PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

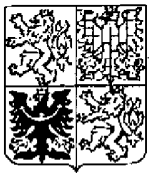
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1972-97

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **22. 12. 95**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **03.01.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19500041**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **18. 03. 98**
(Věstník č. 3/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP95/05103**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/20923**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6]:
C 07 D 201/16
C 07 D 201/08
C 07 B 63/02

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

(72) Původce:
Ritz Josef Dr., Ludwigshafen, DE;
Fischer Rolf Dr., Heidelberg, DE;
Schnurr Werner Dr., Herxheim, DE;
Achhammer Günter Dr., Mannheim, DE;
Luyken Hermann Dr., Ludwigshafen, DE;
Fuchs Eberhard Dr., Frankenthal, DE;

(74) Zástupce:
Koreček Ivan JUDr., Na baště sv. Jiří 9, Praha 6, 16000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob kontinuálního čištění surového kaprolaktamu vyrobeného ze 6-aminokapronitrilu

(57) Anotace:
Způsob kontinuálního čištění surového kaprolaktamu hydrogenací, následujícím zpracováním v kyselem prostředí a pak destilací v alkalickém prostředí, ve kterém se (a)6-aminokapronitril reakcí s vodou převede na surový kaprolaktam, (b) vysoko a nízkovroucí složky se oddělí ze surového kaprolaktamu ze stupně (a), (c) surový kaprolaktam ze stupně (b) se při definované teplotě a tlaku za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru a požadovaného rozpouštědla zpracuje s vodíkem za získání směsi A, (d1) směs A v rozpouštědle při definované teplotě a tlaku se vede přes měnič iontů, obsahující kyselé koncové skupiny, za získání směsi B1 nebo (d2) se směs A za přítomnosti kyseliny sírové destiluje, přičemž se před přídavkem kyseliny sírové popřípadě přítomné rozpouštědlo odstraní, za získání směsi B2 a (e) směs B1 nebo směs B2 se destiluje za přítomnosti báze za získání surového kaprolaktamu.

CZ 1972-97 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

05.12.97

Způsob kontinuálního čištění surového kaprolaktamu vyrobeného ze 6-aminokapronitrilu

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu kontinuálního čištění surového kaprolaktamu hydrogenací, následujícím zpracováním v kyselém prostředí a destilací v alkalickém prostředí.

Dosavadní stav techniky

Je známo vyrábět kaprolaktam Beckmannovým přesmykem cyklohexanonoximu s kyselinou sírovou nebo oleem. Po neutralizaci molekulárního přesmyku amoniakem se uvolněný kaprolaktam oddělí extrakcí organickým rozpouštědlem od síranu amonného.

Podle toho, jaká byla použita výrobní metoda pro cyklohexanonoxim - výchozí látky cyklohexanon a hydroxylamoniová sůl a oximační - a přesmykové metody, obsahuje Beckmannovým přesmykem vyrobený surový kaprolaktam nečistoty, které se liší typem a množstvím. Na čistotu kaprolaktamu jako suroviny pro vlákna jsou kladeny vysoké požadavky. Proto je pro každý speciální způsob pro výrobu kaprolaktamu z cyklohexanonoximu nutný vlastní optimalizovaný způsob čištění.

Z DE-PS 1253716 je tak znám způsob, při kterém se kaprolaktam hydrogenuje za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů v suspenzi nebo zkrápěným způsobem za přídavku kyselin jako je kyselina sírová. Podle podobného, v DE-PS 1253715 popsaného způsobu se při hydrogenaci přidává alkalie.

Podle jiného v DE-PS 1004616 popsaného způsobu se

čištěný kaprolaktm nejprve zpracuje s aktivním uhlím, potom s měniči iontů, pak se hydrogenuje za přítomnosti hydrogenačních katalyzátorů v suspenzi nebo zkrápěným způsobem a pak se hydrogenovaný kaprolaktam zpracuje s měniči iontů.

Dále je z DD-PS 75083 znám způsob čištění kaprolaktamu, při kterém se nejprve kaprolaktam destiluje a pak se kaprolaktam rozpustí v organických rozpouštědlech nebo ve vodě za přítomnosti katalyzátoru s pevně uspořádaným skeletem a pak se hydrogenovaný kaprolaktam zpracuje s měniči iontů. V EP 411455 se ukazuje, že se pro kvalitu kaprolaktamu důležitá charakteristická čísla, manganistanové číslo a obsah těkavých bází, mohou současně udržovat nízká, jestliže se surový kaprolaktam kontinuálně hydrogenuje v těžké fázi.

