formě provedení reaguje 6-aminokapronitril s

vodou v kapaln  fázi za pou it  heterogenního katalyzátoru.

Reakce se provádí v kapaln  fázi při teplotách od oben  140 do 320 °C, v hodn  160 až 280 °C; obecně le i tlak v rozsahu 1 až 250 bar, v hodn  5 až 150 bar, přičemž je třeba dbát na to, aby reakční směs za použitých podmínek byla z převážně části kapaln . Doby zdržení le i obecně v rozsahu 1 až 120, vhodn  1 a  90 a zejména 1 až 60 min. V některých případech se prokázaly doby zdržení 1 až 10 min jako zcela dostačující.

Na mol nitrilu 6-aminokapronové kyseliny se obecně pou iv  nejméně 0,01 mol, v hodn  0,1 a  20 a zvl  st  1 až 5 mol vody.

V hodn  se použije nitril 6-aminokapronové kyseliny ve formě 1 a  50% hmotn., zejména 5 až 50% hmotn., zvl  st  v hodn  5 až 30% hmotn. roztoku ve vodě přičemž je pak rozpouštědlo sou asn  reakčním partnerem), nebo ve směsích voda/rozpouštědlo. Jako rozpouštědlo je možno jmenovat například alkanoly jako methanol, ethanol, n- a i-propanol, n-, i- a terc. butanol a polyoly jako diethylenglykol a tetraethylenglykol, uhlovodíky jako je petrolether, benzen, toluen, xylen, laktamy jako pyrrolidon nebo kaprolaktam nebo akylsubstituovan  laktamy jako je N-methylpyrrolidon, N-methylkaprolaktam nebo N-ethylkaprolaktam jakož i estery karboxylových kyselin, v hodn  karboxylových kyselin s 1 až 8 atomy uhlíku. Také může být při reakci přítomen amoniak. Samozřejmě mohou také nalézt pou it  směsi organických rozpouštědel. Směsi vody

a alkanolů ve hmotnostním poměru voda/alkanol 1-75/25-99, výhodně 1-50/50-99 se v některých případech prokázaly jako zvláště vhodné.

V zásadě je také možné použít nitril kyseliny 6-amino-kapronové současně jako reaktant a rozpouštědlo.

Jako heterogenní katalyzátory mohou být například použity: kyselé, bázecké nebo amfoterní oxidy prvků druhé, třetí nebo čtvrté hlavní skupiny periodického systému jako je oxid vápenatý, oxid hořečnatý, oxid boritý, oxid hlinitý, oxid zinečnatý nebo oxid křemičitý jako pyrogenně vyrobený oxid křemičitý, jako silikagel, křemičitá hlina, křemen nebo jejich směsi, dále oxidy kovů druhé až šesté vedlejší skupiny periodického systému jako je oxid titaničitý, amorfni jako anatas nebo rutil, oxid zirkoničitý, oxid zinečnatý, oxid manganatý nebo jejich směsi. Rovněž jsou použitelné oxidy lanthanidů a aktinidů jako je oxid ceru, oxid thoria oxid praseodymu, oxid samaria, směsný oxid vzácných zemin nebo jejich směsi s již uvedenými oxidy. Dalšími katalyzátory mohou například být:

oxid vanadu, oxid niobu, oxid železa, oxid chromu, oxid molybdenu, oxid wolframu nebo jejich směsi. Použitelné jsou rovněž některé sulfidy, selenidy a telluridy jako zinek-tellurid, zinek-selenid, molybdensulfid, wolframsulfid, sulfidy niklu, zinku a chromu.

Uvedené sloučeniny mohou být dotovány sloučeninami 1. a 7. hlavní skupiny periodického systému, popř. je mohou

obsahovat.

Dále je možno jako vhodné katalyzátory jmenovat zeolity, fosfáty a heteropolykyseliny, jakož i kyselé a alkalické iontoměniče jako je například Naphion^R.

Popřípadě mohou tyto katalyzátory obsahovat vždy až 50 % hmotn. mědi, zinku, manganu, železa, kobaltu, niklu, ruthenia, palladia, platiny, stříbra nebo rhodia.

