(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11) **202 870**

Int.Cl.³ 3(51) **C 07 D201/16**

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 07 D/ 2336 627 (22) 29.09.81 (44) 05.10.83

(71) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT", LEUNA, DD
(72) WINZER, WERNER;SEIDLER, JOACHIM,DIPL.-CHEM.;REEKE, GERALD,DIPL.-CHEM.;DREIER, BERND;DD; BUEHNEMANN, HELMUTH;SCHUMACHER, SIEGFRIED,DR. DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT" FOIP 4220 LEUNA 3

(54) DESTILLATIVE REINIGUNG VON EPSILON-CAPROLACTAM

(57) Die destillative Reinigung von Epsilon-Caprolactam hat das Ziel, die in Gegenwart von alkalisch reagierenden Stoffen auftretenden Polymeransätze auszuschließen, ohne daß dabei der Raffinationseffekt beeinträchtigt wird. Die Aufgabe, eine alkalisch reagierende Verbindung zu finden, die keinerlei katalytische Wirkung bezüglich der Polymerbildung besitzt und auch keine prozeßfremde Substanz mit negativen Nebenwirkungen darstellt, wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Einsatzprodukt in die Destillation Alkalisalze der Epsilon-Aminocapronsäure als Raffinationsmittel zugesetzt werden.

9 Seiten

233662 7

Titel der Erfindung

Destillative Reinigung von Epsilon-Caprolactam

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung wird angewendet zur kontinuierlichen Reinigung von rohem Epsilon-Caprolactam durch Destillation unter vermindertem Druck in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Reinigung des Caprolactams mit dem Ziel der Erreichung einer Qualität, die den Anforderungen der Polyamidherstellung entspricht, sind zahlreiche Verfahren bekannt. Neben der Reinigung durch Extraktion, Kristallisation, Begasung, Adsorption, Oxidation, Hydrierung oder Ionenaustausch ist am weitesten verbreitet die Destillation unter vermindertem Druck, meist in Verbindung mit einem oder mehreren der

vorangehend aufgeführten Verfahren. Dabei ist es außerdem bekannt, die destillative Reinigung von Roh-Caprolactam vorteilhafterweise in Gegenwart bestimmter Zusätze zu vollziehen, von denen alkalisch reagierende Stoffe die gebräuchlichsten sind. Die qualitätsverbessernde Wirkung dieser Substanzen ist dadurch zu erklären, daß im Roh-Caprolactam enthaltene Verunreinigungen durch die Einwirkung der alkalisch reagierenden Stoffe unter den Destillationsbedingungen verharzen, als Salze gebunden bzw. in leichtflüchtige Bestandteile gespalten werden und damit nicht als störende Komponenten in das Caprolactamdestillat gelangen. In den DR-PS 739 953 und 745 224 wird vorgeschlagen, dem mit bzw. ohne extraktiver Vorreinigung erhaltenen Roh-Caprolactam 2 % NaOH in Form einer 50%igen wäßrigen Lösung vor der Destillation zuzusetzen.

Gemäß der US-PS 3 156 683 wird wasserfreies Roh-Caprolactam mit einem Gehalt von 0,1 bis 1,0 % NaOH unter vermindertem Druck begast und nachfolgend destilliert.

Entsprechend den DE-PS 2 163 258 und 2 163 259 werden kombinierte Verfahren zur Reinigung durch Kristallextraktion und anschließende oder vorgeschaltete Destillation unter Zusatz von 0,05 bis 0,5 % NaOH vorgeschlagen.

Nach der DE-PS 1 670 861 wird das in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöste Caprolactam mit alkalisiertem, 0,1 bis 1,6 % NaOH enthaltendem Wasser reextrahiert, die erhaltene wäßrige Lösung eingedampft und das NaOH-haltige Roh-Caprolactam unter Abnahme von 10 % Vorlauf und 10 % Nachlauf destilliert.