Vedle Beckmannova přesmyku cyklohexanonoximu na kaprolaktam jsou další způsoby syntézy, vedoucí ke kaprolaktamu: Je známo nechat reagovat 6-aminokapronitril s vodou v plynné nebo kapalné fázi, za přítomnosti nebo nepřítomnosti katalyzátoru, za uvolnění amoniaku, na kaprolaktam:

Při zahřívání 10 až 20% vodných roztoku 6-aminokapronitrilu v kapalné fázi na 250 až 290 °C vznikne kaprolaktam ve výtěžku až 76 % (US 2301964).

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 např. sloučenin zinku, mědi, olova a rtuti. Přitom se dosahuje výtěžků kaprolaktamu až 83 %.

Cyklizace 6-aminokapronitrilu se nechá provádět také v

plynné fázi. Jestliže se vychází z 80% vodných roztoků dosahuje se při 305 °C s oxidem hlinitým jako katalyzátorem výtěžků kaprolaktamu kolem 92 % (US 2357484).

6-Aminokapronitril se může např. nechat reagovat na katalyzátorech měď-vanad v plynné fázi při 290 °C za přítomnosti vodíku, vody a amoniaku s výtěžkem kolem 77 % na kaprolaktam (EP-A 150 295).

Pro cylizaci potřebný 6-aminokapronitril je možno vyrobit např. parciální katalytickou hydrogenací adiponitrilu za přítomnosti amoniaku jako rozpouštědla: přitom se může pracovat např. se suspendovanými katalyzátory jako je rhodium na oxidu hořečnatém (US 4601859). Raney-nikl (US 2762835, Freidlin a spol., Russ.Chem.Rev. 33 (1964), WO 92/21650), nikl na oxidu hlinitém (US 2208598) nebo katalyzátory s pevným ložem jako jsou spinely měď/kobalt/zinek nebo železo/kobalt (DB 848654), kobalt na silikagelu (DB 954416, US 2257814) nebo železo (DE 4235466).

Podle WO 92/21650 se např. za přítomnosti Raney-niklu dosahují výtěžky aminokapronitrilu 60 % (konverze 70 %, selektivita 86 %) a hexamethylendiaminu 9 %. Při konverzi 80 % činí výtěžek aminokapronitrilu 62 % (selektivita 77 %).

Způsob čištění pro surový kaprolaktam, který byl vyroben ze 6-aminokapronitrilu, dosud není znám. Protože takový surový kaprolaktam však obsahuje zcela jiné vedlejší produkty než kaprolaktam vyrobený Beckmannovým přesmykem, není přebrání čistících metod pro kaprolaktam, který byl vyroben Beckmannovým přesmykem, možné.

Z adiponitrilu přes 6-aminokapronitril vyrobený surový

kaprolaktam tak obsahuje např. nitrily s otevřeným řetězcem nebo cyklické, a takové aminy a iminy jako vedlejší produkty, které se v surovém kaprolaktamu z Beckmannova přesmyku nevyskytují.

Existuje proto technický úkol, nalézt způsob čištění kaprolaktamu vyrobeného ze 6-aminokapronitrilu, který vyžaduje nižší náklady a zaručeným způsobem vede ke kaprolaktamu, který vyhovuje daným požadavkům.

Podstata vynálezu

Byl tedy nalezen způsob kontinuálního čištění surového kaprolaktamu hydrogenací, následujícím zpracováním v kyselém prostředí a pak destilací v alkalickém prostředí, ve kterém se

(a) 6-aminokapronitril reakcí s vodou převede na surový kaprolaktam,

(b) vysoko a nízkovroucí složky se oddělí ze surového kaprolaktamu ze stupně (a),

(c) surový kaprolaktam ze stupně (b) se při teplotě v rozsahu 50 až 150 °C a tlaku v rozsahu 1,5 až 250 bar za přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru a požadovaného rozpouštědla zpracuje s vodíkem za získání směsi A,

(d1) směs A v rozpouštědle při teplotě v rozsahu 30 až 80 °C a tlaku v rozsahu 1 až 5 bar se vede přes měnič iontů, obsahující kyselé koncové skupiny, za získání směsi B1 nebo

(d2) se směs A za přítomnosti kyseliny sírové destiluje, přičemž se před přídavkem kyseliny sírové popřípadě přítomné

rozpouštědlo odstraní, za získání směsi B2 a

(e) směs B1 nebo směs B2 se destiluje za přítomnosti báze za získání surového kaprolaktamu.

