

Изобретение относится к способу очистки капролактама, который включает дистилляцию щелочно-го капролактамового продукта при пониженном давлении.

Производство капролактама обычно включает получение капролактамового продукта, например перегруппировкой Бекмана, после чего следует очистка капролактамового продукта, чтобы получить способный полимеризоваться капролактамовый продукт. Очистка может включать дистилляцию капролактамового продукта при пониженном давлении в присутствии основания, например, гидроксида щелочного металла или аминокaproата щелочного металла. В предшествующем уровне техники указываются большие диапазоны количества добавляемого основания. DD-A-202870 описывает способ, в котором капролактамовый продукт очищают дистилляцией при пониженном давлении после добавления от 0,05 до 1,0% соли щелочного металла капроновой кислоты к капролактамовому продукту, который необходимо очистить. US-A-3839324 описывает способ, в котором капролактама подвергают щелочной дистилляции под вакуумом, где гидроксид натрия присутствует в количестве 0,05-0,5 мас.%. US-A-5496941 описывает способ, в котором капролактама подвергают дистилляции в присутствии основания, причем количество добавляемого основания, как правило, составляет от 0,05 до 0,9 мол.% в расчете на капролактама. US-A-4457807 описывает способ, в котором неочищенный капролактама, содержащий 0,2 мг твердого NaOH на грамм капролактама (5 ммоль NaOH на кг капролактама), подают в ректификационную колонну, где осуществляют ректификацию при пониженном давлении.

Было обнаружено, что на качество очищенного капролактама, например, выражаемое числом PAN, оказывает влияние щелочность капролактамового продукта, который необходимо подвергнуть дистилляции. В частности, было обнаружено, что число PAN уменьшается, когда щелочность щелочного капролактамового продукта снижают ниже 5 мэкв. на кг капролактама. Наличие нежелательной флуктуации качества, например, в результате окисления капролактама в течение дистилляции, как обнаружено, снижается, когда щелочность увеличивают выше 0 мэкв. на кг капролактама.

Соответственно, в изобретении предлагается способ очистки капролактама, включающий дистилляцию щелочного капролактамового продукта при пониженном давлении, причем указанный щелочной капролактамовый продукт содержит (i) капролактама, (ii) примеси и (iii) одно или несколько оснований, выбранных из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла и аминокaproата щелочного металла, отличающийся тем, что щелочность щелочного капролактамового продукта составляет менее 5 мэкв. (5 миллиэквивалентов) на кг капролактама.

Используемый здесь термин щелочность относится к щелочности при температуре 25°C, определенной титрованием (после разбавления щелочного капролактамового продукта водой с pH=5,7, чтобы получить раствор, содержащий 15 мас.%, капролактама) 0,01н. раствором HCl до pH 5,7 в соответствии с чем

$$\text{ЩЕЛОЧНОСТЬ} = \frac{v \cdot t}{a \cdot 0,15} * 1000$$

где

v = мл добавленного раствора HCl;  
t = молярность раствора HCl (=0,01);  
a = масса образца (г).

Способ по изобретению дает очищенный капролактама, имеющий высокое качество, в частности низкое число PAN (определенное в соответствии с ISO DIS 8660 - Пластмассы - Определение перманганатного числа капролактама - Спектрометрический метод, редакция первого издания (ISO 8660; 1988)). Кроме того, получают низкое значение для экстинкции (определенное в соответствии с ISO 7059 - капролактама для промышленного использования - определение поглощения при длине волны 290 нм).

Предпочтительно, щелочность щелочного капролактамового продукта составляет менее 4,5 мэкв на кг щелочного капролактамового продукта, более предпочтительно менее 4,0 мэкв на кг, в частности менее 3,0 мэкв. на кг, наиболее предпочтительно менее 2,0 мэкв. на кг. Это дополнительно уменьшает число PAN.

Предпочтительно, щелочность щелочного капролактамового продукта превышает 0,05 мэкв. на кг щелочного капролактамового продукта, более предпочтительно 0,10 мэкв. на кг, в частности 0,15 мэкв. на кг. Увеличение щелочности выше данных значений улучшает стабильность, т.е. чувствительность к наличию нежелательных флуктуации качества.

