

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **038223**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.07.27**

(51) Int. Cl. **C07D 201/16** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**201991703**

(22) Дата подачи заявки  
**2017.12.15**

---

(54) **СПОСОБ ОЧИСТКИ КАПРОЛАКТАМА ИЗ РАСТВОРА НЕОЧИЩЕННОГО  
КАПРОЛАКТАМА БЕЗ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

---

(43) **2020.01.31**

(56) GB-A-1258810

(86) **PCT/SI2017/050010**

US-A-3991047

(87) **WO 2019/117817 2019.06.20**

WO-A1-02070475

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**АКВАФИЛСЛО Д.О.О. (SI)**

(72) Изобретатель:  
**Даль Моро Анаклето, Чеккетто  
Микеле (IT), Яхич Денис, Маргон Вид  
(SI)**

(74) Представитель:  
**Харин А.В., Стойко Г.В., Буре Н.Н.  
(RU)**

---

(57) Настоящее изобретение относится к способу очистки капролактама из растворов неочищенного капролактама путем прямой обработки одним или более щелочных соединений многовалентных, предпочтительно двухвалентных и трехвалентных, металлов без необходимости в экстракции органическим растворителем, которую используют в обычном процессе очистки. Дополнительный предмет изобретения составляет установка, не включающая в себя устройство для экстракции органическим растворителем и предназначенная для осуществления описанного в настоящем документе способа очистки капролактама.

**B1**

**038223**

**038223**

**B1**

Настоящее изобретение относится к способу очистки капролактама посредством обработки щелочными соединениями многовалентных, предпочтительно двухвалентных и трехвалентных металлов, который, в отличие от обычного способа очистки, не требует двойной экстракции органическим растворителем.

Капролактама представляет собой лактам 6-аминогексановой кислоты (или аминокaproновой кислоты). Его получение и очистка имеют большое значение, поскольку капролактама является мономером, используемым в получении полиамида 6, общеизвестного как нейлон 6.

Капролактама, как правило, получают путем реакции, известной как "перегруппировка Бекмана", в результате которой циклогексаноноксим преобразуется в капролактама. Циклогексаноноксим может быть получен путем взаимодействия циклогексанона с гидросиламином, а последний, в свою очередь, получают способом Рашига или путем восстановления оксида азота водородом. С более недавнего времени циклогексаноноксим может быть также получен посредством аммоксимирования в результате непосредственного взаимодействия циклогексанона с аммиаком и пероксидом водорода без использования гидросиламина. Перегруппировку Бекмана осуществляют в присутствии олеума, представляющего собой смесь  $\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Капролактама, таким образом, растворяют в полностью кислой среде, которую впоследствии нейтрализуют, используя аммиак ( $\text{NH}_3$ ): эта нейтрализация приводит к образованию сульфата аммония, который отделяют путем кристаллизации. После кристаллизации сульфата аммония остаточный водный раствор содержит приблизительно 70-80 мас.% капролактама относительно общей массы раствора и ряд неорганических побочных продуктов (включая остаточный сульфат аммония), а также органических побочных продуктов различной природы, включающих линейные или циклические кислоты, лактоны или соединения амидного, аминного, кетонового типа и т.д., более подробное описание которых дополнительно представлено ниже.

Далее в настоящем документе термин "неочищенный капролактама (раствор)" будет означать водный раствор, содержащий приблизительно 70-80 мас.% капролактама относительно общей массы раствора и органические и неорганические побочные продукты; растворы неочищенного капролактама, как правило, получают по окончании процессов химического синтеза капролактама (после нейтрализации аммиаком) или по окончании процессов извлечения капролактама (включая процессы деполимеризации отходов полиамида, 6 процессов промышленного производства и/или деполимеризации самого полимера по окончании его срока службы).

Как правило, побочные продукты капролактама можно классифицировать как по существу гидрофильные побочные продукты, по существу липофильные побочные продукты и побочные продукты, обладающие сходными химическими характеристиками с самим капролактамом.

Способ, обычно используемый в настоящее время для очистки неочищенного капролактама для получения мономера, пригодного для полимеризации до нейлона 6, включает следующие стадии.

а) Нейтрализация кислых побочных продуктов  $\text{NaOH}$ ; поскольку многие побочные продукты прямо или косвенно являются кислыми, нейтрализация  $\text{NaOH}$  дает возможность образовать их соответствующие натриевые соли, которые растворимы в воде, но нерастворимы в используемых впоследствии органических растворителях.

б) Выполнение первой экстракции растворителем, которую осуществляют в подходящей экстракционной колонне, оснащенной соответствующим количеством теоретических ступеней, ассоциированных с равновесным распределением капролактама между водой и растворителем; подходящими растворителями являются бензол, толуол и трихлорэтилен. Концентрация капролактама в растворителе составляет приблизительно 20 мас.% при использовании бензола, приблизительно 10 мас.% при использовании толуола. В настоящее время трихлорэтилен изъят из производства из-за проблем, связанных с его влиянием на окружающую среду и токсичностью. Раствор капролактама в растворителе остается в верхней части колонны, при этом отработанный водный раствор, содержащий неорганические соли, растворимые в воде органические соединения и остаточное количество, обычно пренебрежимо малое, капролактама остается в ее нижней части. Данный раствор, содержащий соли и побочные продукты, выгружают для надлежащей утилизации в зависимости от характеристик загрязняющих веществ (химической потребности в кислороде (ХПК), рН и т.д.). Таким образом, при первой экстракции от капролактама отделяют побочные продукты гидрофильного типа.

в) Выполнение второй экстракции водой: капролактама повторно экстрагируют из растворителя водой во второй экстракционной колонне. При этой экстракции побочные продукты липофильного типа остаются в растворителе, при этом капролактама переходит в водную фазу. Для получения надлежащего отделения липофильных побочных продуктов от капролактама и с учетом коэффициента распределения между двумя жидкостями необходимо поддерживать концентрацию капролактама в водной фазе около 30 мас.%, хотя сам капролактама полностью растворим в водной среде. Поэтому в этом случае экстракционная колонна также должна быть оснащена надлежащим количеством теоретических ступеней, чтобы гарантировать эффективность экстракции капролактама из растворителя и свести к минимуму его потери. Раствор капролактама в воде извлекают из нижней части второй экстракционной колонны и подают в аппарат для его концентрирования, обычно в испаритель, имеющий несколько вакуумных ступеней.

г) Дистилляция растворителя: растворитель, выходящий из второй экстракционной колонны, содержащий липофильные побочные продукты, подвергают рециркуляции и используют повторно в пер-

вой экстракции; однако сам указанный растворитель должен быть очищен дистилляцией, чтобы гарантировать постоянное качество капролактама. Таким образом, этот растворитель подают в колонну, имеющую несколько тарелок для дистилляции водяным паром. Низкокипящий растворитель извлекают из верхней части колонны и подвергают рециркуляции. Для целей дистилляции следует понять, что как бензол, так и толуол в паровой фазе образуют гомогенные азеотропные смеси с водой, и эти два компонента могут быть разделены только после конденсации, поэтому осложняется выделение самого растворителя с точки зрения используемой установки. То, что остается в нижней части дистилляционной колонны, по существу представляет собой органические побочные продукты липофильного типа с минимальной (низкой, но не нулевой) долей растворителя: такой остаток после дистилляции подают на утилизацию окислением/сжиганием.

е) Экстракция капролактама из раствора сульфата аммония: после нейтрализации  $\text{NH}_3$  кислой смеси капролактама в олеуме раствор сульфата аммония, подаваемый на кристаллизацию, содержит подлежащий извлечению капролактама в процентной доле (от 2 до 4 мас.%). Таким образом, растворитель, извлекаемый со стадии дистилляции (стадия d)), сначала подают в третью экстракционную колонну и проводят в контакт с водным раствором сульфата аммония. Таким путем выделяют разбавленный органический раствор капролактама, и после этой стадии растворитель используют повторно в первой экстракции, описанной в пункте b).

ф) Концентрирование водного раствора, содержащего приблизительно 30 мас.% капролактама, полученного после второй экстракции: для этой цели, чтобы свести к минимуму расход водяного пара, обычно используют трехступенчатый концентратор.

На основании описанного выше понятно, что последовательные стадии экстракции и концентрирования, необходимые для получения очищенного продукта, которые представляют собой основной аспект традиционного способа очистки капролактама, значительно влияют как на сложность процесса, так и задействованной установки.

Фактически, для способа традиционной очистки, основанного на двойной экстракции растворителем, требуется широкий ряд разнообразных видов оборудования, имеющего особую и сложную конструкцию, включая: реактор с мешалкой для нейтрализации кислотных примесей  $\text{NaOH}$ ; две колонны для выделения капролактама посредством экстракции растворителем; колонну для выделения капролактама посредством экстракции водой; многоступенчатую дистилляционную колонну для очистки растворителя от побочных продуктов; отстойники для отделения органической фазы растворителя от водных фаз; хранилища и сосуды для используемого растворителя; систему создания газовой подушки во избежание потерь растворителя и последующих рисков воспламенения при вступлении растворителя в прямой контакт с воздухом; концентратор для концентрирования капролактама, обычно имеющий три ступени; увеличенное количество стандартных деталей оборудования (сосудов, насосов, обменников и т.д.). Таким образом, традиционный способ особенно сложен с технической точки зрения и, следовательно, управление операциями является трудоемким и дорогостоящим.

