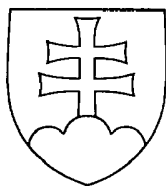


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 22.12.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 195 00 041.2
(32) Dátum priority: 03.01.95
(33) Krajina priority: DE
(40) Dátum zverejnenia: 06.05.98
(86) Číslo PCT: PCT/EP95/05103, 22.12.95

(21) Číslo dokumentu:

840-97

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.⁶:

C 07D 201/16,
C 07D 201/08,
C 07B 63/02

(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca vynálezu: Ritz Josef, Ludwigshafen, DE;
Fischer Rolf, Heidelberg, DE;
Schnurr Werner, Herxheim, DE;
Achhammer Günther, Mannheim, DE;
Luyken Hermann, Ludwigshafen, DE;
Fuchs Eberhard, Frankenthal, DE;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob kontinuálneho čistenia surového kaprolaktámu vyrobeného zo 6-aminokapronitrilu**

(57) Anotácia:
Je opísaný spôsob kontinuálneho čistenia surového kaprolaktámu hydrogenáciou, nasledujúcim spracovaním v kyslom prostredí a potom destiláciou v alkalickom prostredí, v ktorom sa 6-ami-nokapronitril reakciou s vodou prevedie na surový kaprolaktám, z ktorého sa oddelia zložky s vysokou a nízkou teplotou varu. Surový kaprolaktám sa pri teplote 50 až 150 °C a tlaku 1,5 až 250 bar v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora a rozpúšťadla spracuje s vodíkom za získania zmesi A. Táto sa v rozpúšťadle pri teplote 30 až 80 °C a tlaku 1 až 5 bar vedie cez menič iónov, ktorý obsahuje kyslé koncové skupiny, za získania zmesi B1 alebo sa zmes A v prítomnosti kyseliny sírovej destiluje, pričom sa pred prídavkom kyseliny sírovej prípadne prítomné rozpúšťadlo odparí, za získania zmesi B2 a zmes B1 alebo zmes B2 sa destiluje v prítomnosti zásady za získania surového kaprolaktámu.

Spôsob kontinuálneho čistenia surového kaprolaktámu vyrobeného zo 6-aminokapronitrilu

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka spôsobu kontinuálneho čistenia surového kaprolaktámu hydrogenáciou, nasledujúcim spracovaním v kyslom prostredí a destiláciou v alkalickom prostredí.

Doterajší stav techniky

Je známa výroba kaprolaktámu Beckmannovým prešmykom cyklohexanónoxímu s kyselinou sírovou alebo oleom. Po neutralizácii molekulárneho prešmyku amoniakom sa uvoľnený kaprolaktám oddelí extrakciou organickým rozpúšťadlom od síranu amónneho.

Podľa toho, aká sa použila výrobná metóda na cyklohexanónoxím - východiskové látky cyklohexanón a hydroxylamóniová soľ a oximačné - a prešmykové metódy, obsahuje Beckmannovým prešmykom vyrobený surový kaprolaktám nečistoty, ktoré sa líšia typom a množstvom. Na čistotu kaprolaktámu ako suroviny na vlákna sa kladú vysoké požiadavky. Preto je pre každý špeciálny spôsob na výrobu kaprolaktámu z cyklohexanónoxímu nutný vlastný optimalizovaný spôsob čistenia.

Z DE-PS 1253716 je tak známy spôsob, pri ktorom sa kaprolaktám hydrogenuje v prítomnosti hydrogenačných katalyzátorov v suspenzii alebo kropiacim spôsobom za prídavku kyselín ako je kyselina sírová. Podľa podobného, v DE-PS 1253715 opísaného spôsobu sa pri hydrogenácii pridáva zásada.

Podľa iného v DE-PS 1004616 opísaného spôsobu sa čisteny kaprolaktám najskôr spracuje s aktívnym uhlím, potom s meničmi iónov, potom sa hydrogenuje v prítomnosti hydrogenačných katalyzátorov v suspenzii alebo kropiacim spôsobom a potom sa hydrogenovaný kaprolaktám spracuje s meničmi iónov.

Ďalej je z DD-PS 75083 známy spôsob čistenia kaprolaktámu, pri ktorom sa najskôr kaprolaktám destiluje a potom sa kaprolaktám rozpustí v organických rozpúšťadlách alebo vo vode v prítomnosti katalyzátora s pevne usporiadaným skeletom a potom sa hydrogenovaný kaprolaktám spracuje s meničmi iónov. V EP 411455 sa ukazuje, že sa pre kvalitu kaprolaktámu dôležité charakteristické čísla, manganistanové číslo a obsah prchavých zásad, môžu súčasne udržiavať nízke, ak sa surový kaprolaktám kontinuálne hydrogenuje v ťažkej fáze.

Okrem Beckmannového prešmyku cyklohexanónoxímu na kaprolaktám sú ďalšie spôsoby syntézy, ktoré vedú ku kaprolaktámu: Je známa reakcia 6-aminokapronitrilu s vodou v plynnej alebo kvapalnej fáze, v prítomnosti alebo neprítomnosti katalyzátora, za uvoľnenia amoniaku, na kaprolaktám:

Pri zahrievaní 10 až 20 % vodných roztokov 6-aminokapronitrilu v kvapalnej fáze na 250 až 290 °C vznikne kaprolaktám vo výťažku až 76 % (US 2301964).