Podle vynálezu reaguje 6-aminokapronitril v kapalné nebo plynné fázi za přítomnosti vody na kaprolaktam. Způsoby pro cyklizaci 6-aminokapronitrilu jsou například známy z US 2245129, US 2301964, EP-A 150295 nebo z FR-A 2029540, takže je zbytečné zde uvádět bližší údaje.

6-Aminokapronitril, sloužící jako výchozí materiál, se získá obvyklým způsobem hydrogenací adiponitrilu známým způsobem, například popsaným v DE-A 836938, DE-A 848654 nebo US 5151543.

V jedné z výhodných forem provedení se nechá reagovat 6-aminokapronitril s vodou v kapalné fázi za použití heterogenních katalyzátorů.

Reakce se provádí v kapalné fázi při teplotách obecně od 140 do 320 °C, výhodně 160 až 280 °C; tlak obecně leží v rozsahu od 1 do 250 bar, výhodně 5 až 150 bar, přičemž je třeba dbát na to, aby reakční směs za použitých podmínek byla z převážné části kapalná. Doby prodlení leží obecně v rozsahu 1 až 120, výhodně 1 až 90 a zejména 1 až 60 min. V některých případech se prokázaly jako plně dostačující doby prodlení 1 až 10 min.

Na mol nitrilu kyseliny 6-aminokapronové se obecně použije nejméně 0,01 mol, výhodně 0,1 až 20 a zejména 1 až 5 mol vody.

Výhodně se nitril kyseliny 6-aminokapronové použije ve formě 1 až 50% hmotn., zejména 5 až 50% hmotn., zvláště výhodně 5 až 30% hmotn. roztoku ve vodě (přitom pak je rozpouštědlo současně reakčním partnerem) nebo ve směsích voda/rozpouštědlo. Jako rozpouštědlo je možno například uvést alkanoly jako je methanol, ethanol n- a i-propanol, n-, i- a terc.butanol a polyoly jako diethylenglykol a tetraethylenglykol, uhlovodíky jako petrolether, benzen, toluen, xylen, laktamy jako pyrrolidon nebo kaprolaktam nebo alkylsubstituované laktamy jako je N-methylpyrrolidon, N-methylkaprolaktam nebo N-ethylkaprolaktam jakož i ester karboxylových kyselin, výhodně karboxylových kyselin s 1 až 8 C-atomy. Také amoniak může být použit při reakci. Samozřejmě mohou nalézt použití také směsi organických rozpouštědel. jako zvláště výhodné se v některých případech projevily směsi vody a alkanolů ve hmotnostním poměru voda/alkanol 1-75/25-99, výhodně 1-50/50-99.

V zásadě je rovněž možné použít nitril kyseliny 6-aminokapronové jako reaktant a současně jako rozpouštědlo.

Jako heterogenní katalyzátory mohou být například použity: kyselé, bázické 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 hlinka, křemen nebo jejich směsi, dále oxidy kovů druhé až šesté vedlejší skupiny periodického systému, jako je oxid titaničitý, amorfní jako anatas nebo rutil, oxid zirkonu, oxid zinečnatý, oxid manganu nebo jejich směsi. Rovněž použitelné jsou oxidy lanthanidů a aktinidů jako je oxid ceru, oxid thoria, oxid praseodymu, oxid samaria, směsný oxid vzácných zein nebo jejich směsi s již

uvedenými oxidy. Dalšími katalyzátory mohou například být:

oxid vanadu, oxid niobu, oxid železa, oxud chromu, oxid molybdenu, oxid wolframu nebo jejich směsi. Rovněž možné jsou směsi uvedených oxidů mezi sebou. Také jsou použitelné některé sulfidy, selenidy a teluridy jako tellurid zinku, selenid zinku, sulfid molybdenu, sulfid wolframu, sulfidy niklu, zinku a chromu.

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

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

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

Katalyzátory mohou být podle složení katalyzátoru použity jako plně kontaktní nebo nosičové katalyzátory. Tak např. může být oxid titaničitý použit jako pásky oxidu tutaničitého nebo jako oxid titaničitý nanesený na nosič v tenké vrstvě. K nanesení oxidu titaničitého na nosič jako je oxid křemičitý, oxid hlinitý nebo oxid zirkoničitý jsou použitelné všechny postupy popsané v literatuře. Může tak být tenká vrstva oxidu titaničitého nanesena hydrolýzou Ti-organylů jako je Ti-isopropylát nebo Ti-butylát, nebo hydrolýzou $TiCl_4$ nebo jiných anorganických Ti-obsahujících sloučenin. Použitelné jsou také soly, obsahující oxid titaničitý.