Используемые здесь значения, указанные для щелочности и концентраций в щелочном капролактамовом продукте, относятся к значениям щелочного капролактамового продукта, который будут подвергать дистилляции, то есть, когда щелочной капролактамовый продукт подают в зону дистилляции, а именно зону, в которой проводят дистилляцию, указанные значения для щелочности и другие концентрации в щелочном капролактамовом продукте относятся к значениям в щелочном капролактамовом продукте, входящем в зону дистилляции.

Щелочной капролактамовый продукт содержит капролактама. Типично, щелочной капролактамовый продукт содержит от 95 до 99,9 мас.%, капролактама, в частности по меньшей мере 97 мас.%, капролак-

тама, более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.% капролактама (относительно массы щелочного капролактамового продукта).

Примеси могут представлять собой любые органические примеси, например низкокипящие органические примеси (имеющие более низкую температуру кипения, чем капролактамы) и/или высококипящие органические примеси (имеющие более высокую температуру кипения, чем капролактамы).

Щелочной капролактамовый продукт может содержать воду. Предпочтительно щелочной капролактамовый продукт содержит менее 5 мас.%, более предпочтительно менее 3 мас.%, в частности менее 2 мас.%, наиболее предпочтительно менее 1 мас.% (относительно массы щелочного капролактамового продукта). Более низкое количество воды имеет преимущество, состоящее в том, что в течение дистилляции легче создать и поддерживать пониженное давление.

Щелочной капролактамовый продукт содержит одно или несколько оснований, выбранных из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла и аминокaproата щелочного металла.

Предпочтительно одно или несколько оснований выбраны из группы, состоящей из гидроксида натрия, аминокaproата натрия, гидроксида калия и аминокaproата калия, более предпочтительно выбраны из группы, состоящей из гидроксида натрия и аминокaproата натрия. Предпочтительно по меньшей мере 75 мол.%, более предпочтительно по меньшей мере, 85 мол.%, в частности по меньшей мере 95 мол.%, наиболее предпочтительно по существу все количество указанного одного или нескольких оснований представляет собой аминокaproат щелочного металла. Увеличение относительного количества аминокaproата щелочного металла дает преимущество, состоящее в том, что в течение дистилляции снижена полимеризация. Образование олигомеров и полимеров является неблагоприятным, поскольку может привести к закупориванию оборудования для дистилляции. Кроме того, теряется капролактамы. Указанные выше проценты даются относительно общего молярного количества указанного одного или нескольких оснований.

Способ по изобретению предпочтительно представляет собой способ очистки капролактамового продукта, причем указанный капролактамовый продукт содержит (i) капролактамы и (ii) примеси, где указанный способ включает добавление одного или нескольких оснований к указанному капролактамовому продукту, чтобы получить щелочной капролактамовый продукт.

Предпочтительно гидроксид щелочного металла добавляют в виде водного раствора гидроксида щелочного металла.

Типично капролактамовый продукт содержит от 15 до 99,9 мас.% капролактама, в частности по меньшей мере 50 мас.% капролактама, более предпочтительно по меньшей мере 75 мас.% капролактама. Типично капролактамовый продукт представляет собой водный капролактамовый продукт, включающий воду. Типично, суммарное количество воды и капролактама в капролактамовом продукте предпочтительно составляет по меньшей мере 95 мас.%, в частности по меньшей мере 97 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.%. Данные проценты даются относительно массы капролактамового продукта. В одном варианте осуществления изобретения капролактамовый продукт имеет кислотность от 0 до 5 экв. на кг капролактама, является нейтральным или имеет щелочность между 0 и 5 экв. на кг капролактама. В данном варианте осуществления изобретения щелочной капролактамовый продукт можно приготовить, добавляя очень незначительные количества указанного одного или нескольких оснований. Это приводит к очищенному капролактаму, имеющему хорошее качество, выраженное числом PAN, и хорошую стабильность. Используемый здесь термин кислотность относится к кислотности при температуре 25°C, определенной титрованием (после разбавления щелочного капролактамового продукта водой с pH=5,7, чтобы получить раствор, содержащий 15 мас.% капролактама) 0,01н. раствором NaOH до pH 5,7, в соответствии с чем

$$\text{кислотность} = \frac{v \cdot t}{a \cdot 0,15} * 1000$$

где

v = мл добавленного раствора NaOH;

t = молярность раствора NaOH (=0,01);

a = масса образца (г).