Кроме того, недостаток традиционного способа состоит в использовании на различных стадиях органических растворителей, что имеет отрицательные последствия с точки зрения охраны окружающей среды и безопасности. Хотя при работе на подходящей установке и соблюдении надлежащих мер защиты персонала можно почти полностью устранить риски для человека и окружающей среды, по-прежнему необходимо учитывать возможность потенциально критических рисков в случае возникновения аварии, связанной с присутствием растворителей. Как уже упомянуто выше, в традиционном способе очистки капролактама в качестве растворителей используют бензол, толуол и трихлорэтилен. Впоследствии для растворителей этого типа были определены следующие параметры, связанные с рисками для человека и безопасности окружающей среды при возникновении аварий и/или утечек.

|  | Бензол                              | Толуол                             | Трихлорэтилен                   |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Точка воспламенения                            | -11 °C (очень легко воспламеняемый) | +4 °C (очень легко воспламеняемый) | +73 °C, термически нестабильный |
| Взрывоопасные концентрации                     | 1,2-8,6 об.%                        | 1,1-7,1 об.%                       | 7,9-100 % (12,5-90 %)           |
| ЛД <sub>50</sub> , крысы, пероральное введение | 930 мг/кг                           | 5000 мг/кг                         | 5400 мг/кг                      |
| Пороговое                                      | 0,5 млн <sup>-1</sup>               | 50 млн <sup>-1</sup>               | 50 млн <sup>-1</sup>            |

|  |   |   |   |
|--|---|---|---|
| значение/средневзвешенная по времени величина              |   |   |   |
| Выражения риска (большей значимости)                       | H340: может вызывать генетические модификации;<br>H350: может вызывать злокачественные новообразования. | H373: может вызывать поражение органов в случае длительного или многократного воздействия;<br>H361: подозревается вредное влияние на фертильность и плод. | H350: может вызывать злокачественные новообразования.<br>H341: подозревается возможность вызывать генетические модификации;<br>H412: вреден для водных организмов при долгосрочном воздействии. |
| Категория Международного агентства по изучению рака (МАИР) | Категория 1: канцерогенен для человека  | -   | Категория 2A: вероятно канцерогенен для человека (*)  |

(\*)В июне 2010 г. (ED/30/2010) трихлорэтилен был внесен Европейским агентством по химическим веществам (ECHA; European Chemicals Agency) в перечень веществ, классифицированных как канцерогенные ООВ (особо опасные вещества); фиксированное содержание ООВ в продуктах должно составлять менее 0,1%, и для их применения необходимо специальное разрешение, чтобы в будущем избежать их использования

Таким образом, становится понятно, насколько важно обеспечить возможность разработки альтернативного способа, повышающего безопасность рассматриваемого процесса для здоровья человека и окружающей среды.

Цель настоящего изобретения, таким образом, состоит в разработке способа очистки капролактама, позволяющего преодолеть недостатки известных традиционно используемых способов. В объеме этой цели, в частности, одна из задач изобретения состоит в разработке способа очистки капролактама без необходимости в использовании органических растворителей. Другая задача изобретения состоит в разработке более стабильного способа очистки капролактама, который можно легче контролировать, и в котором требуется меньше стадий по сравнению с традиционным способом. Кроме того, дополнительная задача настоящего изобретения состоит в разработке установки для очистки капролактама описанным в настоящем документе способом, требующей меньшего количества единиц оборудования и характеризующейся упрощенной конструкцией и работой. Следующая задача изобретения состоит в разработке способа и установки для очистки капролактама, которая может быть выполнена достаточно легко при конкурентоспособных затратах.

Данная цель, а также эта и другие задачи будут более подробно объяснены в настоящем документе ниже и представлены на фиг. 1, где показана блок-схема способа очистки капролактама в соответствии с изобретением.

Способ очистки капролактама из раствора неочищенного капролактама включает следующие стадии:

(i) обработка раствора неочищенного капролактама путем прямого приведения в контакт с одним или более щелочных соединений многовалентных металлов при температуре от 50 до 110°C в течение периода времени от 1 до 5 ч при перемешивании с получением в результате суспензии, в которой

указанное одно или более щелочных соединений многовалентных металлов выбрано из группы, которую образуют гидроксиды двухвалентных щелочноземельных металлов; оксиды двухвалентных щелочноземельных металлов, карбонаты двухвалентных щелочноземельных металлов; амфотерные гидроксиды многовалентных металлов, имеющие щелочные свойства при приведении в контакт с кислотами; амфотерные оксиды многовалентных металлов, имеющие щелочные свойства при приведении в контакт с кислотами; их смеси; и

указанное одно или более щелочных соединений многовалентных металлов присутствует в общем количестве от 0,5 до 5 мас.% относительно общей массы суспензии;

(ii) охлаждение суспензии стадии (i) и выдерживание ее при температуре от 20 до 35°C в течение периода времени от 1 до 6 ч при перемешивании с целью сохранения однородности и стабильности суспензии;

(iii) отделение твердых веществ от суспензии стадии (ii) с получением водного раствора неочищенного капролактама.

Отделение предпочтительно выполняют за две стадии, т.е. сначала выполняют отделение большей части суспендированных твердых веществ центрифугированием (iii-a) с последующим фильтрованием

(iii-b) остаточных мелких твердых веществ в суспензии посредством сосуда под давлением, оснащенного фильтрующей тканью, с получением водного раствора неочищенного капролактама.

Дополнительные признаки и преимущества станут очевидными на основании приведенного в настоящем документе ниже описания ряда воплощений способа в соответствии с изобретением в предпочтительных, но не исключительных условиях.

Способ в соответствии с настоящим изобретением дает возможность получать очищенный капролактан из растворов неочищенного капролактама, выходящего из процессов его производства (в частности, из растворов, полученных путем перегруппировки Бекмана с последующим отделением сульфата аммония) или из процессов его извлечения (после деполимеризации отходов и остатков нейлона 6).

Растворы неочищенного капролактама, как правило, содержат 70-80 мас.% капролактама относительно общей массы раствора и серию гидрофильных побочных продуктов, липофильных побочных продуктов или побочных продуктов, обладающих сходными химическими характеристиками с самим капролактамом, которые должны быть удалены в целях получения чистого мономера, подходящего для полимеризации до нейлона 6. Хотя знать и перечислить все возможные загрязняющие вещества невозможно, в качестве основных загрязняющих веществ можно указать следующие:

ненасыщенные органические побочные продукты, такие как циклогексаноны (остаток от начального получения циклогексаноксима) и их производные, такие как циклогексеноны, гидроксиды циклогексаноны и другие соединения с двойными связями, конъюгированные с карбонильной группой;

карбоновые кислоты, такие как уксусная кислота, валериановая кислота и т.п., как правило, с цепью от 2 до 6 атомов углерода, которые также имеют форму, где гидроксильная группа обычно находится на противоположном карбоксильной группе атоме углерода, что очень часто бывает в случае кислот с цепями от 4 до 6 атомов углерода;

спирты и производные фенола, включая фенол, образующийся в результате получения циклогексанона; лактоны, образованные из упомянутых выше гидроксикарбоновых кислот, как правило, бутиролактон, валеролактон, капролактон;

легкие амины с 3-6 атомами углерода (также возможно присутствие небольших количеств анилина);

линейные амиды, например валерамид;

лактамы (или циклические амиды) с цепью, отличающейся от цепи капролактама, такие как бутиролактан, валеролактан, алкиллактамы (как правило, метиллактамы, такие как 6-метилвалеролактан (6-метил-2 пиперидон), и метилкапролактамы);

N-алкиллактамы, такие как N-метилкапролактан, N-метилвалеролактан или также в небольшом количестве эквиваленты N-ацетиллактамов;

адипимиды (амиды с двумя карбонильными группами, связанными с атомом азота);

октагидрофеназин: один из наиболее известных и критических побочных продуктов, который образуется почти во всех способах получения капролактама и даже присутствует в очень ограниченном количестве в его чистой форме;

органические сульфонатные соединения, полученные вследствие использования олеума для преобразования оксима в капролактан;

сульфат аммония, не полностью отделенный на стадии кристаллизации и присутствующий в остаточном количестве;

циклические и линейные олигомеры капролактама, в основном образующиеся из звеньев в количестве от 2 до 6 или даже более.

Способ в соответствии с изобретением основан на взаимодействии в указанных выше условиях, которые будут более подробно описаны в настоящем документе ниже, между раствором неочищенного капролактама и одним или более щелочных соединений многовалентных металлов, выбранных из группы, которую образуют гидроксиды двухвалентных щелочноземельных металлов; оксиды двухвалентных щелочноземельных металлов, карбонаты двухвалентных щелочноземельных металлов; амфотерные гидроксиды многовалентных металлов, имеющие щелочные свойства при приведении в контакт с кислотами; амфотерные оксиды многовалентных металлов, имеющие щелочные свойства при приведении в контакт с кислотами; и их смеси. Фактически было неожиданно обнаружено, что щелочные соединения многовалентных металлов такого рода, с одной стороны, позволяют образовать нерастворимые в воде соли некоторых побочных продуктов капролактама, которые осаждаются и отделяются фильтрованием; с другой стороны, указанные соединения дают возможность преобразовать многие из остаточных побочных продуктов в соединения, которые, в свою очередь, являются нерастворимыми (и могут быть отделены путем осаждения) или обладают летучестью, отличающейся от таковой капролактама так, что их можно отделить на стадиях дистилляции, т.е. выпаривания, и конечной ректификации, и можно удалить фракции легких побочных продуктов фракции тяжелых побочных продуктов путем продувания. Это продемонстрировано в анализах методом газовой хроматографии, которые показали исчезновение пиков, относящихся к большей части побочных продуктов, первоначально присутствующих в растворах неочищенного капролактама: исчезновение пиков после обработки щелочными соединениями указывает на образование соли или иного химического превращения побочных продуктов. В дополнение к этому преимуществу состоит в том, что упомянутые выше щелочные соединения ингибируют образование цикли-

ческих и линейных олигомеров капролактама, что способствует извлечению чистой мономерной формы капролактама.

В предпочтительном воплощении способа в соответствии с изобретением одно или более щелочных соединений многовалентных металлов могут быть выбраны из группы, которую образуют гидроксиды двухвалентных щелочноземельных металлов; оксиды двухвалентных щелочноземельных металлов, амфотерные гидроксиды многовалентных металлов, имеющие щелочные свойства при приведении в контакт с кислотами; амфотерные оксиды многовалентных металлов, имеющие щелочные свойства при приведении в контакт с кислотами; и их смеси; преимущественно использование гидроксидов и оксидов, в отличие от карбонатов, состоит в том, что оно не сопровождается образованием диоксида углерода, который необходимо отводить из оборудования; и, таким образом, позволяет избежать выбросов этого загрязняющего газа в атмосферу.

В более предпочтительном воплощении изобретения многовалентный металл может представлять собой щелочноземельный металл, выбранный из кальция и магния. В другом предпочтительном воплощении изобретения используемое щелочное соединение может представлять собой гидроксид (трехвалентного) алюминия. Что касается смесей нескольких гидроксидов/оксидов, можно предпочтительно использовать смесь гидроксида кальция и гидроксида магния.