Katalyzátory mohou být použity vždy podle složení katalyzátoru jako plně kontaktní nebo nosičové katalyzátory. Tak může být například oxid titaničitý použit jako pásek oxidu titaničitého nebo jako v tenké vrstvě nanesený oxid titaničitý. K nanesení oxidu titaničitého na nosič jako je oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo oxid zirkoničitý jsou použitelné všechny metody známé z literatury. Může tak být tenká vrstva oxidu titaničitého nanesena hydrolyzou Ti-organylů jako je Ti-isopropylát nebo Ti-butylát, nebo hydrolyzou TiCl_4 nebo anorganických Ti-obsahujících sloučenin. Použitelné jsou také soly, obsahující oxid titaničitý.

Další vhodné sloučeniny jsou zirkonylchlorid, dusičnan hlinitý a dusičnan ceru.

Vhodné nosiče jsou prášek, pásy nebo tablety jmenovaných oxidů samotných nebo jiných stabilních oxidů jako je oxid křemičitý. Použité nosiče mohou být pro zlepšení látkového přenosu připraveny jako makroporézní.

V další výhodné formě provedení se cyklizuje nitril kyseliny 6-aminokapronové v kapalně fázi s vodou při zvýšené teplotě bez katalyzátoru, přičemž se vodný roztok nitrilu kyseliny 6-aminokapronové v kapalně fázi bez přídavku katalyzátoru zahřívá v reaktoru za získání směsi I, sestávající v podstatě z vody, kaprolaktamu a vysokovroucí frakce ("vysokovroucí látky"). V této výhodné formě provedení se výhodně používá voda v přebytku, zvláště výhodně se používá na mol nitrilu kyseliny 6-aminokapronové 1 až 150, zejména 20 až 100 mol vody za získání nitrilu kyseliny 6-aminokapronové. V další výhodné formě provedení se obvykle použije 5 až 25 mol vody na mol nitrilu kyseliny 6-aminokapronové a roztok se může obecně přídavkem organického rozpouštědla dále ředit na 5 až 26 % hmotn. nitrilu kyseliny 6-aminokapronové.

Jako vhodné rozpouštědlo je možno například uvést:

C₁-C₄-alkanoly jako methanol, ethanol, n-, i-propanol, butanol, glykoly jako ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglyko, tetraethylenglykol, ether jako methyl-terc.butyether, diethylenglykoldiethylether, C₆-C₁₀-alkany jako n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan jakož i cyklohexan, benzen, toluen, xylene, laktamy jako pyrrolidon, kaprolaktam nebo N-C₁-C₄-alkyl-laktamy jako N-methylpyrrolidon, N-methylkaprolaktam nebo N-ethylkaprolaktam.

V další výhodné formě provedení se může reakční směs skládat z 0 až 5, výhodně 0,1 až 2 % hmotn. amoniaku, vodíku

nebo dusíku.

Výhodně se reakce provádí při teplotě v rozsahu 200 až 370, výhodně 220 až 350 °C, zvláště výhodně 240 až 320 °C.

Obvykle se reakce provádí pod tlakem, přičemž se tlak obvykle volí v rozsahu 0,1 až 50, výhodně 5 až 25 MPa tak, že je reakční směs výhodně v kapalně fázi.

Reakční doba závisí v podstatě na zvolených parametrech způsobu a obvykle u kontinuálně prováděného způsobu leží obecně v rozsahu 20 až 180, výhodně 20 až 90 min. U kratších reakčních dob klesá obvykle konverze, u delších reakčních dob se podle dosavadních zjištění vytvářejí rušící oligomery.

Cyklizace se výhodně provádí kontinuálně, výhodně v trubkovém reaktoru, v míchaném kotli nebo v jejich kombinaci.

Cyklizace se také může provádět diskontinuálně. Reakční doba pak leží obvykle v rozsahu 30 až 180 min.