In der DE-PS 3 007 338 wird ein Verfahren zur dreistufigen destillativen Reinigung von Roh-Caprolactam in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxid vorgeschlagen, wobei für die vorzugsweise Verwendung von Natriumhydroxid in Form einer wäßrigen Lösung ein Mengenbereich von 0,05 bis 5 % NaOH angegeben ist.

BNSDOCID: <DD 2028708 1 >

Den Stand der Technik der kontinuierlichen destillativen Reinigung von Caprolactam repräsentieren Dünnschichtverdampferanlagen, in denen das Roh-Caprolactam unter Zusatz von 0,05 bis 0,1 % NaOH restentwässert und anschließend in mehreren Stufen destilliert wird. Trotz der Anwendung von Dünnschichtverdampfern und damit niedriger Temperaturen und kurzer Verweilzeiten entstehen bei den bekannten Verfahren zur destillativen Reinigung in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe Polymeransätze durch Caprolactampolymere, insbesondere in den Verdampfern. Diese Polymeransätze, die zum Teil folienartig auftreten, führen zur Versetzung der Rohrleitungen und der Verdampfer und erzwingen nicht selten die Abstellung und vorwiegend manuelle Reinigung der gesamten Destillationsanlage. Zur Vorbeugung von Betriebsstörungen ist es üblich, die Destillationsanlagen periodisch durch Ausspülen von den Polymeransätzen zu reinigen. Dazu ist jedoch eine, wenn auch kurzzeitige Unterbrechung des Betriebsablaufs notwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bei der kontinuierlichen destillativen Reinigung von Roh-Caprolactam in Gegenwart von alkalisch reagierenden Stoffen auftretenden Polymeransätze auszuschließen, ohne daß dabei der Raffinationseffekt beeinträchtigt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand daher die Aufgabe, eine alkalisch reagierende Verbindung zu finden, die bei gleichem Raffinationseffekt wie das Alkalihydroxid keinerlei katalytische Wirkung bezüglich der Polymerbildung besitzt und auch keine prozeßfremde Substanz mit anderen negativen Nebenwirkungen darstellt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Einsatzprodukt in die Destillation Alkalisalze der Epsilon-Aminocapronsäure als Raffinationsmittel zugesetzt werden. Vorteilhafterweise werden von dem Alkalisalz der Epsilon-

BNSDOCID: <DD 202870B I >

Aminocapronsäure bezogen auf das Einsatzprodukt in die Destillation 0,05 bis 1,0 % in Form einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration an Alkalisalz von 35 bis 55 % zugesetzt. Zweckmäßigerweise wird die wäßrige Lösung des Alkalisalzes der Epsilon-Aminocapronsäure für den Verwendungszweck aus 5 bis 15 % Wasser enthaltendem rohen Epsilon-Caprolactam und 15 bis 20%iger wäßriger Alkalihydroxidlösung hergestellt.

Die Untersuchung des Mechanismus der Polymerbildung bei der destillativen Reinigung von Caprolactam in Gegenwart von Alkalihydroxiden hat ergeben, daß unter den Bedingungen der Destillation unerwartet die Alkaliverbindung des Caprolactams entsteht, die den Polymerisationsvorgang initiiert. Es hat sich weiterhin gezeigt, daß die Bildung dieser Verbindung nicht auszuschließen ist und immer dann stattfindet, wenn unter Destillationsbedingungen Alkalihydroxid zu wäßrigen Caprolactamlösungen oder zu wasserhaltigem Roh-Caprolactam zugesetzt wird. Dabei hängt die Höhe der gebildeten Mengenanteile dieses Initiators der anionischen Schnellpolymerisation des Caprolactams von den Bedingungen ab, denen das wasser- und alkalihydroxidhaltige Caprolactam unterworfen wird. Die Bildung dieser Verbindung kann nur dann verhindert werden, wenn das als Raffinationsmittel verwendete Alkali vor dem Zusatz zum wasserhaltigen Caprolactam in geeigneter Weise chemisch gebunden wird.