Также предпочтительно использовать многовалентные металлы в форме гидроксидов, которые благодаря наличию свободной ОН-группы в большей степени "готовы" к взаимодействию с органическими побочными продуктами по сравнению с соответствующими оксидами. Используемый гидроксид наиболее предпочтительно представляет собой гидроксид кальция благодаря его широкой доступности и склонности к образованию солей, труднорастворимых в водной среде. В проведении предварительной очистки используемых в способе оксидов или гидроксидов нет необходимости; для их использования в настоящем способе подходит степень их чистоты, получаемая в обычных условиях промышленного производства.

Чтобы облегчить обращение с ними, оксиды и гидроксиды можно также использовать в способе в форме суспензии, в частности дисперсии в воде, имеющей концентрацию твердых веществ, равную приблизительно 30-40 мас.% относительно массы самой дисперсии. Поскольку суспензия представляет собой жидкую смесь, ее можно также дозировать посредством насосной системы, что является решением, которое оказалось преимущественным, прежде всего для процессов, выполняемых непрерывно. Оксиды в форме дисперсии в воде превращаются в соответствующие гидроксиды. Однако гидроксиды можно также использовать в твердой форме, добавляемой с помощью подходящей системы дозирования к раствору неочищенного капролактама, помещенному в условия перемешивания.

Щелочные соединения многовалентных металлов используют в количестве от 0,5 до 5 мас.% относительно общей массы суспензии, полученной путем добавления щелочного соединения к раствору неочищенного капролактама; предпочтительно количество щелочных соединений многовалентных металлов может составлять от 2,0 до 3,5 мас.% относительно общей массы суспензии. Конкретные используемые количества в пределах указанных диапазонов могут изменяться в зависимости от типа и количества побочных продуктов, присутствующих в растворе неочищенного капролактама.

Обработку щелочными соединениями можно выполнять в периодическом или непрерывном режиме. В настоящем описании сделана ссылка на периодический процесс, однако в случае непрерывного процесса методика в целом аналогична за исключением того факта, что различные стадии выполняют с помощью систем автоматического контроля скорости потока, контроля температуры, контроля фильтрации и т.д.

На стадии (i) способа, далее называемой в настоящем документе "стадией горячей обработки", 70-80%-ный раствор неочищенного капролактама, имеющий кислый pH (обычно от 4,5 до 6,5), загружают в реактор, помещают в условия перемешивания и нагревают до температуры от 50 до 110°C. Нагревание можно выполнять известными способами, например с помощью устройства для предварительного нагрева и/или кожуха для подогрева горячей водой и/или водяным паром. Раствор можно предпочтительно нагревать до температуры от 80 до 95°C и еще более предпочтительно от 80 до 90°C. Параллельно одно или более щелочных соединений (в твердой форме или в форме дисперсии в воде) загружают в реактор, дозируя так, чтобы его конечная концентрация составляла от 0,5 до 5,0 мас.% относительно массы суспензии, полученной путем добавления одного или более щелочных соединений к раствору неочищенного капролактама.

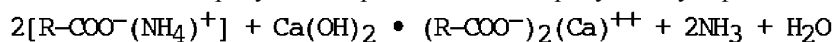
Например, чтобы получить конечную суспензию, содержащую 2,5% гидроксида кальция, можно использовать 1000 кг 75%-ного раствора неочищенного капролактама и 110 кг 30%-ной суспензии Ca(OH)<sub>2</sub> в воде; так что смесь содержит

- a) неочищенный капролактама: 750 кг (69,5% мас./мас. суспензии);
- b) Ca(OH)<sub>2</sub>: 27 кг (2,5% мас./мас. суспензии);
- c) H<sub>2</sub>O: 303 кг (28,0% мас./мас. суспензии)

Конечную суспензию выдерживают при предварительно выбранной температуре в диапазоне 50-110°C при постоянном перемешивании в течение периода времени от 1 до 5 ч, предпочтительно от 2 до 3 ч до завершения всех химических превращений с участием многих побочных продуктов, которые, несмот-

ря на кислотно-основной тип самой реакции образования соли, характеризуются очень быстрой кинетикой. В условиях перемешивания суспензия сохраняет стабильность и однородность и обладает склонностью к переходу первоначального желтоватого цвета в темно-коричневый.

На этой стадии способа после приведенных ниже реакций обычно образуется небольшое количество аммиака, прежде всего за счет присутствия среди побочных продуктов сульфата аммония:



Поскольку аммиак является редким и вызывающим раздражение соединением, несмотря на его образование в очень умеренном количестве, необходимо направлять вентиляционные отверстия задействованного оборудования в сторону устройства для вымывания газов (скруббера) так, чтобы аммиак поглощался водой, и полученный в результате аммиачный водный раствор можно было непосредственно подавать на регенерацию и повторное использование в определенных зонах, например в кристаллизации сульфата аммония.

Способ в соответствии с изобретением преимущественно состоит в том, что он не требует создания в оборудовании азотной подушки; поскольку способ фактически выполняют в водной фазе и при относительно низких температурах, капролактамы по существу не вступают в контакт с кислородом воздуха. Кроме того, в водной среде и при относительно низких температурах не образуются воспламеняемые пары: даже при выполнении стадии горячей обработки при температурах, превышающих 100°C, в оборудовании за счет водяного пара создается определенное давление, в результате чего образуется инертная атмосфера.

Далее по окончании стадии горячей обработки выполняют стадию (ii) способа по изобретению, далее в настоящем документе называемую "стадией холодной обработки". Суспензию переносят во второй реактор, также оснащенный системой перемешивания. Суспензию охлаждают до температуры от 20 до 35°C, предпочтительно от 25 до 30°C, воплощая это известными средствами, например с помощью промежуточного теплообменника и внешнего кожуха для водяного охлаждения. Охлаждение дает возможность осаждения солей, образованных в результате взаимодействий между побочными продуктами капролактама и одним или более щелочных соединений, что сводит к минимуму процентное содержание солей, остающихся в растворе.

Время пребывания при 20-35°C составляет от 1 до 6 ч, предпочтительно от 2 ч 30 мин до 3 ч 30 мин; дополнительное продление времени пребывания при 20-40°C при постоянном перемешивании может быть преимущественным, хотя и необязательно.

По окончании стадии холодной обработки выполняют отделение (iii) твердых веществ от суспензии с получением водного раствора неочищенного капролактама. Во-первых, отделение большей части суспендированных твердых веществ выполняют путем центрифугирования, во-вторых, выполняют фильтрование остаточных мелких твердых веществ с помощью оборудования, работающего под давлением, оснащенного фильтрующей тканью, например фильтрующих прессов (традиционных или автоматизированных), дисковых фильтров под давлением, роторных фильтров и систем фильтрования с центрифугами. Предпочтительно можно использовать тип фильтров с автоматическим сбросом твердого вещества, обрабатываемого на фильтрующей ткани; однако можно также использовать фильтры ручного типа. Фильтрование предпочтительно можно выполнять на фильтрующей ткани, покрытой слоем диатомовой земли (который называют "предварительным покрытием"): использование предварительного покрытия обладает преимуществом, состоящим в двукратном продлении срока службы фильтрующей ткани за счет ограничения ее закупоривания, а также в обработке частиц меньшего размера.

По окончании отделения (iii) концентрация капролактама в растворе все еще составляет 70-80 мас.%, однако его чистота повышается; в частности, этот раствор не содержит твердых веществ в суспензии и характеризуется чистотой и прозрачностью.

При этом твердые вещества, задерживаемые фильтрующей тканью, утилизируют, а раствор подают на обработку для конечной очистки с целью удаления остаточных побочных продуктов. Конечная очистка включает следующие дополнительные стадии:

(iv) обезвоживание водного раствора капролактама, полученного на стадии (iii) отделения, при рабочих значениях температуры ниже 100°C и давления от 35 до 45 мбар: на этой стадии из раствора удаляют воду, и концентрация капролактама изменяется с 70-85 до приблизительно 99 мас.%, в результате чего получают безводный неочищенный капролактамы;

(v) сбор и выдерживание безводного неочищенного капролактама при 110-120°C в инертной атмосфере азота в течение 1,5-2,5 ч в перемешиваемом реакторе до завершения превращения остаточных органических солей;

(vi) выпаривание безводного неочищенного капролактама, полученного на стадии (v): на этой стадии удаляют остаточные соли многовалентных щелочных соединений, используемых на начальной стадии обработки, которые не испаряются, т.е. удаляют многовалентные щелочные соединения, образовавшие соли;

(vii) ректификация капролактама, полученного на стадии (vi), в колонне для вакуумной фракцион-

ной дистилляции, оснащенной соответствующим количеством теоретических ступеней, полученных посредством структурированных насадок: на этой стадии легкие побочные продукты, т.е. легкие фракции, выпаривают, а затем продувают и удаляют; более эффективное продувание легких побочных продуктов осуществляют в двухступенчатых колоннах, работающих в серии: на первой стадии из неочищенного капролактама удаляют все легкие побочные продукты, а на второй стадии проводят отжим капролактама из легких фракций для увеличения конечного выхода;

(viii) ректификация капролактама, полученного на стадии (vii), с помощью колонны для вакуумной фракционной дистилляции, оснащенной соответствующим количеством теоретических ступеней посредством структурированных насадок: на этой стадии конечный очищенный капролактама выпаривают, таким образом, отделяя его от тяжелых побочных продуктов, т.е. тяжелых фракций, которые остаются в нижней части колонны;

(ix) отжим продукта, т.е. тяжелых фракций, остающихся в нижней части колонны по окончании стадии (viii), и ректификация полученного таким путем капролактама с помощью колонны для вакуумной фракционной дистилляции, оснащенной соответствующим количеством теоретических ступеней посредством структурированных насадок: на этой стадии извлекают дополнительное количество остаточного капролактама, таким образом, отделяя его от тяжелых побочных продуктов, которые впоследствии продувают и удаляют.