Предпочтительно капролактамовый продукт является нейтральным или имеет щелочность от 0 до 5 экв. на кг капролактама. В одном варианте осуществления на практике способ включает добавление от 0,05 до 10 ммоль одного или нескольких оснований на кг капролактама, предпочтительно от 0,05 до 5,0 ммоль на кг, более предпочтительно от 0,10 до 4,5 ммоль на кг, в частности от 0,15 до 3,0 ммоль на кг, еще более предпочтительно от 0,20 до 2,0 и наиболее предпочтительно менее 1,0 ммоль на кг капролактама. Предпочтительно количество добавляемого основания уменьшают, когда капролактамовый продукт является менее кислотным/более щелочным. В одном варианте осуществления на практике щелочной капролактамовый продукт непосредственно получают после добавления одного или нескольких оснований, и щелочной капролактамовый продукт можно подвергнуть дистилляции без дополнительных

стадий перед указанной дистилляцией. В другом варианте осуществления на практике щелочной продукт, полученный после добавления, подвергают одной или нескольким стадиям очистки, например стадии, в которой воду отделяют от щелочного продукта, чтобы получить щелочной капролактамовый продукт, который будут подвергать дистилляции.

В предпочтительном варианте осуществления на практике способ включает добавление гидроксида щелочного металла к капролактамовому продукту, что приводит к получению щелочного продукта, и реагирование, по меньшей мере, части указанного гидроксида щелочного металла в щелочном продукте с образованием аминокaproата щелочного металла перед дистилляцией. Данный вариант имеет преимущество, состоящее в том, что аминокaproат щелочного металла можно получить без необходимости отдельного оборудования для получения указанного аминокaproата щелочного металла. В данном варианте осуществления на практике гидроксид щелочного металла предпочтительно добавляют к капролактамовому продукту, включающему по меньшей мере 3 мас.%, воды, более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.% воды (относительно общей массы капролактамового продукта). Гидроксид щелочного металла можно предпочтительно переводить с получением аминокaproата щелочного металла в течение стадии отделения воды.

Способ по изобретению может представлять собой периодический способ или непрерывный способ. Предпочтительно способ является непрерывным способом.

Капролактамовый продукт, к которому можно добавлять одно или несколько оснований, можно получить различными методами, например перегруппировкой Бекмана. Перегруппировку Бекмана циклогексаноноксида можно осуществить в присутствии серной кислоты или олеума, приводя к получению смеси для перегруппировки Бекмана. К смеси для перегруппировки Бекмана можно добавить основание, предпочтительно аммиак, приводя к нейтрализованной смеси для перегруппировки Бекмана. В одном варианте осуществления изобретения получение капролактамового продукта включает (а) удаление из нейтрализованной смеси для перегруппировки Бекмана экстракцией органическим растворителем органического продукта, содержащего органический растворитель и капролактамы, (b) удаление из указанного органического продукта экстракцией водой или выпариванием органического растворителя в присутствии воды водного капролактамового продукта. После удаления из органического продукта водный капролактамовый продукт предпочтительно гидрируют в присутствии катализатора гидрирования. В случае, если водный капролактамовый продукт удаляют из органического продукта выпариванием органического растворителя в присутствии воды, органический продукт предпочтительно промывают водой или водным раствором щелочи перед указанным выпариванием. В случае, если водный капролактамовый продукт удаляют из органического продукта экстракцией водой, водный капролактамовый продукт предпочтительно подвергают ионному обмену перед гидрированием. Предпочтительно одно или несколько оснований добавляют к водному капролактамовому продукту после стадии гидрирования.

Дистилляцию можно осуществить в любой подходящей дистилляционной зоне, например в дистилляционной колонне. Дистилляцию проводят при пониженном давлении. Предпочтительно дистилляцию проводят при давлении менее 50 кПа, более предпочтительно менее 20 кПа, в частности менее 10 кПа.