Ďalej je vo FR-A 2029540 opísaná cyklizácia 25 až 35 % roztokov 6-aminokapronitrilu pri 220 °C v kvapalnej fáze vo vode za prídavku organického rozpúšťadla v prítomnosti napríklad zlúčenín zinku, medi, olova a ortuti. Prítom sa dosahujú výťažky kaprolaktámu až 83 %.

Cyklizácia 6-aminokapronitrilu sa uskutočňuje tiež v plynnej fáze. Ak sa vychádza z 80 % vodných roztokov dosahujú sa pri 305 °C s oxidom hlinitým ako katalyzátorom výťažky kaprolaktámu okolo 92 % (US 2357484).

6-Aminokapronitril sa môže napríklad nechať reagovať na katalyzátoroch meď-vanád v plynnej fáze pri 290 °C v prítomnosti vodíka, vody a amoniaku s výťažkom okolo 77 % na kaprolaktám (EP-A 150 295).

Na cyklizáciu potrebný 6-aminokapronitril sa môže vyrobiť napríklad parciálnou katalytickou hydrogenáciou adiponitrilu v prítomnosti amoniaku ako rozpúšťadla: pritom sa môže pracovať napríklad so suspendovanými katalyzátormi ako je ródium na oxide horečnatom (US 4601859). Raney-nikel (US 2762835, Freidlin a kol., Russ. Chem. Rev. 33 (1964), WO 92/21650), nikel na oxide hlinitom (US 2208598) alebo katalyzátory s tuhým lôžkom ako sú spinely meď/kobalt/zinok alebo železo/kobalt (DB 848654), kobalt na silikagéli (DB 954416, US 2257814) alebo železo (DE 4235466).

Podľa WO 92/21650 sa napríklad v prítomnosti Raney-niklu dosahujú výťažky aminokapronitrilu 60 % (konverzia 70 %, selektivita 86 %) a hexametyléndiamínu 9 %. Pri konverzii 80 % je výťažok aminokapronitrilu 62 % (selektivita 77 %).

Spôsob čistenia pre surový kaprolaktám, ktorý sa vyrobil zo 6-aminokapronitrilu, nie je dosiaľ známy. Pretože taký surový kaprolaktám však obsahuje úplne iné vedľajšie produkty ako kaprolaktám vyrobený Beckmannovým prešmykom, nie je možné prebrať čistiace metódy pre kaprolaktám, ktorý sa vyrobil Beckmannovým prešmykom.

Z adiponitrilu cez 6-aminokapronitril vyrobený surový kaprolaktám tak obsahuje napríklad nitrily s otvoreným reťazcom alebo cyklické, a také amíny a imíny ako vedľajšie produkty, ktoré sa v surovom kaprolaktáme z Beckmannovho prešmyku nevytvorujú.

Existuje preto technická úloha, nájsť čistenie kaprolaktámu vyrobeného zo 6-aminokapronitrilu, ktorý vyžaduje nižšie náklady a zaručeným spôsobom vedie ku kaprolaktámu, ktorý vyhovuje daným požiadavkám.

Podstata vynálezu

Našiel sa teda spôsob kontinuálneho čistenia surového kaprolaktámu hydrogenáciou, nasledujúcim spracovaním v kyslom

prostredí a potom destiláciou v alkalickom prostredí, v ktorom sa

- (a) 6-aminokapronitril reakciou s vodou prevedie na surový kaprolaktám,
- (b) vysoko a nízkovriace zložky sa oddelia zo surového kaprolaktámu zo stupňa (a),
- (c) surový kaprolaktám zo stupňa (b) sa pri teplote v rozsahu 50 až 150 °C a tlaku v rozsahu 1,5 až 250 bar v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora a požadovaného rozpúšťadla spracuje s vodíkom za získania zmesi A,
- (d1) zmes A v rozpúšťadle pri teplote v rozsahu 30 až 80 °C a tlaku v rozsahu 1 až 5 bar sa vedie cez menič iónov, ktorý obsahuje kyslé koncové skupiny, za získania zmesi B1 alebo
- (d2) sa zmes A v prítomnosti kyseliny sírovej destiluje, pričom sa pred prídavkom kyseliny sírovej prípadne prítomné rozpúšťadlo odparí, za získania zmesi B2 a
- (e) zmes B1 alebo zmes B2 sa destiluje v prítomnosti zásady za získania surového kaprolaktámu.

Podľa vynálezu reaguje 6-aminokapronitril v kvapalnej alebo plynnej fáze v prítomnosti vody na kaprolaktám. Spôsoby na cyklizáciu 6-aminokapronitrilu sú napríklad známe z US 2245129, US 2301964, EP-A 150295 alebo z FR-A 2029540, takže je zbytočné tu uvádzať bližšie údaje.

6-Aminokapronitril, ktorý slúži ako východiskový materiál, sa získa obvyklým spôsobom hydrogenáciou adiponitrilu známym spôsobom, napríklad opísaným v DE-A 836938, DE-A 848654 alebo US 5151543.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa nechá reagovať 6-aminokapronitril s vodou v kvapalnej fáze s použitím heterogénnych katalyzátorov.