Výstup je obvykle směs, sestávající v podstatě z 50 až 98, výhodně 80 až 95 % hmotn. vody a 2 až 5 %, výhodně 5 až 20 % hmotn. směsi, sestávající v podstatě z 50 až 90, výhodně 65 až 85 % hmotn. kaprolaktamu a 10 až 50, výhodně 16 až 35 % hmotn. vysokovroucí frakce ("vysokovroucí látky")

V jedné výhodné formě provedení se odstraňuje po

parciální hydrogenaci a po oddělení amoniaku a inertní sloučeniny A (těžká frakce z kolony 3) popřípadě přítomný otěr katalyzátoru a netěkavé vysokovoucí látky ve stupni odpařování, ve kterém se nežádoucí látky získají jako těžká frakce.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se odděluje z těžké frakce kolony 6, obsahující adiponitril a vysokovoucí látky, adiponitril se odděluje destilací a vede se do stupně (a). Dále je možné vypouštět dílčí proud ze spodku kolony 6.

V další výhodné formě provedení se může těžká frakce III zavádět do čtvrté kolony, přičemž se destilace provádí tak, že se získá jako hlavový produkt hexamethylenimin a popřípadě sloučenina B jakož i těžká frakce IV'. Část hlavového produktu se vede zpět do kolony III, zbytek se vypouští, aby se zabránilo obohacování.

Těžká frakce IV' se vede do páté kolony, přičemž se destiluje za takových podmínek, že se získá hexamethylendiamin jako hlavový produkt jakož i těžká frakce IV'. Tato těžká frakce V' se vede do šesté kolony za získání 6-aminokapronitrilu jako hlavového produktu a adiponitrilu v těžké frakci.

Destilace ve čtvrté koloně posledně uvedené formy provedení se výhodně provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu 50 až 2000, výhodně 300 až 1000 mbar.

Destilace v páté koloně posledně uvedené formy provedení se výhodně provádí při teplotě těžké frakce v rozsahu 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu 10 až 500, výhodně 40 až 200 mbar.

Destilace v šesté koloně posledně uvedené formy provedení se výhodně provádí při teplotě těžké frakce 100 až 220, výhodně 140 až 200 °C a tlaku v rozsahu 1 až 500, výhodně 5 až 100 mbar.

Další zpracování produktů hexamethylendiaminu, 6-aminokapronitrilu a adiponitrilu získaných podle této výhodné formy provedení se účelně provádí způsobem analogickým způsobu podle vynálezu.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se odstraňují vysokovroucí látky z těžké frakce III předtím, než se tato vede do čtvrté kolony. Tím může popřípadě odpanout oddělení vysokovroucích látek z těžké frakce z kolony 6, obsahující adiponitril.

Způsobem podle vynálezu získaná hexamethylendiamin se pak může běžnými metodami dále čistit a použít pro výrobu poly- a kopolymerů jako je polyamid-66.

Způsobem podle vynálezu se může část způsobu pro výrobu kaprolaktamu z adiponitrilu také použít k současnému oddělení 6-aminokapronitrilu a hexamethylendiaminu destilací směsi, obsahující v podstatě tyto sloučeniny, kdy se

- (a) směs, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, amoniak, adiponitril a hexamethylenimin podrobí destilaci za získání amoniaku jako hlavového produktu a těžké frakce I, přičemž se destilace provádí za teploty těžké frakce v rozsahu 60 až 220 °C a tlaku v rozsahu 10 až 30 bar za přítomnosti inertní sloučeniny A, která při tlaku 18 bar vře při teplotě v rozsahu od 60 do 20 °C a kdy se amoniak úplně neoddělí, a
- (b) těžká fáze I, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin, inertní sloučeninu A jakož i amoniak, přičemž obsah amoniaku je nižší proti obsahu ve směsi, která byla použita ve stupni (a), podrobí druhé destilaci za získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze II, kdy se destilace provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 2 až 15 bar, s podmínkou, že se tlaky v první a druhé koloně vzájemně nastaví tak, že se při teplotě těžké fáze vždy maximálně 220 °C získá teplota hlavy nad 20 °C, a
- (c) těžká fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A se podrobí ve třetí koloně destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze III, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 0,1 až 2 bar, s podmínkou,