Další vhodné sloučeniny jsou zirkonylchlorid, dusičnan

hlinitý a dusičnan ceru.

Vhodné nosiče jsou prášky, pásky nebo tablety jmenovaných oxidů samotných nebo jiných stabilních oxidů jako je oxid křemičitý. Použité nosiče mohou pro zlepšení látkového transportu být uspořádány jako makroporézní.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se cyklizuje nitril kyseliny 6-aminokapronové v kapalné fázi s vodou za zvýšené teploty bez katalyzátoru, přitom se vodný roztok nitrilu kyseliny 6-aminokapronové zahřívá v kapalné fázi bez přídavku katalyzátoru v reaktoru za získání směsi I, sestávající v podstatě z vody, kaprolaktamu a vysokovroucí frakce ("vysokovroucí látky"). V této výhodné formě provedení se výhodně voda používá v přebytku, zvláště výhodně se používá na mol nitrilu kyseliny 6-aminokapronové 10 až 150, zejména 20 až 100 mol vody za získání vodného roztoku nitrilu kyseliny 6-aminokapronové. V jedné z dalších výhodných forem provedení se obvykle používá 5 až 25 mol vody na mol nitrilu kyseliny -aminokapronové a roztok může být obecně dále ředěn přídavkem organického rozpouštědla na 5 až 25 % hmotn. nitrilu kyseliny 6-aminokapronové.

Jako vhodná rozpouštědla je možno uvést:

C_1-C_4-alkanoly jako je methanol, ethanol, n-, i-propanol, butanol, glykoly jako ethylenglykol, diethylenglykol, triethylenglykol, tetraethylenglykol, ethery jako methyl-terc.butylether, diethylenglykoldiethylether, C_6-C_{10}-alkany jako n-hexan, n-heptan, n-oktan, n-nonan, n-dekan jakož i cyklohexan, benzen, toluen, xylen, laktamy jako pyrrolidon, kaprolaktam nebo N-C_1-C_4-alkyl-laktam jako N-methylpyrrolidon, N-methylkaprolaktam nebo

N-ethylkaprolaktam.

V další z výhodných forem provedení se může k reakční směsi přidat 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 volí obvykle v rozsahu 0,1 až 50, výhodně 5 až 25 MPa, aby reakční směs výhodně byla přítomna v kapalné fázi.

Doba reakce v podstatě závisí na zvolených parametrech způsobu a u kontinuálně prováděného způsobu obecně leží v rozsahu od 20 do 180, výhodně od 20 do 90 min. Při kratších reakčních časech obvykle klesá konverze, při delších reakčních časech se podle dosavadních pozorování vytvářejí rušivé oligomery.

Cyklizace se výhodně provádí kontinuálně, výhodně v trubkovém reaktoru, v míchaných kotlích nebo v jejich kombinacích.

Cyklizace se může provádět také diskontinuálně. Reakční doba pak obvykle leží 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 50, výhodně 5 až 20 % hmotn. směsi, sestávající v podstatě z 50 až 90, výhodně 65 až 85 % hmotn. kaprolaktamu a 10 až 50, výhodně 15 až 35 % hmotn. vysokovrucí frakce ("vysokovroucí látky").

Ve stupni (b) způsobu podle vynálezu se odstraňují nízko a vysokovroucí podíly ze surového kaprolaktamu získaného ve stupni (a), přičemž se amoniak, popřípadě přítomné rozpouštědlo jak bylo uvedeno dříve, zejména alkoholy, přebytek vody a nezreagovaný nitril kyseliny 6-aminokapronové jakož i popřípadě nízkovroucí vedlejší produkty oddělují destilací, výhodně přes hlavu, od surového kaprolaktamu a pak se surový kaprolaktam oddělí destilací, výhodně přes hlavu, od vysokovroucích látek jako jsou oligomery kyseliny 6-aminokapronové. Podle dosavadních pozorování není pro úspěšné provedení vynálezu podstatné, zda se nízkovroucí látka odstraňují před vysokovroucími nebo opačně nebo současně.

Podle vynálezu se zpracuje ve stupni (b) předčištěný surový kaprolaktam s vodíke, přičemž se surový kaprolaktam použije jako tavenina, výhodně rozpuštěný v rozpouštědle.

Jako rozpouštědla přicházejí výhodně v úvahu ta, která jsou za podmínek hydrogenace a zpracování s iontoměničem inertní. Zvláště přicházejí v úvahu: C_1-C_3-alkanoly jako methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, výhodně ethanol jakož i zejména výhodně voda.