Остаточный капролактама, извлеченный на стадии (ix), в зависимости от его качества можно смешивать с очищенным капролактамом, полученным на стадии (viii), или возвращать на стадию выпаривания (vi), где тяжелые побочные продукты продувают и удаляют. В одном воплощении изобретения в случае использования прерывистой (периодической) системы стадии (vi), (vii), (viii) и (ix) можно последовательно выполнять в одной и той же колонне для фракционной дистилляции. Однако для выполнения способа предпочтительно применять непрерывную систему, используя колонны, специально предназначенные для каждой из стадий (vi), (vii), (viii) и (ix).

В контексте настоящего изобретения, и как известно специалистам в данной области техники, термин "отжим" означает действие по извлечению наибольшего возможного количества полезного продукта путем "отжима" остаточных материалов, которые впоследствии удаляют. В этом случае отжим дает возможность извлечь дополнительное количество капролактама путем выпаривания, и это может быть выполнено как в непрерывном, так и в прерывистом (периодическом) режиме.

Преимущественно, что также возможно и удобно выполнять отжим капролактама дополнительно из остаточного материала, полученного в результате выпаривания на стадии (vi), поскольку помимо солей щелочных соединений многовалентных металлов он содержит вплоть до 50-60 мас.% остаточного капролактама. Отжиму способствует факт обнаружения, что соли используемых в способе по изобретению щелочных соединений многовалентных металлов, в отличие от солей соединений одновалентных металлов (например, натрия или калия), обладают свойствами ингибиторов процессов олигомеризации/полимеризации, в результате чего остатки после выпаривания сохраняются в расплавленном состоянии, как в условиях высокого вакуума (10-15 мбар), так и при атмосферном давлении, уже при температурах от 130 до 150°C, то есть намного более низких температурах, чем точка плавления нейлона 6 и его циклических и линейных олигомеров. Таким образом, последовательную дистилляцию можно выполнять в колоннах с рециркуляцией в нижней части и при температурах от 130 и 150°C, что позволяет избежать использования выпарных аппаратов с падающей пленкой, таких как аппараты типа Luwa.

В качестве альтернативы прямому отжиму остаточные материалы после выпаривания, т.е. со стадии (vi), можно подавать на одну из стадий нейтрализации неочищенного капролактама, выходящего из реакции получения, например, на стадии нейтрализации путем восстановления сульфатом аммония. В данном случае в кристаллизованном сульфате аммония будут обнаруживаться незначительные количества сульфата используемого металла (например, сульфата кальция, сульфата магния, сульфата алюминия), которые тем не менее сопоставимы с их количествами при использовании в качестве обогатителя самого сульфата аммония или также потенциально полезны в качестве противослеживающего агента.

Кроме того, в дополнение к описанным выше стадиям (iv)-(ix) конечной очистки можно также выполнять одну или более дополнительных процедур очистки, известных специалистам в данной области техники, таких как гидрогенизация (например, с катализатором никелем Ренея), пропускание через активированный углерод, обработка перманганатом калия ( $\text{KMnO}_4$ ), обработка озоном и т.д.

Среди прочего одна из наиболее простых и полезных процедур по улучшению конечного качества очищенного капролактама, т.е. таких его показателей как перманганатный индекс (PI), оптическая плотность при 290 нм, состоит в смешивании безводного капролактама со стадии (vi) с малыми количествами NaOH, составляющими 0,05-0,5 мас.ч. относительно массы безводного капролактама, с последующей подачей указанной смеси на описанные выше стадии ректификации/дистилляции.

В другом аспекте изобретение относится к секции установки для очистки капролактама в соответствии с описанным выше способом, включающей в себя следующее.

(а) Первый реактор, в котором выполняют "горячую" обработку раствора неочищенного капролактама добавлением щелочных соединений многовалентных металлов (стадия (i) способа). Первый реактор оснащен мешалкой и, как правило, внешним кожухом, обеспечивающим нагревание, и выполнен из тра-



диционной нержавеющей стали (AISI 304, AISI 316 и т.п.).

(b) Второй реактор, в котором выполняют "холодную" обработку суспензии неочищенного капролактама и щелочных соединений (стадия (ii) способа). Второй реактор, как правило, также оснащен мешалкой и внешним кожухом, обеспечивающей охлаждение, и выполнен из традиционной нержавеющей стали (AISI 304, AISI 316 и т.п.).

(c) Станция отделения, в которой выполняют стадию (iii) способа, включающую в себя центрифугу и один или более фильтров под давлением, оборудованных фильтрующей тканью.

Эта секция установки заменяет секцию, используемую для экстракции растворителем в традиционных установках.

Станция конечного фильтрования предпочтительно может быть представлена в двойном экземпляре, чтобы эта технологическая линия и линия, в которой выполняют сброс твердых веществ, всегда действовали. Реакторы под давлением, оснащенные фильтрующей тканью, могут представлять собой, например, фильтрующие прессы (традиционные или автоматизированные), дисковые фильтры под давлением, роторные фильтры и системы фильтрования с центрифугами. Кроме того, предпочтительно используют фильтры такого типа, которые обеспечивают автоматический сброс твердого вещества, задерживающегося фильтрующей тканью.

Кроме того, в одном воплощении изобретения установка в соответствии с изобретением также включает в себя перечисленное ниже оборудование для конечной очистки капролактама по окончании обработки щелочными соединениями:

(d) колонна для обезвоживания фильтрованного раствора капролактама, удаляющую из него воду;

(e) выпарная станция для удаления солей щелочных соединений путем выпаривания капролактама;

(f) станция дистилляции, включающая в себя колонну для фракционной вакуумной дистилляции, оснащенную структурированными насадками, для отделения капролактама от легких побочных продуктов, предпочтительно за две стадии, и колонну для фракционной вакуумной дистилляции, оснащенную структурированными насадками, для отделения капролактама от тяжелых побочных продуктов.

В одном воплощении установки выпарная станция (e) может включать в себя один или более тонкоплочных выпарных аппаратов типа Luwa, которые известны и широко используются в рамках данного сектора.

В другом воплощении установки колонны для фракционной дистилляции, используемые на стадии (f), могут быть выполнены из нержавеющей стали, предпочтительно типа AISI 304 или AISI 316. Находящиеся внутри колонны структурированные насадки могут быть выполнены из нержавеющей стали, предпочтительно выбранной из стали типа SULZER BX и т.п., колец Палля и мини-колец Рашига: насадки такого типа действительно позволяют получить большее число теоретических тарелок на метр.

Колонны для фракционной дистилляции также работают в условиях высокого вакуума (в частности, также при значениях давления менее 10 мбар, предпочтительно от 3 до 10 мбар) и температурах в нижней части колонны вплоть до 160°C: такие условия позволяют избежать разложения продуктов дистилляции. Кроме того, преимущество колонн для фракционной перегонки состоит в том, что они могут работать в условиях образования флегмы, степень которого рассчитывают и выбирают в зависимости от отделения присутствующих побочных продуктов.

В верхней части каждой колонны находится конденсатор пара: в указанном конденсаторе в верхней части колонны (d) для обезвоживания раствора, как правило, в качестве охлаждающей жидкости используют водопроводную воду при температуре от 12 до 14°C; при этом охлаждение в верхней части колонны для перегонки капролактама, как правило, осуществляют с помощью воды с термостатическим контролем при температуре от 70 до 80°C в целях избегания отвердевания самого капролактама, температура плавления которого составляет 69°C.

Установка в соответствии с изобретением, конечно, также включает в себя серию стандартных элементов оборудования, наличие которых совершенно очевидно специалистам в данной области техники, таких как сосуды для хранения, насосы, теплообменники, клапаны, инструменты для измерения температуры и давления и т.д.

Следует понимать, что технические характеристики описанных воплощений изобретения, относящихся к способу в соответствии с изобретением, также, если применимо, следует считать действительными по отношению к соответствующим аппаратам установки и наоборот даже в том случае, если они специально не указаны.

В свете настоящего описания на практике обнаружено, что способ очистки капролактама посредством обработки щелочными соединениями многовалентных металлов в соответствии с настоящим изобретением позволяет полностью достичь поставленной выше цели. В частности, способ в соответствии с изобретением дает возможность достичь желаемых результатов, тем самым позволяя получить очищенный капролактама со значительными преимуществами по техническим характеристикам, безопасности, с экологической и экономической точки зрения по сравнению с традиционным способом очистки посредством двойной экстракции растворителем.

Во-первых, как понятно из приведенного выше описания установки, с точки зрения технических характеристик и конструкции установки для способа в соответствии с изобретением требуется более ограни-

ченный и упрощенный набор оборудования по сравнению с используемым в традиционном способе.

С точки зрения экологии и безопасности в способе по изобретению в качестве растворителя используют исключительно воду, а в качестве реактивов исключительно перечисленные выше щелочные растворители. Все используемые соединения широко распространены и обычно также часто используются в обычной повседневной деятельности гражданского населения. Хотя такие соединения как гидроксид и оксид кальция раздражают кожу и глаза, средства личной защиты операторов очень просты и включают перчатки, защитные очки и противопылевые маски. Влияние этих соединений на окружающую среду можно считать почти нулевым, поскольку они уже присутствуют в природе в составе неорганических минералов и соединений.

Наконец, экономические преимущества способа в соответствии с изобретением по сравнению с традиционным способом посредством двойной экстракции растворителем имеют два аспекта. Во-первых, благодаря меньшему количеству и упрощенной конструкции необходимого оборудования он требует меньше капиталовложений. Во-вторых, в связи с упрощенной последовательностью работы также снижается стоимость выполнения операций, материально-технического обслуживания и в наибольшей степени стоимость потребляемого материала, особенно расходы, связанные с потреблением водяного пара и электроэнергии. Кроме того, стоимость используемых щелочных соединений также весьма умеренная.

Способ, предложенный в соответствии с настоящим описанием, может быть предметом многочисленных модификаций и вариантов без отклонения от сущности концепции изобретения; кроме того, все детали могут быть заменены другими элементами, представляющими собой известные специалистам в данной области техники эквиваленты.

Теперь характеристики способа очистки капролактама в соответствии с изобретением и его преимущества будут дополнительно продемонстрированы на основании нескольких примеров, обеспечивающих лучшее восприятие самого этого способа. Эти примеры не считают ограничивающими в отношении типа и количества используемых соединений, диапазонов рабочих параметров и т.д.