že se jako hlavový produkt získaná inertní sloučenina A zavádí do druhé kolony a popřípadě se provádí destilace za přítomnosti inertní sloučeniny B, která vře při tlaku 0,3 bar a při teplotě v rozsahu 50 až 220 °C,

- (d) těžká fáze III, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethyldiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, ve čtvrté koloně podrobí destilaci za získání hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethyldiamin, který se získá při teplotě varu těžké frakce v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 10 až 500 mbar a těžké frakce IV,
- (e) hlavový produkt KP1 se podrobí v páté koloně destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, který se získá při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 50 až 2000 mbar a těžké fáze V, obsahující v podstatě hexamethyldiamin v čistotě nejméně 95 %, přičemž se hlavový produkt zavádí do třetí kolony a zbytek se vypouští a
- (f) těžká fáze IV, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril a adipodinitril, se v šesté koloně podrobí destilaci, za získání 6-aminokapronitrilu s čistotou nejméně 95 % jako hlavového produktu a adiponitrilu v těžké fázi,

12.11.97

příčemž se destilace provádí při teplotě těžké frakce v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 1 až 500 mbar.

Způsob podle vynálezu má tu výhodu, že je z adiponitrilu jako výchozí látky dostupný kontinuální způsob pro kaprolaktam, za současného získání hexamethyldiaminu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

(a) Hydrogenace adiponitrilu na 6-aminokapronitril

V míchaném autoklávu se při 80 °C a celkovém tlaku 70 bar 1 h hydrogenuje (parciální tlak H_2 = 40 bar) směs 4,6 kg adiponitrilu (ADN), 4,6 kg amoniaku, 0,45 kg suspendovaného Raney-niklu (H 1-50; BASF) a 8 g hydroxidu lithného.

Výstup z hydrogenace měl po oddělení Raney-niklu následující složení: 2,5 kg 6-aminokapronitrilu (ACN), 0,2 kg hexamethyldiaminu (HMD), 10 g hexamethyleniminu (HMI) a 4,5 kg amoniaku.

(b) Destilační zpracování výstupu z hydrogenace

Katalyzátoru zbavený výstup z hydrogenace z (a) se zavádí na hlavu první kolony se dvěma teoretickými stupni. Přes hlavu se při 47 °C a 19 bar oddělí 4,5 kg amoniaku se 200 ppm ACN a použije se pro hydrogenaci (stupeň (a)).

těžká fáze z první kolony, ethanol a malá množství amoniak obsahující reakční směsi, se při teplotě varu těžké fáze 180 °C vede do druhé kolony se 13 teoretickými stupni.

Přes hlavu se z této kolony při 50 °C a 10 bar zavádí 0,4 kg směsi ze 25 % hmotn. amoniaku a 75 % hmotn. ethanolu zpět do první kolony.

Těžká frakce druhé kolony, která obsahuje 30 % hmotn. ethanolu a 30 ppm amoniaku a má teplotu 180 °C, se vede na třetí kolonu se 14 teoretickými stupni dělení. Přes hlavu se z této kolony při 50 °C/300 mbar odtahují 2 kg ethanolu a zpětně se zavádějí do druhé kolony.

Z těžké fáze třetí kolony, která vykazuje teplotu 180 °C se vypouští 4,8 kg produktu s obsahem hexamethyleniminu (HMI) 2 % hmotn. a zavádí se na čtvrtou kolonu se 20 teoretickými stupni dělení. Přes hlavu této kolony se odtahuje při 90 °C/85 mbar 0,3 kg produktu s obsahem 65 % hmotn. HMD, 35 % hmotn. HMI a 1000 ppm ACN.