Reakcia sa uskutočňuje v kvapalnej fáze pri teplotách vo všeobecnosti od 140 do 320 °C, výhodne 160 až 280 °C; tlak vo všeobecnosti leží v rozsahu od 1 do 250 bar, výhodne 5 až 150 bar, pričom je potrebné dbať na to, aby reakčná zmes za použitých podmienok bola z prevažnej časti kvapalná. Časy zdržania ležia vo všeobecnosti v rozsahu 1 až 120, výhodne 1 až 90 a najmä 1 až 60 min. V niektorých prípadoch sa ukázali ako úplne postačujúce časy zdržania 1 až 10 min.

Na mól nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej sa vo všeobecnosti použije najmenej 0,01 mol, výhodne 0,1 až 20 a najmä 1 až 5 mol vody.

Výhodne sa nitril kyseliny 6-aminokaprónovej použije vo forme 1 až 50 % hmotn., najmä 5 až 50 % hmotn., mimoriadne výhodne 5 až 30 % hmotn. roztoku vo vode (prítom je potom rozpúšťadlo súčasne reakčným partnerom) alebo v zmesiach voda/rozpúšťadlo. Ako rozpúšťadlo je možné napríklad uviesť alkanoly ako je metanol, etanol, n- a i-propanol, n-, i- a terc.-butanol a polyoly ako je dietylén glykol a tetraetylén glykol, uhľovodíky ako petroléter, benzén, toluén, xylén, laktámy ako je pyrrolidón alebo kaprolaktám alebo alkylsubstituované laktámy ako je N-metylpyrrolidón, N-metylkaprolaktám alebo N-etylkaprolaktám ako aj ester karboxylových kyselín, výhodne karboxylových kyselín s 1 až 8 atómami uhlíka. Tiež sa môže pri reakcii použiť amoniak. Samozrejme sa môžu použiť tiež zmesi organických rozpúšťadiel. Ako zvlášť výhodné sa v niektorých prípadoch prejavili zmesi vody a alkanolov v hmotnostnom pomere voda/alkanol 1-75/25-99, výhodne 1-50/50-99.

V zásade sa tiež môžu použiť nitril kyseliny 6-aminokaprónovej ako reaktant a súčasne ako rozpúšťadlo.

Ako heterogénne katalyzátory sa môžu napríklad použiť: kyslé, zásadité alebo amfóterne oxidy prvkov druhej, tretej alebo štvrtej hlavnej skupiny periodického systému, ako je oxid vápenatý, oxid horečnatý, oxid boritý, oxid hlinitý, oxid zinočnatý alebo oxid kremičitý ako pyrogénne vyrobený oxid kremičitý, ako silikagél, kremičitá hlinka, kremeň alebo ich zmesi, ďalej oxidy kovov druhej až šiestej vedľajšej skupiny periodického systému, ako je oxid titaničitý, amorfný ako anatas alebo rutil, oxid zirkónu, oxid zinočnatý, oxid mangánu alebo ich zmesi. Tiež použiteľné sú oxidy lantanoidov a aktinoidov ako je oxid céru, oxid tória, oxid prazeodýmu, oxid samária, zmesný oxid vzácnych zemín alebo ich zmesi s už uvedenými oxidmi. Ďalšími katalyzátormi môžu napríklad byť:

oxid vanádu, oxid nióbu, oxid železa, oxid chrómu, oxid molybdénu, oxid wolfrámu alebo ich zmesi. Tiež možné sú zmesi uvedených oxidov medzi sebou. Tiež sú použiteľné niektoré sulfidy, selenidy a teluridy ako je telurid zinku, selenid zinku, sulfid molybdénu, sulfid wolfrámu, sulfidy niklu, zinku a chrómu.

Uvedené zlúčeniny môžu byť dotované zlúčeninami 1. a 7. hlavnej skupiny periodického systému, prípadne tieto obsahovať.

Ďalej je možné ako vhodné katalyzátory uviesť zeolity, fosfáty a heteropolykyseliny ako aj kyslé a zásadité ionomeniče ako napríklad Naphion^R.

Prípadne môžu tieto katalyzátory obsahovať až 50 % hmotn. medi, zinku, mangánu, železa, kobaltu, niklu, ruténia, paládia, platiny, striebra alebo ródia.

Katalyzátory sa môžu podľa zloženia katalyzátora použiť ako úplne kontaktné alebo nosičové katalyzátory. Tak napríklad sa môže oxid titaničitý použiť ako pásiky oxidu titaničitého alebo ako oxid titaničitý nanosený na nosič v tenkej vrstve. Na nanosenie oxidu titaničitého na nosič ako je oxid kremičitý, oxid hlinitý alebo oxid zirkoničitý sú použiteľné všetky postupy opísané v literatúre. Môže sa tak tenká vrstva oxidu titani-

čitého naniesť hydrolýzou Ti-organylov ako je Ti-izopropylát alebo Ti-butylát, alebo hydrolýzou $TiCl_4$ alebo iných anorganických zlúčenín s obsahom Ti. Použiteľné sú tiež soli, ktoré obsahujú oxid titaničitý.

Ďalšie vhodné zlúčeniny sú zirkonylchlorid, dusičnan hlinitý a dusičnan céru.