V jedné z výhodných forem provedení se přejímá jako rozpouštědlo to, které bylo užito v cyklizaci 6-aminokapronitrilu, pokud zde byl použit alkohol nbeo voda.

Obvykle se používá při hydrogenaci 50 až 95, výhodně 70 až 95% hmotn. roztok surového kaprolaktamu, vztaženo na roztok. Při přejímání rozpouštědla z cyklizačního kroku může být pro dosažení požadované koncentrace popřípadě potřebné rozpouštědlo přidat nebo oddestilovat.

Zpracování s vodíkem se provádí podle vynálezu při teplotě v rozsahu 50 až 150, výhodně 60 až 95, zvláště výhodně 70 až 90 °C v kapalné fázi. Tlak se volí v závislosti na teplotě tak, aby byla udržena kapalná fáze. Podle vynálezu leží tlak přitom v rozsahu 1,5 až 250, výhodně 5 až 100, zvláště výhodně 5 až 20 bar.

Obecně se používá vodík v množstvích v rozsahu od 0,0001 až 5,0, výhodně od 0,001 až 0,7, zvláště výhodně od 0,03 do 0,3 mol na mol kaprolaktamu.

Doba prodlení činí obvykle 10 až 300, výhodně 15 až 200 min.

Zatížení katalyzátoru se obvykle volí v rozsahu 0,1 až 15, výhodně 1,5 až 10 kg kaprolaktamu na litr katalyzátoru a hodinu.

Hydrogenace se může provádět jak v suspenzi tak také v pevném loži, přičemž v posledním případě se roztok kaprolaktamu společně s vodíkem vede zdola nahoru nebo shora dolů přes pevně v trubkovité zoně uspořádaný katalyzátor.

Jako hydrogenační katalyzátory se mohou podle dosavadních zjištění výhodně použít ty, které jsou připravitelné na bázi kovů zvolených ze skupiny, zahrnující železo, nikl, kobalt, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platinu, zejména výhodně kobalt, nikl a palladium, zcela zvláště výhodně palladium, jako plné katalyzátory nebo nosičové katalyzátory, výhodně ve formě nosičových katalyzátorů.

V jedné z výhodných forem provedení se používají palladiové katalyzátory na nosiči, které vykazují obsah

palladia v rozsahu 0,01 až 10, výhodně 0,05 až 5, zvláště výhodně 0,1 až 2 % hmotn., vztaženo na katalyzátor. Jako nosičový materiál se výhodně používá aktivní uhlí, oxid hlinitý, oxid zinečnatý, oxid křemičitý, oxid titaničitý, oxid lanthanu nebo oxid zirkoničitý nebo jejich směsi.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se používají niklové nosičové katalyzátory, které vykazují obsah niklu v rozsahu 1 až 80, výhodně 5 až 50 % hmotn. vztaženo na katalyzátor. Dále může niklový nosičový katalyzátor obsahovat aktivující přísady na bázi prvků zirkonu, manganu, mědi nebo chromu, přičemž tyto přísady jsou přítomny v rozsahu od 0,1 do 20, výhodně od 1 do 5 % hmotn. vztaženo na použité množství niklu, obecně v oxidované formě.

Jako nosičové materiály se výhodně používají oxid hlinitý, silikagel, hlínky, aktivní uhlí, silikáty hořečnaté, fosforečnan hlinitý nebo fosforečnan boritý a oxid hlinitý.

Údaje o výrobě takových srážených nebo sycených katalyzátorů se nacházejí například v Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, díl A5, str. 348-350, páté zcela revidované vydání.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se používají nosičové katalyzátory, u kterých jsou katalyticky účinné kovy obohaceny na povrchu. Takové katalyzátory se obvykle získají o sobě známými metodami, kdy se předem tvarovaný nosič z uvedených látek ve formě pelet, kuliček nebo pásků, zpracuje s vodným roztokem kovové sole, například dusičnanem, pak se suší, kalcinuje a potom se aktivuje vodíkem.

V jedné z výhodných forem provedení se pevně uspořádají

palladiové nebo niklové nosičové katalyzátory v trubkovité zoně, například s poměrem délky k průměru v rozsahu 10:1 až 50:1, například jako násyp a roztok (surového) kaprolaktamu a vodíku se vede jímkovým nebo zkráděným způsobem přes lože pevně uspořádaného katalyzátoru.