Odtah ze hlavy čtvrté kolony se zavádí na pátou kolonu s 15 teoretickými stupni dělení. Při 114 °C/500 mbar se jako hlavový produkt vypouští 90 g HMI s obsahem HMD 1000 ppm a zpětně se zavádí do třetí kolony. Ze způsobu se vypouští odtah těžké frakce, obsahující při 177 °C 190 g HMD, s obsahem HMI 100 ppm,

Odtah těžké frakce ze čtvrté kolony se zavádí do šesté kolony s 15 teoretickými stupni dělení. Přes hlavu této

12.11.97

kolony se odtahuje při 111 °C/15 mbar 2 kg ACN s obsahem 1000 ppm HMD a 100 ppm ADN a vypouští se. Přes spodek se vypouští 2,5 kg ADN s obsahem 500 ppm ACN.

(c) Cyklizace 6-aminokapronitrilu na kaprolaktam

Roztok 2 kg ACN (z (b)), 0,64 kg vody a 17,4 kg ethanolu se vede a zahřívá při 230 °C a 80 bar s dobou zdržení 15 min v olejem vyhřívaném, pásy oxidu titaničitého (4 mm) naplněném trubkovém reaktoru (poměr délky k průměru = 100). Reakční výstup obsahuje 1,8 kg kaprolaktamu, 0,05 kg ethylesteru kyseliny 6-aminokapronové, 0,04 kg 6-aminokapronitrilu (stanoveno plynovou chromatografií) jakož i 0,11 kg kyseliny 6-aminokapronové a oligomery popř. polymery kaprolaktamu (stanoveno pomocí HPLC). Frakční destilací se z něj získá 1,7 kg kaprolaktamu.

Příklad 2

(a) Hydrogenace adiponitrilu na 6-aminokapronitril

Trubkový reaktor délky 2 m o vnitřním průměru 2,5 cm se naplní 750 ml (1534 g) katalyzátoru, sestávajícího z 90 % hmotn. CoO, 5 % hmotn. Mn₂O₃, 3 % hmotn. P₂O₅ a 2 % hmotn. Na₂O a katalyzáto se pak aktivuje bez tlaku 48 h v proudu vodíku (500 l/h) zvýšením teploty ze 30 °C na 280 °C. Po poklesu teploty na 42 °C (vstup) popř. 80 °C (výstup) se do reaktoru zavádí při 200 bar (celkový tlak) směs 380 g/h adiponitrilu, 380 g/h amoniaku a 500 l/h vodíku. Přídavně se pro odvod tepla obvodově vede čtyřnásobné přidávané množství

12.11.97

(asi 3 kg/h). Adiponitril reaguje za těchto podmínek ze 60 %. Reakční směs, sestávající z 50 % hmotn. amoniaku, 20 % hmotn. ADN, 18 % hmotn. ACN, 11,9 % hmotn. HMD, 0,05 % hmotn. jiných látek (převážně vysokovroucích) (ACN-selektivita: 60 % CN + HMD-selektivita: >99 %).

(b) Destilační zpracování hydrogenačního výstupu:

10 kg hydrogenačního výstupu z (a) se zavádí na hlavu první kolony se dvěma teoretickými stupni dělení. Přes hlavu se odděluje při 47 °C a 19 bar 5,0 kg amoniaku se 20 ppm ACN a použije se k hydrogenaci (stupeň (a)).

Těžká frakce z první kolony, ethanol a malá množství amoniak obsahující reakční směsi se vedou při teplotě těžké frakce 180 °C do druhé kolony s 10 teoretickými stupni dělení.

Přes hlavu se z této kolony při 50 °C a 10 bar zpětně zavádí do první kolony 1,2 kg směsi ze 30 % hmotn. amoniaku a 70 % hmotn. ethanolu.

Těžký produkt druhé kolony, který obsahuje 40 % hmotn. ethanolu a 90 ppm amoniaku a má teplotu 177 °C, se vede na třetí kolonu s 10 teoretickými stupni dělení. Přes hlavu se z této kolony při 47 °C/300 mbar odtahuje 3,2 kg ethanolu a zpětně se vede do druhé kolony.