#### Примеры

В таблицах, представленных в примерах, следующие сокращения соответствуют указанным ниже значениям:

CPL = капролактамы;

ГХ = газовая хроматография;

CPL refract = концентрация капролактама в водном растворе, определенная рефрактометрическим методом;

H<sub>2</sub>O KF = содержание H<sub>2</sub>O в растворе, определенное с использованием анализа методом Карла Фишера.

В таблицах из-за собственной ошибки этих анализов сумма CPL refract и H<sub>2</sub>O KF приближена, но не точно равна 100%, тем не менее они полезны, чтобы показать ход технологического процесса, и могут быть выполнены очень быстро.

Потребление перманганата (KMnO<sub>4</sub>) представляет собой показатель количества окисляемых веществ, присутствующих в растворе неочищенного капролактама; оно не является специальным показателем качества, но показывает количество присутствующих примесей, чувствительных к окисляющим агентам.

Анализ методом газовой хроматографии проводят путем растворения образца в метаноле, используя капиллярную колонку со стационарной фазой типа "перекрестно сшитого ПЭГ" (или также колонку другого типа, такую как Stabilwax Cap) с заданным сканированием температуры: в дополнение к верификации чистоты (по площади) пика, соответствующего капролактаму, этот анализ используют для верификации оставшихся после обработки примесей. Хотя не все побочные продукты можно идентифицировать и напрямую определить количественно, этот способ дает возможность проведения валидного сравнения эффектов обработки.

Пример 1. Обработка Ca(OH)<sub>2</sub>.

В опытный реактор, выполненный из стали AISI 316, рабочего объема по меньшей мере 100 л, оснащенный мешалкой и внешним кожухом, вводят следующее:

раствор неочищенного капролактама, содержащий 72-73 мас.% капролактама, полученного из способа "НАС (гидроксиламина сульфат) Рашига", 45,00 кг;

безводный твердый Ca(OH)<sub>2</sub>, 1,15 кг.

Термин "процесс НАС Рашига" относится к технологическому способу, в котором используют гидроксидламина сульфат (НАС) для получения циклогексанооксида, который получают с использованием увеличенного количества серной кислоты, что приводит к одновременному получению приблизительно 4,5 кг сульфата аммония на 1 кг капролактама.

Концентрация гидроксида, таким образом, составляет 2,5 мас.%. Суспензию при постоянном перемешивании доводят до 50°C путем подачи воды, имеющей температуру 95°C, во внешний кожух реактора и непрерывно поддерживают в этих условиях в течение 2 ч. Затем подачу потока горячей воды прекращают и выполняют охлаждение водой, имеющей температуру 25-30°C, поддерживая постоянное перемешивание. Суспензию выдерживают при этой температуре в течение 2 ч 30 мин, затем выгружают в

резервуар и подвергают фильтрованию через фильтрующую ткань. После фильтрования был получен темно-желтый, но прозрачный раствор, не содержащий твердых веществ в суспензии.

Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанного раствора представлены ниже.

| Образец             | CPL refract [%] | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH   | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг р-ра] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [% площадь и пика] | n° пиков на ГХ |
|---------------------|-----------------|-------------------------|------|---------------------------------------|--|---------------------|--------------------------------------|----------------|
| Исходный раствор    | 72,1            | 28,0                    | 5,9  | 9,4 (кислотность)                     | 1185                                       | 0,0                 | 99,7                                 | 9+1 (CPL)      |
| Обработаный раствор | 73,4            | 26,0                    | 11,4 | 82,34 (щелочность)                    | 1185                                       | 0,260               | 99,8                                 | 5+1 (CPL)      |

В этом случае в анализе методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), проведенном на колонке типа Zorbax Eclipse XDB-C18, в обработанном растворе не было выявлено обнаруживаемых олигомеров капролактама, ни циклических, ни линейных, что показывает, что обработка в соответствии с изобретением создает условия ингибирования образования форм-предшественников полимеризации капролактама.

Аналитические данные позволяют выявить, что обработка приводит к полной модификации исходного раствора, обеспечивая при этом следующие основные эффекты:

1) кислый раствор становится щелочным, что является не допускающим исключений условием для последующих фаз дистилляции, поскольку капролактама высокой кислотности никогда не достигает типичных параметров коммерческих спецификаций;

2) число побочных продуктов, выявляемых методом газовой хроматографии, значительно уменьшается, что означает их преобразование, образование их солей и отделение в ходе фазы фильтрования.

Проверка эффектов обработки исключительно важна в целях прослеживания и контроля технологического процесса, при этом качество конечного капролактама подтверждают путем дополнительно описанных ниже испытаний дистилляции и ректификации.

Пример 2. Обработка Ca(OH)<sub>2</sub>.

В такой же реактор, как в примере 1, вводят такие же количества раствора капролактама и Ca(OH)<sub>2</sub> (45,00 кг раствора неочищенного капролактама, содержащего 72-73 мас.% капролактама из способа HAS Рашига и 1,15 кг безводного твердого Ca(OH)<sub>2</sub> с использованием таких же условий. Концентрация гидроксида, таким образом, составляет 2,5 мас.%. Температуру обработки в горячей фазе поддерживают при 85°C.

Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанного раствора представлены ниже.

| Образец              | CPL refract [%]                    | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH    | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг р-ра] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [% площади пика] | n° пиков на ГХ |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------|-------|---------------------------------------|--|---------------------|------------------------------------|----------------|
| Исходный раствор     | 72,1                               | 28,0                    | 5,9   | 9,4 (кислотность)                     | 1185                                       | 0,0                 | 99,7                               | 9+1 (CPL)      |
| Обработанный раствор | 80,8 (выпаривание <sup>(*)</sup> ) | 19,0                    | 11,34 | 60,84 (щелочность)                    | 1580                                       | 0,263               | 99,9                               | 3+1 (CPL)      |

(\*)Повышение рефрактометрической концентрации капролактама и снижение содержания H<sub>2</sub>O, выявленные в анализах, указывают на потерю некоторого количества воды в результате выпаривания, что никоим образом не влияет на обработку побочных продуктов

В этом случае более низкая конечная щелочность при использовании такого же количества Ca(OH)<sub>2</sub> может указывать на более высокую реакционную способность смеси, что согласуется с фактом уменьшения числа побочных продуктов, выявляемых газовой хроматографией. Свойства и условия, наиболее подходящие для предложенной обработки, и полученные на этой стадии результаты в каждом случае зависят от эффективной композиции исходного раствора неочищенного капролактама, но остаются в пределах описанного в тексте диапазона.

Пример 3. Обработка Ca(OH)<sub>2</sub>.

В тот же реактор, как описано в примере 1, и с применением тех же условий вводят следующее: раствор неочищенного капролактама, содержащий 73-74 мас.% капролактама из способа HAS восстановления NO, 45,00 кг;

безводный твердый  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1,15-1,65 кг.

Способ восстановления NO означает процесс получения капролактама с использованием в качестве промежуточного соединения сульфата гидросиламина (HAS), полученного путем восстановления оксида азота (NO) водородом, что дает возможность уменьшить совместное конечное получение сульфата аммония до 2,2 кг на 1 кг капролактама.

Концентрация гидроксида, таким образом, эквивалентна 2,5 и 3,5 мас.% соответственно. Рабочую температуру поддерживают при 85°C.

| Данные анализа исходного необработанного раствора и растворов после обработки представлены ниже. Образец | CPL refract [%]     | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH    | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг р-ра] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [%] | n° пиков на ГХ |
|--|---------------------|-------------------------|-------|---------------------------------------|--|---------------------|-----------------------|----------------|
| Исходный раствор   | 74,41               | 25,3                    | 5,73  | 27,67 (кислотность)                   | 1285                                       | 0,0                 | 99,69                 | 8+1 (CPL)      |
| Раствор, обработанный 2,5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$  | 82,18 (выпаривание) | 17,60                   | 11,90 | 96,1 (щелочность)                     | 1216                                       | 0,381               | 99,85                 | 6+1 (CPL)      |
| Раствор, обработанный 3,5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$  | 82,65 (выпаривание) | 17,40                   | 11,85 | 90,4 (щелочность)                     | 1200                                       | 0,43                | 99,91                 | 5+1 (CPL)      |

Отмечено, что раствор неочищенного капролактама, полученный посредством способа, отличающегося от традиционного "способа Рашига" (но в равной или большей степени широко распространенного), также обладает сходными характеристиками с полученным в описанных выше примерах.

Пример 4. Обработка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

В тот же реактор, как описано в примере 1, и с применением тех же условий вводят следующее: раствор неочищенного капролактама, содержащий 82-84 мас.% капролактама из указанного способа восстановления, 45,00 кг;

безводный твердый  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1,15 кг.

Неочищенный капролактама, используемый в этом примере, получен из способа восстановления и поэтому сам по себе в большей степени загрязнен примесями. Отмечено, что содержание капролактама в процентах по массе, в большей степени сопоставимое с описанными выше примерами, зависит от использования меньшего количества воды в процессе извлечения, чем в процессе синтеза.

Концентрация гидроксида, таким образом, составляет 2,5 мас.%. Рабочую температуру поддерживают при 80°C в течение 2 ч, затем температуру снижают до 25-30°C на 2 ч 30 мин.

| Данные анализа | CPL refract | H <sub>2</sub> O KF | pH | Кислотность или щелочность | Потребление KMnO <sub>4</sub> | Зольные остатки | Чистота CPL | n° пиков |
|----------------|-------------|---------------------|----|----------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------|----------|
|----------------|-------------|---------------------|----|----------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------|----------|

| исходного<br>необработанно<br>го раствора и<br>раствора после<br>обработки<br>представлены<br>ниже.Образец | ст<br>[%] | [%]       |           | щелочность<br>[мэкв./кг]  | [мг/кг р-ра] | остатк<br>и [%] | по ГХ<br>[%<br>площадь<br>и пика] | в на<br>ГХ        |
|--|-----------|-----------|-----------|---------------------------|--------------|-----------------|-----------------------------------|-------------------|
| Исходный<br>раствор  | 84,1      | 15,1<br>0 | 4,20      | 74,6<br>(кислотност<br>ь) | н. п.        | 0,33            | 88,9                              | 24+1<br>(CPL<br>) |
| Обработанный<br>раствор  | 84,8      | 15,4<br>0 | 10,4<br>0 | 56,1<br>(щелочност<br>ь)  | н. п.        | 0,59            | 96,8                              | 14+1<br>(CPL<br>) |

Отмечено, что раствор неочищенного капролактама, полученного посредством способа восстановления, и, следовательно, имеющий более высокую концентрацию побочных продуктов, после обработки в соответствии с настоящим изобретением также обладает достаточно сходными характеристиками с полученным в описанных выше примерах.