Vhodné nosiče sú prášky, pásiky alebo tablety uvedených oxidov samotných alebo iných stabilných oxidov ako je oxid kremičitý. Použité nosiče môžu byť na zlepšenie látkového transportu usporiadané ako makropórovité.

V jednej z ďalších výhodných foriem uskutočnenia sa cyklickuje nitril kyseliny 6-aminokaprónovej v kvapalnej fáze s vodou za zvýšenej teploty bez katalyzátora, pritom sa vodný roztok nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej zahrieva v kvapalnej fáze bez prídavku katalyzátora v reaktore za získania zmesi I, ktorá pozostáva v podstate z vody, kaprolaktámu a vysokovriacej frakcie ("vysokovriacej látky"). V tejto výhodnej forme uskutočnenia sa výhodne voda používa v prebytku, predovšetkým výhodne sa používa na mól nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej 10 až 150, najmä 20 až 100 mol vody za získania vodného roztoku nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej. V jednej z ďalších výhodných foriem uskutočnenia sa obvykle používa 5 až 25 mol vody na mól nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej a roztok sa môže vo všeobecnosti riediť ďalej prídavkom organického rozpúšťadla na 5 až 25 % hmotn. nitrilu kyseliny 6-aminokaprónovej.

Ako vhodné rozpúšťadlá je možné uviesť:

C_1 - C_4 -alkanoly ako je metanol, etanol, n-, i-propanol, butanol, glykoly ako je etylénglykol, dietylénglykol, trietylénglykol, tetraetylénglykol, étery ako metyl-terc.-butyléter, dietylénglykoldietyléter, C_6 - C_{10} -alkány ako n-hexán, n-heptán, n-oktán, n-nonán, n-dekán ako aj cyklohexán, benzén, toluén, xylén, laktámy ako je pyrolidón, kaprolaktám alebo

N-C₁-C₄-alkyl-laktám ako N-metylpyrolidón, N-metylkaprolaktám alebo N-etylkaprolaktám.

V ďalšej z výhodných foriem uskutočnenia sa môže k reakčnej zmesi pridať 0 až 5, výhodne 0,1 až 2 % hmotn. amoniaku, vodíka alebo dusíka.

Výhodne sa reakcia uskutočňuje pri teplote v rozsahu 200 až 370, výhodne 220 až 350 °C, predovšetkým výhodne 240 až 320 °C.

Obvykle sa reakcia uskutočňuje pod tlakom, pričom sa tlak volí obvykle v rozsahu 0,1 až 50, výhodne 5 až 25 MPa, aby reakčná zmes výhodne bola prítomná v kvapalnej fáze.

Čas reakcie v podstate závisí na zvolených parametroch spôsobu a u kontinuálne uskutočňovaného spôsobu vo všeobecnosti leží v rozsahu od 20 do 180, výhodne od 20 do 90 min. Pri kratších reakčných časoch obvykle klesá konverzia, pri dlhších reakčných časoch sa podľa doterajších pozorovaní vytvárajú rušivé oligoméry.

Cyklizácia sa výhodne uskutočňuje kontinuálne, výhodne v rúrkovom reaktore, v miešaných kotloch alebo v ich kombináciách.

Cyklizácia sa môže uskutočňovať tiež diskontinuálne. Reakčný čas potom obvykle leží v rozsahu 30 až 180 min.

Výstup je obvykle zmes, ktorá pozostáva v podstate z 50 až 98, výhodne 80 až 95 % hmotn. vody a 2 až 50, výhodne 5 až 20 % hmotn. zmesi, ktorá pozostáva v podstate z 50 až 90, výhodne 65 až 85 % hmotn. kaprolaktámu a 10 až 50, výhodne 15 až 35 % hmotn. vysokovriacej frakcie ("vysokovriace látky").

V stupni (b) spôsobu podľa vynálezu sa odstraňujú nízko a vysokovriace podiely zo surového kaprolaktámu získaného v stupni (a), pričom sa amoniak, prípadne prítomné rozpúšťadlo

ako bolo uvedené skôr, najmä alkoholy, prebytok vody a nereagovaný nitril kyseliny 6-aminokaprónovej ako aj prípadne nízkovriace vedľajšie produkty oddeľujú destiláciou, výhodne cez hlavu, od surového kaprolaktámu a potom sa surový kaprolaktám oddeľí destiláciou, výhodne cez hlavu, od vysokovriacich látok ako sú oligoméry kyseliny 6-aminokaprónovej. Podľa doterajších pozorovaní nie je pre úspešné uskutočnenie vynálezu podstatné, či sa nízkovriace látky odstraňujú pred vysokovriacimi alebo opačne alebo súčasne.

Podľa vynálezu sa spracuje v stupni (b) predčistený surový kaprolaktám s vodíkom, pričom sa surový kaprolaktám použije ako tavenina, výhodne rozpustený v rozpúšťadle.

Ako rozpúšťadlá prichádzajú výhodne do úvahy tie, ktoré sú za podmienok hydrogenácie a spracovania s ionomeničom inertné. Najmä prichádzajú do úvahy: C₁-C₃-alkanoly ako metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, výhodne etanol ako aj predovšetkým výhodne voda.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa preberie ako rozpúšťadlo to, ktoré sa použilo v cyklizácii 6-aminokapronitrilu, ak sa tu použil alkohol alebo voda.