Предпочтительно температура составляет от 100 до 200°C, более предпочтительно от 110 до 180°C. Данные температуры относятся к температуре в нижней части дистилляционной колонны, в которой проводят дистилляцию. Типично дистилляция включает отделение низкокипящих органических примесей (имеющих более низкую температуру кипения, чем капролактамы) от щелочного капролактамового продукта и/или отделение органических высококипящих примесей (имеющих более высокую температуру кипения, чем капролактамы) из щелочного капролактамового продукта. Предпочтительно дистилляция включает в первой стадии отделение в качестве легкой фракции низкокипящих примесей из щелочного капролактамового продукта, в то же время оставляя щелочной капролактамовый продукт с высококипящими примесями в виде кубового продукта, и во второй стадии отделение высококипящих примесей из кубового продукта и удаление капролактама в виде легкой фракции.

Предпочтительно капролактамы представляют собой  $\epsilon$ -капролактамы.

Далее изобретение будет разъяснено со ссылкой к следующим ниже примерам, которые не ограничивают рамки изобретения.

Во всех примерах данные характеристики определяют следующим образом: PAN: ISO DIS 8660 - Пластмассы - Определение перманганатного числа капролактама - Спектрометрический метод, редакция первого издания ISO 8660; 1988, E<sub>290</sub>: ISO 7059 - Капролактамы для промышленного использования - Определение поглощения при длине волны 290 нм,

Летучее основание (VB) ISO 8661 - Капролактамы для промышленного использования - Определение содержания летучего основания - Титрометрический метод после дистилляции.

Щелочность: титрование водным раствором 0,01 М хлористо-водородной кислотой.

Пример I. В непрерывном способе получения чистого капролактама поток капролактамового продукта непрерывно получают перегруппировкой Бекмана циклогексаноноксида в присутствии олеума, нейтрализуя смесь для перегруппировки Бекмана аммиаком, отделяя капролактамы от нейтрализованной смеси для перегруппировки Бекмана экстракционным методом. Указанный поток подвергают серии стадий очистки, включая очистку ионообменником, гидрирование и первое обезвоживание. Полученный в

результате поток капролактамового продукта содержит примерно 85 мас.%, капролактама, примерно 15 мас.%, воды и примеси, и имеет следующие характеристики ( $PAN=2,6$ ;  $E_{260}=0,32$ ;  $VB=0,44$  мэкв./кг; щелочность=0,02 мэкв./кг). К данному потоку непрерывно добавляют 4,80 ммоль NaOH на кг капролактама (в виде 15% водного раствора). Полученный в результате поток щелочного капролактамового продукта обезвоживают в последовательности испарителей, причем температура в испарителях меняется от 80 до 125°C. Общее время пребывания в испарителях и между испарителями составляет 3 ч. В результате получают щелочной капролактамовый продукт, содержащий примерно 0,5 мас.% воды. Оказывается, что в указанном щелочном капролактамовом продукте по меньшей мере 90% добавленного основания прореагировало с образованием аминокaproата натрия. Щелочной капролактамовый продукт (щелочность 4,83 мэкв./кг), выходящий из последовательности испарителей, подвергают дистилляции в двух стадиях при пониженном давлении. В первой стадии низкокипящие примеси и воду отделяют в дистилляционной колонне при температуре (нижней части колонны) 175°C и давлении 5,2 кПа, причем время пребывания составляет несколько минут. Во второй стадии высококипящие примеси отделяют в дистилляционной колонне при температуре (нижней части колонны) 133°C и давлении 1,2 кПа, причем время пребывания составляет 1 ч. Характеристики полученного в результате капролактама показаны в табл. 1.

Примеры II-VIII. Повторяют пример I с отличием, состоящим в том, что добавляют другие количества NaOH, приводя к другим значениям щелочности сырья для первой стадии дистилляции (дистилляция при 175°C). Характеристики капролактама, полученного после дистилляции, показаны в табл. 1.