Пример 5. Обработка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Продолжая обработку одной партии неочищенного капролактама, полученного из способа восстановления и, таким образом, особенно обогащенного побочными продуктами и имеющего повышенный исходный показатель кислотности, в тот же реактор, как описано в примере 1, с применением тех же условий вводят следующее:

раствор неочищенного капролактама, содержащий 70-75 мас.% капролактама из технологического процесса извлечения, 45,00 кг;

безводный твердый  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1,15 кг.

Концентрация гидроксида, таким образом, эквивалентна 2,5 мас.%. Выполняют два различных процесса: один при 80°C и один при 95°C в течение 2 ч 30 мин. Охлаждение при 25-30°C сохраняют одинаковым для обоих процессов.

| Данные<br>анализа<br>исходного  | CPL<br>refrac<br>t [%] | H <sub>2</sub> O<br>KF<br>[%] | pH       | Кислотност<br>ь или<br>щелочност<br>ь | Потреблен<br>ие $\text{KMnO}_4$<br>[мг/кг р-ра] | Зольны<br>е<br>остатк<br>и [%] | Чистот<br>а CPL<br>по ГХ | п°<br>пико<br>в на |
|---|------------------------|-------------------------------|----------|---------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------|--------------------|
| необработанно<br>го раствора и<br>раствора после<br>обработки<br>представлены<br>ниже.Образец |                        |                               |          | [мэкв./кг]                            |   |                                | [%<br>площадь<br>и пика] | ГХ                 |
| Исходный<br>раствор   | 70,6                   | 29,7<br>9                     | 4,5<br>0 | 141,7<br>(кислотност<br>ь)            | н. п.   | 0,14                           | 86,20                    | 38+1<br>(CPL<br>)  |
| Раствор,<br>обработанный<br>при 80 °C   | 71,26                  | 30,3                          | 11,<br>1 | 181<br>(щелочност<br>ь)               | н. п.   | 1,25                           | 97,67                    | 26+1<br>(CPL<br>)  |
| Раствор,<br>обработанный<br>при 95°C  | 71,12                  | 30,7<br>5                     | 11,<br>2 | 202<br>(щелочност<br>ь)               | н. п.   | 1,24                           | 96,10                    | 21+1<br>(CPL<br>)  |

В этом случае также отмечено, что раствор неочищенного капролактама, полученный посредством

способа восстановления и особенно обогащенный побочными продуктами, после обработки в соответствии с настоящим изобретением также обладает достаточно сходными характеристиками с полученным в описанных выше примерах. Также наблюдают, что некоторые побочные продукты были удалены полностью, и, таким образом, число побочных продуктов уменьшилось, при этом значительно уменьшилось количество других побочных продуктов.

Пример 6. Обработка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

В опытный реактор, выполненный из стали AISI 316, имеющий рабочий объем 3000 л и оснащенный мешалкой и внешним кожухом, вводят следующее:

раствор неочищенного капролактама, содержащий 75-80 мас.% капролактама из способа восстановления, 2500,00 кг;

безводный твердый  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (количества, используемые в последовательных испытаниях): 37,5 кг, 50,0 кг, 62,0 кг, 75,0 кг, 87,5 кг.

Таким образом, концентрация гидроксида в растворе неочищенного капролактама в различных экспериментальных испытаниях составляет 1,5 мас.%; 2,0 мас.%; 2,5 мас.%; 3,0 мас.%; 3,5 мас.% соответственно.

Суспензию при непрерывном перемешивании доводят до температуры 85°C путем подачи водяного пара низкого давления во внешний кожух и поддерживают в этих условиях в течение 2 ч. Затем подачу потока горячей воды прекращают и выполняют охлаждение водой температуры 25-30°C, поддерживая постоянное перемешивание. Суспензию выдерживают при этой температуре в течение 3 ч, затем ее подвергают фильтрованию через фильтрующий пресс с фильтрующей тканью, выполненной из полипропилена низкой проницаемости. При каждом фильтровании подготовку покрытия диатомовой землей продолжают посредством традиционной процедуры, известной для операций такого рода. После фильтрования был получен темно-желтый, но прозрачный раствор, не содержащий твердых веществ в суспензии.

Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанных растворов представлены ниже.

| Образец  | CPL<br>refrac<br>t [%] | H <sub>2</sub> O<br>KF<br>[%] | pH       | Кислотность<br>или<br>щелочность<br>[мэкв./кг] | Потреблен<br>и<br>е KMnO <sub>4</sub><br>[мг/кг р-ра] | Зольны<br>е<br>остатки<br>[%] | Чистота<br>CPL по<br>ГХ [%<br>площад<br>и пика] | п°<br>в на<br>ГХ |
|--|------------------------|-------------------------------|----------|--|---|-------------------------------|---|------------------|
| Исходный<br>раствор  | 76,0                   | 21,2<br>0                     | 4,0      | 215,8<br>(кислотность)                         | 3350  | н. п.                         | 82,8  | —                |
| Раствор,<br>обработанный<br>1,5%<br>$\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 75,1                   | 25,9                          | 9,9      | 142,0<br>(щелочность)                          | 3318  | н. п.                         | 93,1  | —                |
| Исходный<br>раствор  | 76,3                   | 21,9                          | 3,8      | 232,8<br>(кислотность)                         | 3334  | н. п.                         | 86,7  | —                |
| Раствор,<br>обработанный<br>2%<br>$\text{Ca}(\text{OH})_2$   | 77,9                   | 23,6                          | 10,<br>4 | 230,6<br>(щелочность)                          | 3397  | н. п.                         | 96,66   | —                |

|  |      |      |      |                        |      |       |       |   |
|--|------|------|------|------------------------|------|-------|-------|---|
| Исходный раствор                               | 83,5 | 15,7 | 4,6  | 197,1<br>(кислотность) | 2844 | н. п. | 87,7  | – |
| Раствор, обработанный 2,5% Ca(OH) <sub>2</sub> | 83,5 | 16,5 | 10,9 | 117,6<br>(щелочность)  | 2812 | н. п. | 98,0  | – |
| Исходный раствор                               | 79,2 | 19,4 | 4,5  | 217,6<br>(кислотность) | 2686 | н. п. | 81,32 | – |
| Раствор, обработанный 3% Ca(OH) <sub>2</sub>   | 80,8 | 20,1 | 11,6 | 208,0<br>(щелочность)  | 2148 | н. п. | 97,13 | – |
| Исходный раствор                               | 79,5 | 20,4 | 5,1  | 180,0<br>(кислотность) | 2907 | н. п. | 96,32 | – |
| Раствор, обработанный 3,5% Ca(OH) <sub>2</sub> | 78,9 | 20,6 | 10,7 | 66,2<br>(щелочность)   | 3033 | н. п. | 98,24 | – |

На основании представленных в таблице данных отмечено, что при использовании растворов неочищенного капролактама со значительной изменчивостью и относительно низкой степенью чистоты, о чем свидетельствует, в частности, показатель кислотности, обработка в соответствии с настоящим изобретением дает возможность получить нейтрализующий эффект и значительное повышение чистоты, измеряемой методом газовой хроматографии.

Твердое вещество, отбрасываемое после фильтрования в ходе этих испытаний, в среднем имеет следующий композиционный диапазон:

общее содержание сухого вещества: 70-80%;

влажность: 30-20%.

В расчете на общую влажную массу зольный остаток составляет приблизительно 30-35%, из которых 35-45% образуют органические вещества. Было выявлено, что содержание капролактама весьма умеренно (равно нескольким процентным пунктам), что означает существенное удаление органических примесей, даже если их содержание в исходном растворе неочищенного капролактама было повышенным.

Пример 7. Обработка Ca(OH)<sub>2</sub>.

В тот же реактор, как описано в примере 1, с применением тех же параметров технологического процесса вводят следующее:

раствор неочищенного капролактама, содержащий 72-73 мас.% капролактама из способа HAS Рашига, 45,00 кг;

дисперсию 30 мас.% безводного твердого Ca(OH)<sub>2</sub> в деминерализованной воде, поддерживаемой при перемешивании, 3,85 кг (1,15 кг сухого вещества).

В этом случае Ca(OH)<sub>2</sub> смешивают с раствором неочищенного капролактама в форме суспензии 30 мас.%, предварительно диспергированного в деминерализованной воде, поддерживая постоянное перемешивание.

Концентрация гидроксида, таким образом, составляет 2,5 мас.% относительно массы раствора неочищенного капролактама. Температура горячей стадии составляла 85°C.

Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанного раствора представлены ниже.

| Образец              | CPL refract [%] | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH   | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг р-ра] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [% площадь пика] | n° пик в на ГХ |
|----------------------|-----------------|-------------------------|------|---------------------------------------|--|---------------------|------------------------------------|----------------|
| Исходный раствор     | 72,1            | 28,0                    | 5,9  | 9,4 (кислотность)                     | 1185                                       | 0,0                 | 99,7                               | 9+1 (CPL)      |
| Обработанный раствор | 69,9            | 29,8                    | 11,2 | 58,7 (щелочность)                     | 1450                                       | 0,21                | 99,9                               | 3+1 (CPL)      |

Отмечено, что предварительное диспергирование Ca(OH)<sub>2</sub> в деминерализованной воде приводит к таким же результатам, как при прямом добавлении твердого Ca(OH)<sub>2</sub> в раствор неочищенного капролактама.

Пример 8. Обработка Mg(OH)<sub>2</sub>.

В тот же реактор, как описано в примере 1, с применением тех же параметров технологического процесса вводят следующее:

раствор неочищенного капролактама, содержащий 72-73 мас.% капролактама из способа восстановления, 45,00 кг;

безводный твердый Mg(OH)<sub>2</sub>, 1,15 кг.