Obvykle sa používa pri hydrogenácii 50 až 95, výhodne 70 až 95 % hmotn. roztok surového kaprolaktámu, vzťahnuté na roztok. Pri preberaní rozpúšťadla z cyklizačného kroku sa môže na dosiahnutie požadovanej koncentrácie prípadne potrebné rozpúšťadlo pridať alebo oddestilovať.

Spracovanie s vodíkom sa uskutočňuje podľa vynálezu pri teplote v rozsahu 50 až 150, výhodne 60 až 95, predovšetkým výhodne 70 až 90 °C v kvapalnej fáze. Tlak sa volí v závislosti na teplote tak, aby sa udržala kvapalná fáza. Podľa vynálezu leží tlak pritom v rozsahu 1,5 až 250, výhodne 5 až 100, predovšetkým výhodne 5 až 20 bar.

Vo všeobecnosti sa používa vodík v množstvách v rozsahu od 0,0001 až 5,0, výhodne od 0,001 až 0,7, predovšetkým výhodne od 0,03 do 0,3 mol na mól kaprolaktámu.

Čas zdržania je obvykle 10 až 300, výhodne 15 až 200 min.

Zaťaženie katalyzátora sa obvykle volí v rozsahu 0,1 až 15, výhodne 1,5 až 10 kg kaprolaktámu na liter katalyzátora a hodinu.

Hydrogenácia sa môže uskutočňovať ako v suspenzii tak aj v tuhom lôžku, pričom v poslednom prípade sa roztok kaprolaktámu spoločne s vodíkom vedie zdola nahor alebo zhora dole cez pevne v rúrkovitej zóne usporiadaný katalyzátor.

Ako hydrogenačné katalyzátory sa môžu podľa doterajších zistení výhodne použiť tie, ktoré sú pripraviteľné na báze kovov zvolených zo skupiny, ktorá zahŕňa železo, nikel, kobalt, ruténium, ródium, paládium, osmium, irídium a platínu, predovšetkým výhodne kobalt, nikel a paládium, úplne predovšetkým výhodne paládium, ako plné katalyzátory alebo nosičové katalyzátory, výhodne vo forme nosičových katalyzátorov.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa používajú paládiové katalyzátory na nosiči, ktoré vykazujú obsah paládia v rozsahu 0,01 až 10, výhodne 0,05 až 5, predovšetkým výhodne 0,1 až 2 % hmotn., vzťahnuté na katalyzátor. Ako nosičový materiál sa výhodne používa aktívne uhlie, oxid hlinitý, oxid zinočnatý, oxid kremičitý, oxid titaničitý, oxid lantánu alebo oxid zirkoničitý alebo ich zmesi.

V jednej z ďalších výhodných foriem uskutočnenia sa používajú niklové nosičové katalyzátory, ktoré vykazujú obsah niklu v rozsahu 1 až 80, výhodne 5 až 50 % hmotn. vzťahnuté na katalyzátor. Ďalej môže niklový nosičový katalyzátor obsahovať aktívujúce prísady na báze prvkov zirkónu, mangánu, medi alebo chrómu, pričom tieto prísady sú prítomné v rozsahu od 0,1 do

20, výhodne od 1 do 5 % hmotn. vzťahnuté na použité množstvo niklu, vo všeobecnosti v oxidovanej forme.

Ako nosičové materiály sa výhodne používajú oxid hlinitý, silikagél, hlinky, aktívne uhlie, silikáty horečnaté, fosforečnan hlinitý alebo fosforečnan boritý a oxid hlinitý.

Údaje o výrobe takých zrážaných alebo sýtených katalyzátorov sa nachádzajú napríklad v Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, diel A5, str. 348-350, piate úplne revidované vydanie.

V jednej z ďalších výhodných foriem uskutočnenia sa používajú nosičové katalyzátory, u ktorých sú katalyticky účinné kovy obohatené na povrchu. Také katalyzátory sa obvykle získajú známymi metódami, keď sa vopred tvarovaný nosič z uvedených látok vo forme peliet, guľôčiek alebo pásikov, spracuje s vodným roztokom kovovej soli, napríklad dusičnanom, potom sa suší, kalcinuje a potom sa aktivuje vodíkom.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa pevne usporiadajú paládiové alebo niklové nosičové katalyzátory v rúrkovitej zóne, napríklad s pomerom dĺžky k priemeru v rozsahu 10 : 1 až 50 : 1, napríklad ako násyp a roztok (surového) kaprolaktámu a vodíka sa vedie otvorovým alebo kropiacim spôsobom cez lôžka pevne usporiadaného katalyzátora.

Spracovaním s vodíkom sa zlepši podľa doterajších zistení predovšetkým UV-číslo a manganistanové titračné číslo (MTC) surového kaprolaktámu.

Po ochladení a uvoľnení plynu sa získa zmes A, ktorá sa v podstate skladá z kaprolaktámu a rozpúšťadla, ak sa toto použilo. Hydrogenácia sa uskutočňuje v tavenine kaprolaktámu, takže sa obvykle hydrogenačný výstup pred spracovaním ionomeničom rozpustí v jednom z rozpúšťadiel, ktoré tu boli uvedené pre hydrogenáciu, výhodne vo vode.