Таблица 1

Пример	Добавлено NaOH	Щелочность сырья Первая стадия дистилляции (175°C)	PAN	$E_{260}$	VB	Щелочность
№	ммоль NaOH/кг капр.	мэкв. OH/кг			мэкв. OH/кг	мэкв. OH/кг
I	4,80	4,83	3,71	0,14	0,16	0,012
II	2,90	2,92	3,60	0,13	0,14	0,015
III	1,25	1,29	3,54	0,13	0,11	0,017
IV	0,90	0,95	2,88	0,11	0,12	0,013
V	0,75	0,78	2,89	0,12	0,18	0,012
VI	0,60	0,65	2,59	0,12	0,12	0,011
VII	0,50	0,55	1,15	0,06	0,11	0,024
VIII	0,30	0,32	1,26	0,07	0,17	0,023

Данные примеры показывают, что число PAN снижается без ухудшения других свойств капролактама, если количество добавленного NaOH и, следовательно, щелочность щелочного капролактамового продукта уменьшается. Кроме того, при снижении количества добавленного NaOH уменьшается экстинкция.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ дистилляции щелочного капролактамового продукта при пониженном давлении, причем указанный щелочной капролактамовый продукт содержит (i) капролактама, (ii) органические примеси и (iii) одно или несколько оснований, выбранных из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла и аминокaproата щелочного металла, отличающийся тем, что щелочность щелочного капролактамового продукта составляет менее 5 мэкв. на кг капролактама.

2. Способ по п.1, где щелочность щелочного капролактамового продукта составляет между 0,10 и 3 мэкв. на кг капролактама.

3. Способ по п.2, где щелочность щелочного капролактамового продукта составляет между 0,15 и 2 мэкв. на кг капролактама.

4. Способ по любому из пп.1-3, где указанное одно или несколько оснований выбирают из группы, состоящей из гидроксида натрия, аминокaproата натрия, гидроксида калия, аминокaproата калия.

5. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере 75 мол.% указанного одного или нескольких оснований представляет собой аминокaproат щелочного металла.

6. Способ по любому из пп.1-5, где указанный щелочной капролактамовый продукт содержит по меньшей мере 95 мас.% капролактама.

7. Способ по любому из пп.1-6, где указанный щелочной капролактамовый продукт получают путем добавления к указанному капролактамовому продукту, содержащему (i) капролактама и (ii) примеси, одного или нескольких оснований, выбранных из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла и аминокaproата щелочного металла.

8. Способ по п.7, где капролактамовый продукт имеет кислотность от 0 до 5 мэкв. на кг капролактама, является нейтральным или имеет щелочность между 0 и 5 мэкв. на кг капролактама.
9. Способ по п.7 или 8, где указанное одно или несколько оснований добавляют к указанному капролактамовому продукту в количестве менее 10 ммоль на кг капролактама.
10. Способ по п.9, где к указанному капролактамовому продукту добавляют от 0,10 до 5 ммоль указанного одного или нескольких оснований на кг капролактама.
11. Способ по п.10, где к указанному капролактамовому продукту добавляют от 0,15 до 3 ммоль указанного одного или нескольких оснований на кг капролактама.
12. Способ по любому из пп.7-11, где капролактамовый продукт содержит по меньшей мере 15 мас.% капролактама.
13. Способ по п.12, где капролактамовый продукт содержит воду и суммарное количество воды и капролактама в капролактамовом продукте составляет по меньшей мере 95 мас.%.
14. Способ по любому из пп.7-13, где к указанному капролактамовому продукту добавляют гидроксид щелочного металла с получением щелочного продукта и переводят по меньшей мере часть указанного гидроксида щелочного металла в щелочном продукте с образованием аминокaproата щелочного металла перед указанной дистилляцией.
15. Способ по любому из пп.1-14, где капролактама получают перегруппировкой Бекмана.
16. Способ по любому из пп.1-15, где дистилляцию щелочного капролактамового продукта проводят при температуре от 100 до 200°C.
17. Способ по любому из пп.1-16, где дистилляцию щелочного капролактамового продукта проводят при давлении менее 10 кПа.
18. Способ по любому из пп.1-17, где указанная дистилляция включает отделение низкокипящих примесей из щелочного капролактамового продукта и/или отделение высококипящих примесей из щелочного капролактамового продукта.
19. Способ по п.18, где указанная дистилляция включает на первой стадии отделение в качестве легкой фракции низкокипящих примесей из щелочного капролактамового продукта, в тоже время оставляя щелочной капролактамовый продукт с высококипящими примесями в виде кубового продукта, и на второй стадии отделение высококипящих примесей из кубового продукта и выделение капролактама в виде легкой фракции.
20. Способ по любому из пп.1-19, где все операции осуществляют непрерывно.