Z těžké fáze třetí kolony, která vykazuje teplotu 180 °C, se vypouští 5 kg produktu s HMI-obsahem 0,66 % hmotn. a

vede se na čtvrtou kolonu se 20 teoretickými stupni dělení. Přes hlavu této kolony se odtahuje při 90 °C/85 mbar 1,22 kg produktu s obsahem 2,2 % hmotn. HMI, 97,8 % hmotn. HMD a 1000 ppm ACN.

Hlavový odtah ze čtvrté kolony se vede na pátou kolonu s 15 teoretickými stupni dělení. Při 114 °C/500 mbar se jako hlavový produkt odtahuje 26 g HMI a HMD-obsahem 1000 ppm, z nějž se 22 g vede zpět do třetí kolony. Jako odtah těžké fáze se při 177 °C z procesu vypouští při 177 °C 1,19 kg HMD, který vykazuje HMI-obsah 100 ppm.

Odtah těžké fáze ze čtvrté kolony se vede na šestou kolonu s 15 teoretickými stupni dělení. Přes hlavu této kolony se odtahuje při 111 °C/15 mbar 1,8 kg ACN s obsahem 1000 ppm HMD a 100 ppm ADN a vypouští se. Přes spodek se vypouští 2,0 kg ADN s obsahem 500 ppm ACN.

(c) Cyklizace 6-aminokapronitrilu na kaprolaktam

Roztok 2 kg ACN (z příkladu 2 (b)), 0,64 kg vody a 17,4 kg ethanolu se při 230 °C a 80 bar s dobou zdržení 15 min vede olejem vyhřívaným, prožky oxidu titaničitého (4 mm) naplněným trubkovým reaktorem (poměr délky k průměru = 100). Reakční výstup obsahuje 1,8 kg kaprolaktamu, 0,05 kg ethylesteru kyseliny 6-aminokapronové, 0,04 kg 6-aminokapronitrilu (stanoveno plynovou chromatografií) jakož i 0,11 kg kyseliny 6-aminokapronové a oligomerů popř. polymerů kaprolaktamu (stanoveno pomocí HPLC). Frakční destilací se z něj získá 1,7 kg kaprolaktamu.

12.11.97

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6, Na basty sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika

P A T E N T O V É N A R O K Y

1. Způsob současné výroby kaprolaktamu a hexamethylendiaminu, vycházející z adiponitrilu, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se
- (a) adiponitril částečně hydrogenuje za získání směsi, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, amoniak, adiponitril a hexamethylenimin a
 - (b) směs získaná v (a) se podrobí destilaci za získání amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze I, přičemž se destilace provádí při teplotě zbytku v oblasti 60 až 220 °C a za tlaku v oblasti 10 až 30 bar pod za destilačních podmínek inertní sloučeninou A, která vře při tlaku 18 bar při teplotě v oblasti 60 až 220 °C a kdy se amoniak úplně neoddělí a
 - (c) těžká fáze I, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin, inertní sloučeninu A jakož i amoniak, přičemž obsah amoniaku je nižší proti obsahu ve směsi, která se používá ve stupni (b), se podrobí druhé destilaci za získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze II, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v oblasti 100

12.11.97

až 220 °C a tlaku v oblasti 2 až 15 bar, s podmínkou, že se tlaky první a druhé kolony stanoví vzájemně tak, že se při teplotě těžké fáze vždy maximálně 220 °C dosáhne teplota hlavy nad 20 °C a

- (d) těžká fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A se podrobí ve třetí koloně destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze II, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 0,1 až 2 bar, s podmínkou, že se jako hlavový produkt získaná inertní sloučenina A vede do druhé kolony a popřípadě se destilace provádí za přítomnosti sloučeniny B inertní za destilačních podmínek, která vře při tahu 0,3 bar a při teplotě v oblasti 50 až 220 °C,
- (e) těžká fáze, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, se podrobí destilaci ve čtvrté koloně za získání hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethylendiamin, který se získá při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 10 až 500 mbar, a těžké frakce IV,
- (f) hlavový produkt KP1 se podrobí v páté koloně destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní

sloučeninu B, která se získá při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 50 až 2000 bar a těžké fáze V, obsahující v podstatě hexamethylendiamin v čistotě nejméně 95 %, přičemž se hlavový produkt KP2 přivádí do třetí kolony nebo se popřípadě přivádí jen částečně do třetí kolony a zbytek se vypouští a