Концентрация гидроксида, таким образом, составляет 2,5 мас.%. Температуру горячей стадии поддерживают при 85°C.

| Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанного раствора представлены ниже. Образец | CPL refract [%]    | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH  | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг р-ра] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [% площадь пика] | n° пик в на ГХ |
|---|--------------------|-------------------------|-----|---------------------------------------|--|---------------------|------------------------------------|----------------|
| Исходный раствор  | 82,0               | 17,4                    | 4,4 | 133,40 (кислотность)                  | н. п.                                      | 0,12                | 95,60                              | 22+1 (CPL)     |
| Обработанный раствор  | 83,1 (выпаривание) | 17,1                    | 6,7 | 49,7 (щелочность)                     | н. п.                                      | 0,29                | 97,34                              | 11+1 (CPL)     |

Гидроксид магния обладает сходными действиями с гидроксидом кальция.

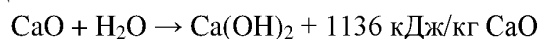
Пример 9. Обработка CaO.

В тот же реактор, как описано в примере 1, с применением тех же параметров технологического процесса вводят следующее:

раствор неочищенного капролактама, содержащий 72-73 мас.% капролактама из способа Рашига, 45,00 кг;

безводный твердый CaO, 0,90 кг.

Оксид кальция при контакте с водой почти сразу переходит в гидроксид с выделением тепла в соответствии со следующей реакцией:



При использовании оксида кальция (или оксида магния) в предварительной водной дисперсии или при последующем контакте оксида с водой раствора неочищенного капролактама эффективным взаимо-



действующим соединением, таким образом, по-прежнему является гидроксид.

Рабочую температуру поддерживают при 85°C. Концентрация оксида составляет 1,95 мас.%, но для указанной выше реакции она составляет 2,5 мас.% гидроксида кальция.

Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанного раствора представлены ниже.

| Образец                         | CPL refract [%]    | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH   | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг раствора] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [% площадь пика] | n° пик в на ГХ |
|---------------------------------|--------------------|-------------------------|------|---------------------------------------|--|---------------------|------------------------------------|----------------|
| Исходный раствор                | 72,1               | 28,0                    | 5,9  | 9,4 (кислотность)                     | 1185   | 0,0                 | 99,7                               | 9+1 (CP L)     |
| Раствор, обработанный при 85 °C | 78,3 (выпаривание) | 21,8                    | 11,2 | 73,4 (щелочность)                     | 1073   | 0,31                | 99,9                               | 4+1 (CP L)     |

Отмечено, что при использовании оксида кальция и того же исходного материала в тех же условиях также получают такие же эффекты, как и эффекты, полученные при использовании гидроксида кальция.

Пример 10 Обработка Al(OH)<sub>3</sub>.

Гидроксид алюминия (Al(OH)<sub>3</sub>) получают путем гидратации оксида алюминия. Алюминий не входит в состав семейства щелочноземельных металлов и является трехвалентным, тогда как используемые в этом способе щелочноземельные металлы являются двухвалентными. Однако алюминий демонстрирует поведение, очень похожее на поведение щелочноземельных металлов, и гидроксид алюминия широко доступен при очень умеренных затратах.

В тот же реактор, как описано в примере 1, с применением тех же условий вводят следующее: раствор неочищенного капролактама, содержащий 73-75 мас.% капролактама из способа восстановления, 45,00 кг;

безводный твердый Al(OH)<sub>3</sub>, 0,45 кг, 1,35 кг.

Концентрация гидроксида составляет 1,0 и до 3,0 мас.% соответственно. Температуру горячей стадии поддерживают при 75°C, а в ходе последующего охлаждения ее поддерживают при 25-35°C. Время контакта с гидроксидом алюминия на обеих стадиях обработки поддерживают на таком же уровне, как указано в приведенных выше примерах.

Данные анализа исходного необработанного раствора и обработанного раствора представлены ниже.

| Образец  | CPL refract [%]    | H <sub>2</sub> O KF [%] | pH   | Кислотность или щелочность [мэкв./кг] | Потребление KMnO <sub>4</sub> [мг/кг раствора] | Зольные остатки [%] | Чистота CPL по ГХ [% площадь пика] | n° пик в на ГХ |
|--|--------------------|-------------------------|------|---------------------------------------|--|---------------------|------------------------------------|----------------|
| Исходный раствор                               | 72,41              | 27,6                    | 5,01 | 38,14 (кислотность)                   | н. п.  | н. п.               | 97,93                              | 18+1 (CP L)    |
| Раствор, обработанный 1,0% Al(OH) <sub>3</sub> | 81,9 (выпаривание) | 18,8                    | 10,2 | 24,4 (щелочность)                     | н. п.  | 0,19                | 98,48                              | 14+1 (CP L)    |

|                                       |                       |      |      |                      |       |      |       |               |
|---------------------------------------|-----------------------|------|------|----------------------|-------|------|-------|---------------|
| Раствор, обработанный 3,0% $Al(OH)_3$ | 80,7<br>(выпаривание) | 19,1 | 11,4 | 36,4<br>(щелочность) | н. п. | 0,45 | 99,29 | 11+1<br>(CPL) |
|---------------------------------------|-----------------------|------|------|----------------------|-------|------|-------|---------------|

Отмечено, что при использовании гидроксида алюминия наблюдают как уменьшение числа побочных продуктов, так и уменьшение количества некоторых побочных продуктов по сравнению с исходным уровнем.

Пример 11. Обработка  $Ca(OH)_2$  и конечная очистка капролактама.

Раствор неочищенного капролактама обрабатывают  $Ca(OH)_2$  в том же реакторе, как в примере 2, и при применении тех же условий. Используемый раствор неочищенного капролактама был получен традиционным способом, в котором проводят взаимодействие между циклогексаноном и сульфатом гидроксиламина с целью получения циклогексаноноксима с последующей перегруппировкой Бекмана и отделением сульфата аммония. Обработку проводят, используя температуру 85°C на горячей стадии и две концентрации  $Ca(OH)_2$ : в первом случае 3,0 мас.%, а во втором случае 3,5 мас.%. Обработанный раствор после фильтрования имел следующие характеристики.

| Образец                               | CPL<br>refractive<br>t [%] | H <sub>2</sub> O<br>KF<br>[%] | pH   | Кислотность<br>или<br>щелочность<br>[мэкв./кг] | Потребление<br>$KMnO_4$<br>[мг/кг р-ра] | Зольные<br>остатки<br>[%] | Чистота<br>CPL по<br>ГХ [%<br>площадь<br>и пика] | n°<br>пико<br>в на<br>ГХ |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|------|--|---|---------------------------|--|--------------------------|
| Раствор, обработанный 3,0% $Ca(OH)_2$ | 73,0                       | 26,80                         | 10,8 | 83,4<br>(щелочность)                           | 1580                                    | 0,41                      | 98,48  | 14+1<br>(CPL)            |
| Раствор, обработанный 3,5% $Ca(OH)_2$ | 72,9                       | 26,75                         | 11,9 | 95,6<br>(щелочность)                           | 1200                                    | 0,45                      | 99,29  | 11+1<br>(CPL)            |

Затем два образца обработанного раствора подвергают конечной очистке в соответствии с настоящим изобретением: во-первых, выполняют обезвоживание для удаления воды с последующим выпариванием капролактама для отделения солей щелочных соединений многовалентных металлов и ректификацией капролактама с целью отделения легких побочных продуктов и тяжелых побочных продуктов.

Конечную очистку двух образцов раствора выполняют в установке с периодического действия, оснащенной двумя колоннами: первую используют для полного обезвоживания образцов, а вторую, оснащенную структурированными насадками типа Sulzer BX, используют для выполнения в последовательности фаз выпаривания капролактама с целью отделения солей щелочных соединений многовалентных металлов и ректификации с целью отделения легких побочных продуктов и тяжелых побочных продуктов. В частности, характеристики процесса конечной очистки, выполняемого для этих образцов, были следующими:

выпаривание воды в умеренном вакууме и при температурах ниже 100°C посредством колонны меньшего размера; конечные параметры выпаривания: давление, составляющее 120 мбар; температура от 48 до 50°C;

выпаривание и ректификация посредством колонны большего размера, оснащенной структурированными насадками Sulzer, фракций капролактама, полученных в высоком вакууме за несколько стадий; температура в верхней части колонны составляла от 122 до 127°C, а давление составляло приблизительно 6 мбар.

В установку подают приблизительно 45-55 кг раствора; удаление воды и фракционирование капролактама потребовало одинакового времени, составляющего по два дня для каждой стадии.

Результаты основных показателей качества центральной фракции, равные показателям конечного выхода ректифицированного капролактама после обработки 3,0% и 3,5%  $Ca(OH)_2$ , как описано выше и представлено ниже, в сравнении со стандартной спецификацией коммерческого капролактама.

| Образец   | Летучие<br>основания<br>[мэкв./кг] | Перманганатный<br>индекс (IP) | Перманганатное<br>число<br>[сухое<br>вещество]<br>[PN] | Оптическая<br>плотность при<br>290 нм | АР<br>НА | рН    | Кислотность<br>[мэкв./кг] | Щелочность<br>[мэкв./кг] |
|---|------------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------------|----------|-------|---------------------------|--------------------------|
| Стандарт  | менее 0,5                          | менее 5                       | более 15000  | менее 0,05                            | менее 5  | н. п. | менее 0,05                | менее 0,1                |
| Раствор,  | 0,35                               | 3,6                           | 15512  | 0,043                                 | 2,96     | 6,9   | 0,01                      | –                        |
| обработанный<br>3,0%<br>Ca(OH) <sub>2</sub>             |                                    |                               |  |                                       |          |       |                           |                          |
| Раствор,<br>обработанный<br>3,5%<br>Ca(OH) <sub>2</sub> | 0,45                               | 2,94                          | 15138,8  | 0,04                                  | 1,93     | 7,5   | –                         | 0,05                     |

Аналитические методы, используемые для верификации показателей качества, представляют собой стандартизованные методы, обычно используемые для капролактама.

Пример 12. Обработка Ca(OH)<sub>2</sub> и конечная очистка капролактама с использованием малых количеств гидроксида натрия на стадиях ректификации.