Podľa vynálezu sa vedie v kroku (d1) zmes A v rozpúšťadle pri teplote v rozsahu 30 až 80, výhodne 50 až 60 °C, pri tlaku v rozsahu 1 až 5, výhodne 1 až 2 bar, cez ionomenič, ktorý obsahuje kyslé skupiny, za získania zmesi B1 ako výstupu.

Ako ionomeniče sa používajú výhodne silné kyslé, t.j. sulfónové skupiny, ktoré obsahujú ionomeniče v H-forme. Vhodné ionomeniče sú napríklad Amberlite^R, Dowex^R alebo Lewatit^R (viď napríklad Ullmans Encyclopedia od Industrial Chemistry, diel A14, piate úplne revidované vydanie, str. 451).

Zaťaženie ionomeniča sa volí obvykle v rozsahu 1 až 15, výhodne 1 až 10 kg surového kaprolaktámu/l ionomeniča a hodinu.

Spracovaním s ionomeničom sa zlepši podľa doterajších zistení UV-číslo niekoľkokrát.

Regenerácia vyčerpaného ionomeniča je obvykle možná premytím vodnými anorganickými kyselinami ako je kyselina sírová alebo kyselina fosforečná, pričom na ionomeniči naviazané zásadité zlúčeniny sa môžu vymyť ako vodné roztoky zodpovedajúcich solí.

Podľa vynálezu sa môže spracovanie ionomeniča uskutočňovať destiláciou v prítomnosti kyseliny sírovej (krok (d2)), pričom sa prípadne prítomné rozpúšťadlo odstráni pred prídavkom kyseliny sírovej.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa odstráni prítomné rozpúšťadlo v destilačnej kolóne s dvomi až štyrmi, predovšetkým výhodne dvomi až tromi teoretickými etážami pri teplote ťažkej fázy maximálne 145 °C. Tlak sa volí v závislosti na zvolenej teplote. Obvykle sa volí tlak v rozsahu 35 až 65 mbar, najmä 40 až 60 mbar (merané na destilačnej hlave), ak teplota ťažkej fázy je 145 °C.

Takto získaný prípadne už rozpúšťadla zbavený surový kaprolaktám sa podľa vynálezu zmieša s kyselinou sírovou, vo

všeobecnosti s 0,1 až 0,5, výhodne 0,2 až 0,3 % hmotn. kyseliny sírovej (počítané ako 100 % hmotn. kyselina sírová), vzťahnuté na množstvo kaprolaktámu.

Potom sa destiluje za získania zmesi B2 a výhodne sa vedie destilačný zvyšok, ktorý obsahuje kyselinu sírovú do zariadenia na štiepenie kyseliny sírovej. V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa destiluje v destilačnej kolóne s dvanástimi až 18, výhodne 14 až 16 teoretickými etážami pri hlavovom tlaku v rozsahu od troch do šiestich, výhodne od troch do štyroch mbar a teplote ťažkej fázy maximálne 145 °C.

Zmes B1 prípadne B2 získaná pri spracovaní v kyslom prostredí, získaná buď pri spracovaní s ionomeničom alebo s kyselinou sírovou, sa destiluje podľa vynálezu (krok e) v prítomnosti zásady. Ako zásady sa obvykle používajú zlúčeniny alkalickej kovov alebo kovov alkalických zemín ako hydroxidy alebo vo vode rozpustné uhličitan, ako hydroxid lítny, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid horečnatý, hydroxid vápenatý, uhličitan sodný alebo ich zmesi, predovšetkým výhodne hydroxid sodný vo forme natrónu.

Množstvo pridávanej zásady sa volí v rozsahu 0,05 až 0,9, výhodne 0,1 až 0,8 mol.%, vzťahnuté na kaprolaktám. V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa použije 0,05 až 0,25, výhodne 0,1 až 0,15 % hmotn. hydroxidu sodného (počítané ako 100 % hmotn.).

Destilácia sa môže uskutočňovať známym spôsobom, pričom sa oddelí rozpúšťadlo, nízko a vysokovriace látky od kaprolaktámu.

V jednej z výhodných foriem uskutočnenia sa oddestiluje najskôr rozpúšťadlo, najmä voda cez hlavu zo zmesi B1 alebo B2 zmiešanej zo zásadou, obvykle v destilačnej kolóne, pričom sa teplota ťažkej fázy volí maximálne 160 °C a tlak sa nastaví zodpovedajúcim spôsobom. Výhodne sa pracuje pri tlaku v rozsahu 35 až 65, výhodne 40 až 60 mbar (merané na destilačnej hlave). Ťažký produkt sa výhodne vedie do druhej destilačnej kolóny.

Ťažký produkt z prvej destilačnej kolóny sa vo všeobecnosti destiluje v ďalšej destilačnej kolóne obvykle pri tlaku v rozsahu 4 až 6, výhodne 4 mbar (merané na hlave kolóny) a teplote ťažkej fázy maximálne 145 °C. V tomto destilačnom stupni sa obvykle odstránia nízkovriace podiely. Ťažký produkt sa výhodne vedie do tretej destilačnej kolóny.