Zpracováním s vodíkem se zlepší podle dosavadních zjištění především UV-číslo a manganistanové titrační číslo (MTČ) surového kaprolaktamu.

Po ochlazení a uvolnění plynu se získá směs A, která se v podstatě sestává z kaprolaktamu a rozpouštědla, pokud toto bylo použito. Hydrogenace se provádí v tavenině kaprolaktamu, takže se obvykle hydrogenační výstup před zpracováním iontoměničem rozpustí v jednom z rozpouštědel, která byla zde uvdena pro hydrogenaci, výhodně ve vodě.

Podle vynálezu se vede v kroku (d1) směs A v rozpouštědle při teplotě v rozsahu 30 až 80, výhodně 50 až 60 °C, při tlaku v rozsahu 1 až 5, výhodně 1 až 2 bar, přes iontoměnič, který obsahuje kyselé skupiny, za získání smsi B1 jako výstupu.

Jako iontoměniče se používají výhodně silně kyselé, tj. sulfonové skupiny obsahující iontoměniče v H-formě. Vhodné iontoměniče jsou například Amberlite^{R}, Dowex^{R} nebo Lewatit^{R} (viz např. Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, díl A14, páté zcela revidované vydání, str. 451).

Zatížení iontoměniče se volí obvykle v rozsahu 1 až 15, výhodně 1 až 10 kg surového kaprolaktamu/l iontoměniče a hodinu.

Zpracováním s kationtoměničem se zlepší podle dosavadních

zjištění UV-číslo několikrát.

Regenerace vyčerpaného iontoměniče je obvykle možná promytím vodnými anorganickými kyselinami jako je kyselina sírová nebo kyselina fosforečná, přičemž na iontoměniči navázané bázické sloučeniny mohou být vymyty jako vodné roztoky odpovídajících solí.

Podle vynálezu se může zpracování iontoměniče provádět destilací za přítomnosti kyseliny sírové (krok (d2)), přičemž se ppřípadě přítomné rozpouštědlo odstraní před přídavkem kyseliny sírové.

V jedné z výhodných forem provedení se odstraní přítomné rozpouštědlo v destilační koloně se dvěma až čtyřmi, zvláště výhodně dvěma až třemi teoretickými patry při teplotě těžké fáze maximálně 145 °C. Tlak se volí v závislosti na zvolené teplotě. Obvykle se volí tlak v rozsahu 35 až 65 mbar, zejména 40 až 60 mbar (měřeno na destilační hlavě), jestliže teplota těžké fáze činí 145 °C.

Takto získaný popř. již rozpouštědla prostý surový kaprolaktam se podle vynálezu smísí s kyselinou sírovou, obecně s 0,1 až 0,5, výhodně 0,2 až 0,3 % hmotn. kyseliny sírové (počítáno jako 100% hmotn. kyselina sírová), vztaženo na množství kaprolaktamu.

Potom se destiluje za získání směsi B2 a výhodně se vede destilační zbytek, obsahující kyselinu sírovou do zařízení pro štěpení kyseliny sírové. V jedné z výhodných forem provedení se destiluje v destilační koloně se dvanácti až 18, výhodně 14 až 16 teoretickými patry při hlavovém tlaku v rozsahu od tří do šesti, výhodně od tří do čtyř mbar a teplotě těžké fáze

maximálně 145 °C.

Směs B1 popř. B2 získaná při zpracování v kyselém prostředí, získaná buď při zpracování s iontoměničem nebo s kyselinou sírovou, se destiluje podle vynálezu (krok e) za přítomnosti báze. Jako báze se obvykle používají sloučeniny alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin jako hydroxidy nebo ve vodě rozpustné uhličitany, jako hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid hořečnatý, hydroxid vápenatý, uhličitan sodný nebo jejich směsi, zvláště výhodně hydroxid sodný ve formě natronu.

Množství přidávané báze se volí obvykle v rozsahu 0,05 až 0,9, výhodně 0,1 až 0,8 mol.%, vztaženo na kaprolaktam. V jedné z výhodných forem provedeneí se použije 0,05 až 0,25, výhodně 0,1 až 0,15 % hmotn. hydroxidu sodného (počítáno jako 100% hmotn.).

Destilace se může provádět o sobě známým způsobem, přičemž se oddělí rozpouštědlo, nízko a vysokovroucí látky od kaprolaktamu.