- (g) těžká frakce IV, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril a adiponitril se podrobí destilaci v šesté koloně, za získání 6-aminokapronitrilu s čistotou nejméně 95 % jako hlavovým produktem a adiponitrilem na spodku, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze 100 až 220 °C a tlak v oblasti 1 až 500 mbar,

a takto získaný 6-aminokapronitril se pak cyklizuje na kaprolaktam.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se z těžké fáze kolony 6, obsahující adiponitril a vysokovroucí látky, oddělí adiponitril destilací a vede se do stupně (a).

3. Způsob současného dělení 6-aminokapronitrilu a hexamethylendiaminu destilací směsi, obsahující v podstatě tyto sloučeniny, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se

- (a) směs, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, amoniak, adiponitril

a hexamethylenimin podrobí destilaci za získání amoniaku jako hlavového produktu a těžké frakce I, přičemž se destilace provádí za teploty těžké frakce v rozsahu 60 až 220 °C a tlaku v rozsahu 10 až 30 bar za přítomnosti inertní sloučeniny A, která při tlaku 18 bar vře při teplotě v rozsahu od 60 do 20 °C a kdy se amoniak úplně neoddělí, a

- (b) těžká fáze I, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin, inertní sloučeninu A jakož i amoniak, přičemž obsah amoniaku je nižší proti obsahu ve směsi, která byla použita ve stupni (a), podrobí druhé destilaci za získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze II, kdy se destilace provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 2 až 15 bar, s podmínkou, že se tlaky v první a druhé koloně vzájemně nastaví tak, že se při teplotě těžké fáze vždy maximálně 220 °C získá teplota hlavy nad 20 °C, a
- (c) těžká fáze II, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethylendiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A se podrobí ve třetí koloně destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze III, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 0,1 až 2 bar, s podmínkou, že se jako hlavový produkt získaná inertní sloučenina A zavádí do druhé kolony a popřípadě se provádí

destilace za přítomnosti inertní sloučeniny B, která vře při tlaku 0,3 bar a při teplotě v rozsahu 50 až 220 °C,

- (d) těžká fáze III, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethyldiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, ve čtvrté koloně podrobí destilaci za získání hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethyldiamin, který se získá při teplotě varu těžké frakce v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 10 až 500 mbar a těžké frakce IV,
- (e) hlavový produkt KP1 se podrobí v páté koloně destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, který se získá při teplotě těžké fáze v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 50 až 2000 mbar a těžké fáze V, obsahující v podstatě hexamethyldiamin v čistotě nejméně 95 %, přičemž se hlavový produkt zavádí do třetí kolony a zbytek se vypouští a
- (f) těžká fáze IV, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril a adipodinitril, se v šesté koloně podrobí destilaci, za získání 6-aminokapronitrilu s čistotou nejméně 95 % jako hlavového produktu a adiponitrilu v těžké fázi, přičemž se destilace provádí při teplotě těžké frakce v rozsahu 100 až 220 °C a tlaku v rozsahu 1 až 500

12.11.97

mbar.

4. Způsob podle nároků 1 až 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve stupni (b) použije směs, obsahující v podstatě

od 1 do 70 % hmotn. 6-aminokapronitrilu,
od 1 do 70 % hmotn. adiponitrilu,
od 0,1 do 30 % hmotn. hexamethyldiaminu,
od 0,01 do 10 % hmotn. hexamethyleniminu a
od 5 do 95 % hmotn. amoniaku, přičemž číselné údaje jsou omezeny 100 %.

5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se ve stupni (a) použije směs, obsahující v podstatě

od 1 do 70 % hmotn. 6-aminokapronitrilu,
od 1 do 70 % hmotn. adiponitrilu,
od 0,1 do 30 % hmotn. hexamethyldiaminu,
od 0,01 do 10 % hmotn. hexamethyleniminu a
od 5 do 95 % hmotn. amoniaku, přičemž číselné údaje jsou omezeny 100 %.