Bei der Anwendung des Verfahrens hat es sich gezeigt, daß der Zusatz von Alkalisalzen der Epsilon-Aminocapronsäure zum Einsatzprodukt in die Destillation nicht zur Bildung der Alkaliverbindung des Caprolactams führt, so daß auf diese Weise die Entstehung von Polymeransätzen in den Destillationsanlagen und dadurch bedingte Betriebsstörungen und Produktionsausfälle verhindert werden.

Anhand der innerhalb des Fehlerbereichs der angewendeten Analysenmethoden übereinstimmenden Kennziffern von destilliertem Caprolactam konnte außerdem nachgewiesen werden, daß der Reinigungseffekt der zugesetzten Alkalisalze der Epsilon-

Aminocapronsäure gegenüber äquivalenten Mengen Alkalihydroxid gleich hoch ist.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß nach Zumischung der wäßrigen Lösung von Alkalisalz der Epsilon-Aminocapronsäure zum Roh-Caprolactam das System homogen bleibt, während es im Falle des Zusatzes von wäßriger Alkalihydroxid-Lösung stark zur Entmischung neigt. Damit entfällt die Notwendigkeit, die Zumischung des Alkalisalzes der Epsilon-Aminocapronsäure im technologischen Prozeßablauf unmittelbar vor der Stelle der Einspeisung des Roh-Caprolactams in die Destillationsanlage vorzunehmen. Bei mehreren parallel betriebenen Destillationsanlagen kann daher unter Minimierung des regelungstechnischen Aufwandes die Zumischung an vorgelagerter zentraler Stelle erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Zu 1000 Gewichtsteilen rohen, 10 % Wasser enthaltenden Epsilon-Caprolactams mit den Kennziffern Permanganatextinktionszahl = 48,7 , Gehalt an flüchtigen Basen = 0,33 mVal/kg und Extinktion bei 290 nm = 0,21 (TGL 7430) wurden 10,2 Gewichtsteile einer Lösung bestehend aus 58,9 Masse-% Wasser, 37,4 Masse-% Natriumsalz der Epsilon-Aminocapronsäure und 3,7 Masse-% Caprolactam zugesetzt. Diese Lösung wurde hergestellt, indem 320 Gewichtsteile rohes Epsilon-Caprolactam mit einem Wassergehalt von 10,0 % und 60 Gewichtsteile 15%ige wäßrige Natriumhydroxid-Lösung bei einer Temperatur von 80 °C über einen Zeitraum von 10 Stunden intensiv vermischt wurden, wobei die dem Natriumhydroxid äquivalente Menge Caprolactam zu Epsilon-Aminocapronsäure verseift und letztere als Natriumsalz gebunden wurde. Der in dem Verseifungsansatz enthaltene Caprolactamüberschuß gewährleistete dabei eine quantitative Umsetzung des Natriumhydroxids.
Das mit dem Lösungszusatz versehene Roh-Caprolactam wurde zunächst unter einem Druck im Bereich von 4,6 bis 6,7 kPa entwässert und nachfolgend unter einem Druck im Bereich von

266 bis 655 Pa unter Abnahme von 5 % Vorlauf und Belassung von 10 % Rückstand destilliert.
Zur Untersuchung des Destillationsrückstandes hinsichtlich gebildeter Oligomerer bzw. Polymerer des Caprolactams wurde der Gehalt an in Trichlorethen unlöslichen Komponenten bestimmt. Der dabei gefundene Wert war identisch mit der Menge an zugesetztem Natriumsalz der Epsilon-Aminocapronsäure. Die durch acidimetrische Titration ermittelte Alkalität einer Teilmenge des in Wasser gelösten Rückstandes entsprach der Natriumhydroxid-Menge, die durch die Hydrolyse des Natriumsalzes der Epsilon-Aminocapronsäure im wäßrigen Medium freigesetzt wird. Demnach waren in dem Destillationsrückstand weder Natriumhydroxid oder Natrium-epsilon-Caprolactam als Polymerisationsinitiator noch Oligomere bzw. Polymere des Caprolactams nachweisbar.
Das als Hauptfraktion erhaltene Caprolactamdestillat wies folgende Kennziffern auf:

Permanganatextinktionszahl:	94, 3
Gehalt an flüchtigen Basen:	0,14 mVal/kg
Extinktion bei 290 nm:	0,025

Vergleichsbeispiel

In einem Parallelansatz zum obigen Ausführungsbeispiel wurden 1000 Gewichtsteile des gleichen Einsatzproduktes in die Destillation mit einem der Menge des Natriumsalzes der Epsilon-Aminocapronsäure laut Ausführungsbeispiel äquivalenten Zusatz von 0,1 % Natriumhydroxid in Form einer 10%igen wäßrigen Lösung unter den gleichen Bedingungen destilliert und die entsprechenden analytischen Untersuchungen durchgeführt. Daraus folgt, daß der überwiegende Teil des zugesetzten Natriumhydroxids unter den Versuchsbedingungen in Form des Natriumsalzes der der Epsilon-Aminocapronsäure gebunden wurde, wovon der Destillationsrückstand 3,52 % enthielt. Daneben wurden in diesem Produkt jedoch auch 0,19 % in freier oder in Form von Natrium-epsilon-Caprolactam vorliegendes Natriumhydroxid und 0,15 % Oligomere bzw. Polymere des

Caprolactams nachgewiesen.
Das als Hauptfraktion erhaltene Caprolactamdestillat wies folgende Kennziffern auf:

Permanganatextinktionszahl:	94,8
Gehalt an flüchtigen Basen:	0,14 mVal/kg
Extinktion bei 290 nm:	0,026

Wie die Beispiele zeigen, verläuft die Destillation von Roh-Caprolactam in Gegenwart des Natriumsalzes der Epsilon-Aminocapronsäure ohne das Auftreten von Polymerisationserscheinungen. Das Vorliegen von Oligomeren bzw. Polymeren des Caprolactams im Destillationsrückstand bei Verwendung von Natriumhydroxid als Raffinationsmittel wird mit der Bildung von Anteilen Natrium-epsilon-Caprolactam als Polymerisationsinitiator erklärt. Anhand der innerhalb des Fehlerbereichs der angewendeten Analysenmethoden übereinstimmenden Kennziffern der Caprolactamdestillate wird deutlich, daß der Raffinationseffekt durch den Einsatz des Natriumsalzes der Epsilon-Aminocapronsäure anstelle von Natriumhydroxid nicht beeinträchtigt wird.

BNSDOCID: DD 233662B

Erfindungsanspruch

1. Destillative Reinigung von Epsilon-Caprolactam unter vermindertem Druck in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe, dadurch gekennzeichnet, daß dem Einsatzprodukt in die Destillation Alkalisalze der Epsilon-Aminocapronsäure als Raffinationsmittel zugesetzt werden.

2. Destillative Reinigung von Epsilon-Caprolactam nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß von dem Alkalisalz der Epsilon-Aminocapronsäure bezogen auf das Einsatzprodukt in die Destillation 0,05 bis 1,0 % in Form einer wäßrigen Lösung mit einer Konzentration an Alkalisalz von 35 bis 55 % zugesetzt werden.

3. Destillative Reinigung von Epsilon-Caprolactam nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung des Alkalisalzes der Epsilon-Aminocapronsäure für den Verwendungszweck aus 5 bis 15 % Wasser enthaltendem rohen Epsilon-Caprolactam und 15 bis 20 %iger wäßriger Alkalihydroxidlösung hergestellt wird.

ANSDOCID: DD 233662B