V jedné z výhodných forem provedení se oddestiluje nejprve rozpouštědlo, zejména voda přes hlavu ze směsi B1 nebo B2 smísené s bází, obvykle v destilační koloně, přičemž se teplota těžké fáze volí maximálně 160 °C a tlak se nastaví odpovídajícím způsobem. Výhodně se pracuje při tlaku v rozsahu 35 až 65, výhodně 40 až 60 mbar (měřeno na destilační hlavě). Těžký produkt se výhodně vede do druhé destilační kolony.

Těžký produkt z první destilační kolony se obecně destiluje v další destilační koloně obvykle při tlaku v rozsahu 4 až 6, výhodně 4 mbar (měřeno na hlavě kolony) a

teplotě těžké fáze maximálně 145 °C. V tomto destilačním stupni se obvykle odstraní nízkovroucí podíly. Těžký produkt se výhodně vede do třetí destilační kolony.

Těžký produkt druhé destilační koony se obvykle vede do další destilační kolony, přičemž se obvykle pracuje při tlaku v rozsahu 4 až 6, výhodně 4 mbar a při teplotě těžké fáze maximálně 145 °C. Hlavový produkt sestává podle dosavadních zjištění z podle požadavků čistého kaprolaktamu.

V jedné z dalších výhodných forem provedení se může těžký produkt zavádět do třetí kolony odpařováku s padajícím filmem, přičemž se může oddělit další kaprolaktam, který se výhodně zavádí do první destilační kolony.

Dále je výhodná varianta, ve které se jako báze použije hydroxid sodný. Přitom se sodík obsahující těžký produkt zavádí do třetí kolony popř. odpařováku s padajícím filmem za získání sody a páry do spalovacího zařízení.

Je také možné dělící operace druhé a třetí kolony shrnout do jedné, takže se použije jen jedna destilační kolona. Obvykle se přitom oddělují nízkovroucí látky přes hlavu, vysokovroucí látky přes spodek a kaprolaktam postranním odtahem. Výhodně se vede dílčí proud nízkovroucích podílů ("nízkovroucí látky") po kroku (c) (zpracování s vodíkem) zpět.

Podle dosavadních zjištění se destilačním zpracováním za přítomnosti báze dále sníží UV-charakteristické číslo.

Díky čistícím krokům hydrogenace, zpracování v kyselém prostředí a destilace za přítomnosti báze, se podařilo

způsobem podle vynálezu vyrobit čistý kaprolaktam, který podle charakteristických čísel manganistanového absorpčního čísla (PAZ), manganistanového titračního čísla (PTZ), volných bází, těkavých bází (FB) a UV-charakteristického čísla (UV) zcela vyhovuje specifikačním hodnotám pro čistý kaprolaktam, který byl získán Beckmannovým přesmykem. Obsah chromatograficky postihnutelných nečistot leží v rozsahu 100 až 150 ppm (vztaženo na kaprolaktam). Protože mnohé nečistoty v rozsahu 10 ppm a méně již znemožňují stanovení charakteristických čísel a struktura mnoha nečistot v rozsahu 10 ppm a méně a jejich chemický chování ve stupních čištění nejsou známy, nebylo možno předpokládat úspěch způsobu podle vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad

Postupné čištění bylo prováděno se surovým kaprolaktamem, který byl získán cyklizací 10% ethanolického roztoku 6-aminokapronitrilu(ACN) za přítomnosti dvou mol vody na mol ACN:

Do zahřívaného trubkového reaktoru oobsahu 25 ml (průměr 6 mm; délka 800 mm), který byl naplněn oxidem titaničitým (anatas) ve formě 1,5mm pásků, se zavádí při 100 bar roztok nitrilu kyseliny 6-aminokapronové (ACN) ve vodě a ethanolu (10 % hmotn. ACN, 6,4 % hmotn. vody, zbytek: ethanol), přičemž reakční teplota činí 240 °C a doba prodlení 30 min. Reaktor opouštějící proud produktu se analyzuje plynovou chromatografií a vysokotlakovou kapalinovou chromatografií (HPLC): konverze:100 %, výtěžek: 88 %.

Reakční výstup se frakční destilací zbaví vysoko a

nízkovroucích složek. Takto získaný surový kaprolaktam vykazuje podle chromatografické analýzy čistotu 99,5 %.

1000 g surového kaprolaktamu se rozpustí ve 250 g vody. Vodný roztok se v autoklávu smísí se 3,5 g 5% hmotn. palladia na aktivním uhlí jako nosiči a za míchání se hydrogenuje čtyři hodiny při 80 °C/5 bar.