Раствор неочищенного капролактама обрабатывают Ca(OH)<sub>2</sub> в том же реакторе, как в примере 2, и при применении тех же условий. Используемый раствор неочищенного капролактама был получен традиционным способом посредством перегруппировки Бекмана после отделения сульфата аммония. Обработку проводят, используя температуру 85°C на горячей стадии при концентрации Ca(OH)<sub>2</sub> 2,5 мас.%. Обработанный раствор после фильтрования имел следующие характеристики.

| Образец  | CPL<br>refract [%] | H <sub>2</sub><br>O<br>KF<br>[%] | рН    | Кислотность<br>или<br>щелочность<br>[мэкв./кг] | Потребление<br>KMnO <sub>4</sub><br>[мг/кг р-ра] | Зольные<br>остатки<br>[%] | Чистота<br>CPL по<br>ГХ [%<br>площадь<br>и пика] | n°<br>пик<br>в на<br>ГХ |
|--|--------------------|----------------------------------|-------|--|--|---------------------------|--|-------------------------|
| Раствор,<br>обработанный<br>2,5 %<br>Ca(OH) <sub>2</sub> | 70,33              | 31,0                             | 11,43 | 133,4<br>(щелочность)                          | 1025   | 0,21                      | 99,68  | 7+1<br>(CPL)            |

Затем образец обработанного раствора подвергают конечной очистке в соответствии с настоящим изобретением: во-первых, выполняют обезвоживание для удаления воды с последующим выпариванием капролактама для отделения остаточных растворимых органических солей щелочных соединений многовалентных металлов, а затем собранный исходный выпаренный капролактама делят на две части:

- 1) первую часть направляют на конечную ректификацию в том же виде;
- 2) вторую часть исходного выпаренного капролактама сначала плавят (примечание: для этого испытания продукт извлекают и повторно плавят, тогда как в непрерывном процессе капролактама всегда поддерживается в расплавленном состоянии), смешивают с 0,2 % NaOH и оставляют в контакте на 2 ч при 90°C в атмосфере азота, после чего направляют на конечную ректификацию.

В обоих случаях конечную очистку выполняют в установке периодического действия, оборудованной двумя колоннами: первую использовали для полного обезвоживания образцов, а вторую (оборудованную структурированными насадками типа Sulzer BX) используют для выполнения в последовательности фазы выпаривания капролактама с целью отделения солей щелочных соединений многовалентных

металлов. На первой стадии используют следующие условия:

выпаривание воды в умеренном вакууме и при температурах ниже 100°C посредством колонны меньшего размера; конечные параметры выпаривания: давление 120 мбар, температура от 48 до 50°C;

выпаривание исходного капролактама в высоком вакууме при температуре в верхней части колонны от 122 до 127°C и давлении, составляющим приблизительно 6 мбар.

Исходный выпаренный капролактама, полученный на этой первой стадии, используют для выполнения двух конечных стадий ректификации с целью отделения легких побочных продуктов и тяжелых побочных продуктов без гидроксида натрия или при контакте с некоторым его количеством.

Обычные параметры условий перегонки капролактама были адаптированы следующим образом:

ректификация посредством колонны большего размера, оборудованной структурированными насадками Sulzer, фракций капролактама при температуре в верхней части колонны от 122 до 127°C и давлении, составляющем приблизительно 6 мбар.

Параметры дистилляции в обоих случаях были одинаковыми.

Результаты основных показателей качества центральной фракции, такие же, как показатели конечного выхода ректифицированного капролактама, в отсутствие и в присутствии NaOH, представлены ниже в сравнении со стандартной спецификацией коммерческого капролактама.

| Образец   | Летучие<br>основания<br>[мэkv./<br>кг] | Перманганатный<br>индекс (IP) | Перманганатное<br>число<br>[сухое<br>вещество]<br>[PN] | Оптическая<br>плотность при<br>290 нм | АР<br>НА | рН       | Кислотность<br>[мэkv./кг<br>] | Щелочность<br>[мэkv./кг<br>г] |
|---|--|-------------------------------|--|---------------------------------------|----------|----------|-------------------------------|-------------------------------|
| Стандарт  | менее<br>0,5                           | менее 5                       | более<br>15000   | менее<br>0,05                         | менее 5  | н.<br>п. | менее<br>0,05                 | менее<br>0,1                  |
| Раствор,<br>обработанный<br>2,5%<br>Ca(OH) <sub>2</sub> ,<br>без NaOH | 0,45                                   | 5,5                           | 5300   | 0,055                                 | 1,51     | 6,9      | 0,01                          | –                             |
| Раствор,<br>обработанный<br>2,5%<br>Ca(OH) <sub>2</sub><br>с NaOH     | 0,27                                   | 1,3                           | 19100  | 0,034                                 | 1,93     | 7,4      | –                             | 0,045                         |

Конечная ректификация с использованием некоторых малых количеств NaOH в безводном состоянии в контакте с капролактамом в комбинации с обработкой щелочными соединениями многовалентных металлов также остается одним из дополнительных способов повышения конечного качества продукта.

Аналитические методы, используемые для верификации показателей качества, представляют собой стандартизованные методы, обычно используемые для капролактама.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ очистки капролактама из водного раствора неочищенного капролактама, включающий следующие стадии:

(i) обработка раствора неочищенного капролактама путем приведения в прямой контакт с одним или более щелочных соединений многовалентных металлов при температуре от 50 до 110°C в течение от 1 до 5 ч при перемешивании таким образом, чтобы получить суспензию, где указанное одно или более щелочных соединений многовалентных металлов выбрано из группы, состоящей из гидроксидов двухвалентных щелочноземельных металлов; оксидов двухвалентных щелочноземельных металлов; гидроксида алюминия и их смесей;

(ii) охлаждение суспензии со стадии (i) и выдерживание ее при температуре от 20 до 35°C в течение

от 1 до 6 ч при перемешивании;

(iii) отделение твердых веществ от суспензии со стадии (ii) с получением водного раствора неочищенного капролактама.

2. Способ по п.1, где указанное одно или более щелочных соединений многовалентных металлов присутствует в общем количестве от 0,5 до 5 мас.% относительно общей массы суспензии.

3. Способ по п.1 или 2, где указанный многовалентный металл представляет собой щелочноземельный металл, выбранный из группы, состоящей из кальция и магния.

4. Способ по любому из пп.1-3, где указанное одно или более щелочных соединений многовалентных металлов присутствует в общем количестве от 2,0 до 3,5 мас.% относительно общей массы суспензии и в форме водной дисперсии, содержащей 30-40 мас.% указанных щелочных соединений относительно общей массы водной дисперсии.

5. Способ по любому из пп.1-4, где температура на стадии (i) составляет от 80 до 95°C.

6. Способ по любому из пп.1-5, где продолжительность стадии (i) составляет от 2 до 3 ч.

7. Способ по любому из пп.1-6, где температура на стадии (ii) составляет от 25 до 30°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, где продолжительность стадии (ii) составляет от 2 ч 30 мин до 3 ч 30 мин.

9. Способ по любому из пп.1-8, где отделение твердых веществ на стадии (iii) выполняют за две стадии, где на первой стадии выполняют отделение большей части суспендированных твердых веществ путем центрифугирования, а на второй стадии выполняют фильтрование остаточных мелких твердых веществ с помощью оборудования, работающего под давлением, оснащенного фильтрующей тканью, где на фильтрующую ткань нанесен слой диатомовой земли.

10. Способ по любому из пп.1-9, где раствор неочищенного капролактама получают способом синтеза капролактама путем перегруппировки Бекмана циклогексаноноксима или способом извлечения капролактама.

11. Способ по любому из пп.1-10, дополнительно включающий по окончании стадии (iii) следующие стадии:

(iv) обезвоживание водного раствора капролактама, полученного на стадии (iii), при температуре ниже 100°C и давлении от 35 до 45 мбар, с получением безводного неочищенного капролактама;

(v) сбор и выдерживание безводного неочищенного капролактама при 110-120°C в инертной атмосфере азота в течение 1,5-2,5 ч в реакторе с перемешиванием для завершения превращения остаточных органических солей;

(vi) выпаривание неочищенного безводного капролактама, полученного на стадии (v), с отделением таким образом образованных солей щелочных соединений многовалентных металлов;

(vii) ректификация капролактама, полученного на стадии (vi), посредством колонны для вакуумной фракционной дистилляции, оснащенной структурированными насадками, с отделением и продуванием легких побочных продуктов;

(viii) ректификация капролактама, полученного на стадии (vii), посредством колонны для вакуумной фракционной дистилляции, оснащенной структурированными насадками, с отделением очищенного капролактама от тяжелых побочных продуктов;

(ix) отжим продукта, остающегося в нижней части колонны по окончании стадии (viii), и ректификация полученного таким образом капролактама посредством колонны для вакуумной фракционной дистилляции, оснащенной структурированными насадками, с извлечением таким образом дополнительного количества остаточного капролактама.

12. Способ по п.11, дополнительно включающий отжим капролактама из остаточных продуктов, полученных на стадии выпаривания (vi), и ректификацию полученного таким образом жидкого компонента посредством колонны для вакуумной фракционной дистилляции, оснащенной структурированными насадками, с извлечением таким образом дополнительного количества остаточного капролактама.

13. Способ по п.11 и 12, где обезвоженный безводный капролактама со стадии (vi) смешивают с малыми количествами NaOH в количестве, составляющем от 0,05 до 0,5 мас.ч. относительно безводного капролактама, а затем подвергают указанную смесь стадиям ректификации/дистилляции.

14. Установка для очистки капролактама способом по любому из пп.1-13, отличающаяся тем, что она включает в себя:

(a) первый реактор, выполненный из нержавеющей стали и оснащенный мешалкой и внешним кожухом, для выполнения стадии (i) способа;

(b) второй реактор, выполненный из нержавеющей стали и оснащенный мешалкой и внешним кожухом, для выполнения стадии (ii) способа;

(c) станцию отделения для выполнения стадии (iii) способа, включающую в себя центрифугу и один или более фильтров под давлением, оснащенных фильтрующей тканью;

(d) колонну для обезвоживания фильтрованного раствора капролактама, полученного на стадии (iii), с удалением из него воды;

(e) выпарную станцию для удаления солей щелочных соединений путем выпаривания капролактама;

(f) станцию дистилляции, включающую в себя колонну для фракционной вакуумной дистилляции,

оснащенную структурированными насадками, для отделения капролактама от легких побочных продуктов, и колонну для фракционной вакуумной дистилляции, оснащенную структурированными насадками, для отделения капролактама от тяжелых побочных продуктов.