Ťažký produkt druhej destilačnej kolóny sa obvykle vedie do ďalšej destilačnej kolóny, pričom sa obvykle pracuje pri tlaku v rozsahu 4 až 6, výhodne 4 mbar a pri teplote ťažkej fázy maximálne 145 °C. Hlavový produkt pozostáva podľa doterajších zistení z podľa požiadaviek čistého kaprolaktámu.

V jednej z ďalších foriem uskutočnenia sa môže ťažký produkt zavádzať do tretej kolóny odparovača s padajúcim filmom, pričom sa môže oddeliť ďalší kaprolaktám, ktorý sa výhodne zavádza do prvej destilačnej kolóny.

Ďalej je výhodný variant, v ktorom sa ako zásada použije hydroxid sodný. Pritom sa sodík s obsahom ťažkého produktu zavádza do tretej kolóny prípadne odparovača s padajúcim filmom za získania sódy a pary do spaľovacieho zariadenia.

Je tiež možné deliace operácie druhej a tretej kolóny zhrnúť do jednej, takže sa použije len jedna destilačná kolóna. Obvykle sa pritom oddeľujú nízkovriace látky cez hlavu, vysokovriace látky cez spodok a kaprolaktám postranným odťahom. Výhodne sa vedie dielči prúd nízkovriacich podielov ("nízkovriace látky) po kroku (c) (spracovanie s vodíkom) späť.

Podľa doterajších zistení sa destilačným spracovaním v prítomnosti zásady ďalej zníži UV-charakteristické číslo.

Vďaka čistiacim krokom hydrogenácia, spracovanie v kyslom prostredí a destilácia v prítomnosti zásady, sa podarilo spôsobom podľa vynálezu vyrobiť čistý kaprolaktám, ktorý podľa charakteristických čísel manganistanového absorpčného čísla (PAZ), manganistanového titračného čísla (PTZ), voľných zásad,

prchavých zásad (FB) a UV-charakteristického čísla (UV) úplne vyhovuje špecifikačným hodnotám pre čistý kaprolaktám, ktorý sa získal Beckmannovým prešmykom. Obsah chromatograficky zistiteľných nečistôt leží v rozsahu 100 až 150 ppm (vzťahnuté na kaprolaktám). Pretože mnohé nečistoty v rozsahu 10 ppm a menej už znemožňujú stanovenie charakteristických čísiel a štruktúra mnohých nečistôt v rozsahu 10 ppm a menej a ich chemické správanie v stupňoch čistenia nie sú známe, nebolo možné predpokladať úspech spôsobu podľa vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad

Postupné čistenie sa uskutočňovalo so surovým kaprolaktámom, ktorý sa získal cyklizáciou 10 % etanolového roztoku 6-aminokapronitrilu (ACN) v prítomnosti dvoch mólov vody na mól ACN:

Do zahrievaného rúrkového reaktora s obsahom 25 ml (priemer 6 mm; dĺžka 800 mm), ktorý sa naplnil oxidom titaničitým (anatas) vo forme 1,5 mm pásikov, sa zavádza pri 100 bar roztok nitrilu kyseliny 6-aminokapronovej (ACN) vo vode a etanole (10 % hmotn. ACN, 6,4 % hmotn. vody, zvyšok: etanol), pričom reakčná teplota je 240 °C a čas zdržania 30 min. Prúd produktu, ktorý opúšťa reaktor, sa analyzuje plynovou chromatografiou a vysokotlakovou kvapalinovou chromatografiou (HPLC): konverzia: 100 %, výtťažok: 88 %.

Reakčný výstup sa frakčnou destiláciou zbaví vysoko a nízkovriacich zložiek. Takto získaný surový kaprolaktám vykazuje podľa chromatografickej analýzy čistotu 99,5 %.

1000 g surového kaprolaktámu sa rozpustí v 250 g vody. Vodný roztok sa v autokláve zmieša s 3,5 g 5 % hmotn. paládia na aktívnom uhlí ako nosiči a za miešania sa hydrogenuje štyri hodiny pri 80 °C/5 bar.

Po ochladení a uvoľnení autoklávu sa katalyzátor odfiltruje. Filtrát sa vedie pri 50 °C a normálnom tlaku kropiacim spôsobom počas 0,6 hodiny cez 1 l silno kyslého ionomeniča (Amberlite^R IR 120, H-forma).

Výstup z ionomeniča sa zmieša so 4 g 25 % hydroxidu sodného. V destilačnej kolóne s 2 teoretickými etážami sa oddestiluje voda pri hlavovom tlaku 50 mbar a teplote ťažkej fázy 135 °C.

Z ťažkého produktu prvej kolóny sa v druhej kolóne s 15 teoretickými etážami oddestilujú nízkovriace látky pri hlavovom tlaku 3,5 mbar a teplote ťažkej fázy 140 °C.

Ťažký produkt druhej kolóny sa destiluje v tretej kolóne s 15 teoretickými etážami. Pri hlavovom tlaku 4 mbar a teplote ťažkej fázy 145 °C sa cez hlavu oddestiluje celkom 990 g kaprolaktámu (99 % vzťahnuté na použitý surový kaprolaktám).