Po ochlazení a uvolnění autoklávu se katalyzátor odfiltruje. Filtrát se vede při 50 °C a normálním tlaku zkrápěcím způsobem během 0,6 hodiny přes 1 l silně kyselého iontoměniče (Amberlite^{R} IR 120, H-forma).

Výstup z iontoměniče se smísí se 4 g 25% hydroxidu sodného. V destilační koloně se 2 teoretickými patry se oddestiluje voda při hlavovém tlaku 50 mbar a teplotě těžké fáze 135 °C.

Z těžkého produktu první kolony se ve druhé koloně s 15 teoretickými patry oddestilují nízkovroucí látky při hlavovém tlaku 3,5 mbar a teplotě těžké fáze 140 °C.

Těžký produkt druhé kolony se destiluje ve třetí koloně s 15 teoretickými patry. Při hlavovém tlaku 4 mbar a teplotě těžké fáze 145 °C se přes hlavu oddestiluje celkem 990 g kaprolaktamu (99 % vztaženo na použitý surový kaprolaktam).

Takto získaný čistý kaprolaktam obsahuje podle plynověchromatografické analýzy celkem jen 140 ppm nečistot, sloučeniny, které by mohly negativně ovlivňovat polymeraci kaprolaktamu na Nylon 6, nebyly nalezeny. Charakteristická čísla čistého laktamu byla:

PAZ:	1,5
PTZ:	1,2
volné báze:	< 0,05 mekv./kg
těkavé báze:	< 0,5 mekv./kg
UV:	2,5.

Tímto splňuje kaprolaktam vyrobený ze 6-aminokapronitrilu požadované specifikační hodnoty pro "Beckmann-kaprolaktam".

V tabulce 1 je demonstrováno zlepšení UV-charakteristického čísla a manganistanového titračního čísla (PTZ) jednotlivými čistícími kroky.

Tabulka 1

Vzorek	UV-charakteristické číslo	manganistanové titrační číslo (PTZ)
výstup cyklizace	110	400
výstup hydrogenace	40	390
výstup z iontové výměny	15	neměřeno
čistý laktam po NaOH-destilaci	2,5	1,2

Manganistanové titrační číslo (PTZ)

Odolnost kaprolaktamu proti manganistanu draselnému se stanoví titračně. Manganistanové titrační číslo (PTZ) odpovídá spotřebě 0,1N roztoku manganistanu draselného v ml, počítáno na 1 kg kaprolaktamu, která byla nalezena při titraci roztoku

kyseliny sírové.

Manganistanové absorpční číslo (PAZ)

Odolnost kaprolaktamu proti manganistanu draselnému se stanoví fotometricky (viz také ISO-Norma 8660). K tomu se přidají stejná množství 0,01N roztoku manganistanu draselného ke 3% (m/m) vodnému roztoku kaprolaktamu a ke slepému vzorku (dest.voda). Po 10 minutách se porovná extinkce E při 420 nm jak kaprolaktamového vzorku tak také slepého vzorku. Absorpční manganistanové číslo se spočte ze změřené extinkce $(E-E_0)_{420} \cdot \frac{100}{3}$.

Těkavé báze (FB)

(stanovení v aparatuře podle Parnase; viz také ISO-norma 661 "Caprolactam for industrial use - Determination of volatile bases content").

Při destilaci v alkalickém prostředí se uvolní těkavé báze ze vzorku (Kjeldahlova aparatura), zavedou do 0,01N kyseliny chlorovodíkové a stanoví se titrací s 0,01N hydroxidem sodným, navážka činí 20 ± 0,1 g kaprolaktamu.

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

A = spotřeba 0,01N hydroxidu sodného
B = spotřeba 0,01N hydroxidu sodného pro slepé stanovení

05.12.97

UV-charakteristické číslo (UV)

Byly stanoveny příslušné extinkce 50% (m/m) vodného roztoku kaprolaktamu pro 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350 a 360 nm v 10-cm kyvetě. Součet extinkčních hodnot se násobí 2 a poskytne UV-charakteristické číslo vztaženo na 100 % kaprolaktamu.

Volné báze

Pro stanovení volných bází se 150 ml destilované a dusíkem CO_2 zbavené vody nastaví přesně 0,01N hydroxidem sodným na pH 7 a přidá se 50+/-0,1 g kaprolaktamu. Potom se při 25 °C titruje 0,01N kyselinou chlorovodíkovou na pH 7,0. Podíl volných bází se vypočte podle následujícího vzorce, přičemž A (ml) znamená spotřebu 0,01N kyseliny chlorovodíkové:

volné báze: 0,01 * A * 1000/50 = 0,2 * A mekv./kg