6. Způsob podle nároků 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tím, že se jako inertní sloučenina A použije ethanol.

7. Způsob podle nároků 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se tím, že se jako složka B použije hexamethylenimin.

JUDr. Ivan KOREČEK
Advokátní a patentová kancelář
160 00 Praha 6, Na baště sv. Jiří 9
P.O. BOX 275, 160 41 Praha 6
Česká republika

12.11.97

Anotace PV

Název vynálezu: Způsob současné výroby kaprolaktamu
a hexamethyldiaminu

Způsob současné výroby kaprolaktamu
a hexamethyldiaminu, vycházející z adiponitrilu, při
kterém se

- (a) adiponitril částečně hydrogenuje ~~/za získání směsi,~~
~~obsahující v podstatě 6-aminokapronitril,~~
~~hexamethyldiamin, amoniak, adiponitril a~~
~~hexamethylenimin a~~
- (b) směs získaná ~~v (a)~~ se podrobí destilaci za získání
amoniaku jako hlavového produktu a těžké fáze I,
~~přičímž se destilace provádí při teplotě zbytku~~
v oblasti 60 až 220 °C a za tlaku v oblasti 10 až 30
bar pod za destilačních podmínek inertní sloučeninou A,
která ~~vře při tlaku 18 bar při teplotě v oblasti 60 až~~
~~220 °C a kdy se amoniak úplně neoddělí a~~
- (c) ~~těžká fáze I,~~ obsahující v podstatě 6-aminokapronitril,
hexamethyldiamin, adiponitril, hexamethylenimin,
inertní sloučeninu A jakož i amoniak, ~~přičímž obsah~~
amoniaku je nižší proti obsahu ve směsi, která se
~~používá ve stupni (b),~~ ^{která} se podrobí druhé destilaci za
získání směsi z inertní sloučeniny A a amoniaku jako
hlavového produktu a těžké fáze II, ~~přičímž se~~
destilace provádí při teplotě těžké fáze v oblasti 100
až 220 °C a tlaku v oblasti 2 až 15 bar, s podmínkou,
že se tlaky první a druhé kolony stanoví vzájemně tak,
~~že se při teplotě těžké fáze vždy maximálně 220 °C~~

12.11.97

~~Dosáhne teplota hlavy nad 20 °C a~~

~~(d) těžká fáze IV, obsahující v podstatě~~

6-aminokapronitril, hexamethyldiamin, adiponitril, hexamethylenimin a inertní sloučeninu A, ^{kteřa se} podrobí ve třetí koloně destilaci za získání inertní sloučeniny A jako hlavového produktu a těžké fáze II, ~~přičemž se~~ destilace provádí při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 0,1 až 2 bar, s podmínkou, že se jako hlavový produkt získaná inertní sloučenina A vede do druhé kolony a popřípadě se destilace provádí za přítomnosti sloučeniny B inertní za destilačních podmínek, která vře při tlaku 0,3 bar a při teplotě v oblasti 50 až 220 °C.

(e) Těžká fáze, obsahující v podstatě 6-aminokapronitril, hexamethyldiamin, adiponitril, hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, ^{se} podrobí destilaci ve čtvrté koloně za získání hlavového produktu KP1, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin, popřípadě inertní sloučeninu B a hexamethyldiamin; ~~který se získá při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 10 až 500 mbar, a těžké frakce IV,~~

(f) hlavový produkt KP1 se podrobí v páté koloně destilaci za získání hlavového produktu KP2, obsahujícího v podstatě hexamethylenimin a popřípadě inertní sloučeninu B, ~~která se získá při teplotě těžké fáze v oblasti 100 až 220 °C a tlaku v oblasti 50 až 2000 bar a těžké fáze V, obsahující v podstatě hexamethyldiamin v čistotě nejméně 95 %, přičemž se hlavový produkt KP2 přivádí do třetí kolony nebo se popřípadě přivádí jen částečně do třetí kolony~~