Takto získaný čistý kaprolaktám obsahuje podľa plynovo-chromatografickej analýzy celkom len 140 ppm nečistôt, zlúčeniny, ktoré by mohli negatívne ovplyvniť polymerizáciu kaprolaktámu na Nylon 6, sa nenašli. Charakteristické čísla čistého laktámu boli:

PAZ:	1,5
PTZ:	1,2
voľné zásady:	< 0,05 mekv./kg
prchavé zásady:	< 0,5 mekv./kg
UV:	2,5.

Týmto spĺňa kaprolaktám vyrobený zo 6-aminokapronitrilu požadované špecifikačné hodnoty pro "Beckmann-kaprolaktám".

V tabuľke 1 je demonštrované zlepšenie UV-charakteristického čísla a manganistanového titračného čísla (PTZ) jednotlivými čistiacími krokmi.

Tabuľka 1

Vzorka	UV-charakteristické číslo	manganistanové titračné číslo (PTZ)
výstup cyklizácie	110	400
výstup hydrogenácie	40	390
výstup z iónovej výmeny	15	nemerané
čistý laktám po NaOH-destilácii	2,5	1,2

Manganistanové titračné číslo (PTZ)

Odolnosť kaprolaktámu proti manganistanu draselnému sa stanoví titračne. Manganistanové titračné číslo (PTZ) zodpovedá spotrebe 0,1 N roztoku manganistanu draselného v ml, počítané na 1 kg kaprolaktámu, ktorá sa zistila pri titrácii roztoku kyseliny sírovej.

Manganistanové absorpčné číslo (PAZ)

Odolnosť kaprolaktámu proti manganistanu draselnému sa stanoví fotometricky (viď tiež norma ISO 8660). Na to sa pridajú rovnaké množstvá 0,01 N roztoku manganistanu draselného k 3 % (m/m) vodnému roztoku kaprolaktámu a k slepej vzorke (dest. voda). Po 10 minútach sa porovná extinkcia E pri 420 nm ako kaprolaktámovej vzorky tak slepej vzorky. Absorpčné manganistanové číslo sa spočíta zo zmeranej extinkcie $(E-E_0)_{420} \cdot 100/3$.

Prchavé zásady

(stanovenie v aparatúre podľa Parnasa; viď tiež norma ISO 661 "Caprolactam for industrial use - Determination of volatile bases content").

Pri destilácii v alkalickom prostredí sa uvoľnia prchavé zásady zo vzorky (Kjeldahlova aparátúra), zavedú sa do 0,01 N kyseliny chlorovodíkovej a stanovia sa titráciou s 0,01 N hydroxidom sodným, navážka je $20 \pm 0,1$ g kaprolaktámu.

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

A = spotreba 0,01 N hydroxidu sodného

B = spotreba 0,01 N hydroxidu sodného na slepé stanovenie

UV-charakteristické číslo (UV)

Stanovili sa príslušné extinkcie 50 % (m/m) vodného roztoku kaprolaktámu pre 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350 a 360 nm v 10-cm kvete. Súčet extinkčných hodnôt sa vynásobí 2 a výsledok je UV-charakteristické číslo vzťahnuté na 100 % kaprolaktámu.

Voľné zásady

Na stanovenie voľných zásad sa 150 ml destilovanej a dusíkom CO_2 zbavenej vody nastaví presne 0,01 N hydroxidom sodným na pH 7 a pridá sa $50 \pm 0,1$ g kaprolaktámu. Potom sa pri 25 °C titruje 0,01 N kyselinou chlorovodíkovou na pH 7,0. Podiel voľných zásad sa vypočíta podľa nasledujúceho vzorca, pričom A (ml) znamená spotrebu 0,01 N kyseliny chlorovodíkovej:

$$\text{voľné zásady: } 0,01 * A * 1000/50 = 0,2 * A \text{ mekv./kg}$$

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob kontinuálneho čistenia surového kaprolaktámu hydroge-
náciou, nasledujúcim spracovaním v kyslom prostredí a potom
destiláciou v alkalickom prostredí, vyznačujúci sa tým, že
sa
 - (a) 6-aminokapronitril reakciou s vodou prevedie na surový
kaprolaktám,
 - (b) vysoko a nízkovriace zložky sa oddelia zo surového
kaprolaktámu zo stupňa (a),
 - (c) surový kaprolaktám zo stupňa (b) sa pri teplote v roz-
sahu 50 až 150 °C a tlaku v rozsahu 1,5 až 250 bar
v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora a požadované-
ho rozpúšťadla spracuje s vodíkom za získania zmesi A,
 - (d1) zmes A v rozpúšťadle pri teplote v rozsahu 30 až 80 °C
a tlaku v rozsahu 1 až 5 bar sa vedie cez menič iónov,
ktorý obsahuje kyslé koncové skupiny, za získania zmesi
B1 alebo
 - (d2) sa zmes A v prítomnosti kyseliny sírovej destiluje,
pričom sa pred prídavkom kyseliny sírovej prípadne prí-
tomné rozpúšťadlo odparí, za získania zmesi B2 a
 - (e) zmes B1 alebo zmes B2 sa destiluje v prítomnosti zásady
za získania surového kaprolaktámu.
2. Spôsob podľa nároku 1, vyznačujúci sa tým, že sa ako rozpúš-
ťadlo použije voda.