



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2008년06월24일  
 (11) 등록번호 10-0841157  
 (24) 등록일자 2008년06월18일

(51) Int. Cl.

*C07D 201/16* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7011191  
 (22) 출원일자 2003년08월26일  
 심사청구일자 2007년01월26일  
 번역문제출일자 2003년08월26일  
 (65) 공개번호 10-2003-0089699  
 (43) 공개일자 2003년11월22일  
 (86) 국제출원번호 PCT/NL2002/000125  
 국제출원일자 2002년02월27일  
 (87) 국제공개번호 WO 2002/70475  
 국제공개일자 2002년09월12일  
 (30) 우선권주장  
 1017471 2001년03월01일 네덜란드(NL)

(56) 선행기술조사문헌

EP 0274111 A  
 US 2758991 A  
 WO 98/41502 A  
 WP 98/49140 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 성선영

**(54) 유기 용매에서 카프로락탐을 회수 및 정제하는 방법**

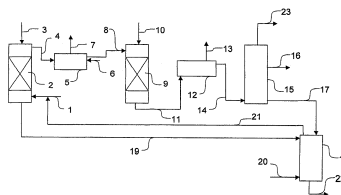
**(57) 요약**

본 발명은 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액으로부터 카프로락탐을 회수하는 방법에 관한 것으로서,

하기 공정들을 포함하는 것을 특징으로 한다:

- a) 물 또는 수성 알칼리 용액으로 상기 용액을 세척하여, 카프로락탐 및 유기 용매를 포함하는 세척된 용액과 세척 잔류물을 생성하는 공정;
- b) 상기 세척된 용액으로부터 유기 용매를 증발시켜 카프로락탐 생성물을 생성하는 공정;
- c) 선택적으로, 상기 카프로락탐 생성물을 수소화시키는 공정;
- d) 선택적으로, 상기 카프로락탐 생성물에서 물을 증발시키는 공정;
- e) 상기 카프로락탐 생성물을 증류하여 카프로락탐 및 증류 잔류물을 회수하는 공정;
- f) 물의 존재하에서 유기 용매로 상기 증류 잔류물을 추출하여 (i)유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 추출물과 (ii)수성 유출액을 수득하는 공정; 및
- g) 상기 추출물을 상기 공정 a) 또는 b)로 재순환시키는 공정.

**대표도**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 지방족 알콜 및 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 고리지방족 알콜로 이루어진 그룹으로부터 선택된 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액으로부터 카프로락탐을 회수하는 방법으로서,

하기 공정 a) 내지 e)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법:

- a) 물 또는 수성 알칼리 용액으로 상기 용액을 세척하여, 카프로락탐 및 유기 용매를 포함하는 세척된 용액과 세척 잔류물을 수득하는 공정;
- b) 상기 세척된 용액으로부터 유기 용매를 증발시켜 카프로락탐 생성물을 수득하는 공정;
- c) 상기 카프로락탐 생성물을 증류하여 카프로락탐 및 증류 잔류물을 회수하는 공정;
- d) 물의 존재하에서 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 지방족 알콜 및 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 고리지방족 알콜로 이루어진 그룹으로부터 선택된 유기 용매로 상기 증류 잔류물을 추출하여, (i) 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 추출물과 (ii) 수성 유출액을 수득하는 공정; 및
- e) 상기 추출물을 상기 공정 a) 또는 b)로 재순환시키는 공정.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

공정 c)에서 증류되기 이전에, 공정 b)의 카프로락탐 생성물이 수소화되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

공정 c)에서 카프로락탐 생성물을 증류하기 이전에, 단계 b)의 카프로락탐 생성물로부터 물을 증발시키는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

추출 공정은 알칼리의 존재하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

추출물은 공정 a)로 재순환되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

공정 d)에서 증류 잔류물과 세척 잔류물이 함께 추출되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

카프로락탐 용의 유기 용매는 잔류물(들)을 추출하기 위한 유기 용매와 동일한 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

제 7 항에 있어서,

유기 용매는 벤젠인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

세척 공정은 펄스형 충전 세척 컬럼(pulsed packed washing column)에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 10**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

공정 b)에서 유기 용매가 공기 혼합물로서 증발되는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 11**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

카프로락탐은 시클로헥사는 옥심의 베크만 자리옮김 반응(Beckmann rearrangement)에 의해서 수득되는 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서**

- <1> 본 발명은 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액에서 카프로락탐을 회수하는 방법에 관한 것이다.
- <2> 상기 방법은 예를 들면 WO-A-9849140에 개시되어 있다. 상기 특허공보에서는 물내 카프로락탐의 용액과 물내 암모늄 설페이트의 용액의 중화된 자리옮김 혼합물(neutralized rearrangement mixture)을 벤젠으로 추출하여 얻어진 유기상이 (알카리) 물로 세척된다고 개시되어 있다. 이 후에 벤젠은 세척된 벤젠 용액에서 증발되고, 물이 첨가된다. 그 후 물내 카프로락탐의 용액이 추가적으로 처리된다. 마지막 공정으로 물에서 카프로락탐을 증류 제거시킨다. WO-A-9849140에 개시된 방법의 단점은 카프로락탐의 손실이 수반된다는 것이다.
- <3> 카프로락탐이 회수될 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액을 시클로헥사는 옥심이 산을 사용하여 카프로락탐으로 전환되는 카프로락탐의 제조 방법에 이용한다. 상기 전환은 베크만 자리옮김 반응(Beckmann rearrangement)이라고 알려져 있다. 염기, 바람직하게 암모니아가 베크만 자리옮김 혼합물에 첨가되어, 중화된 베크만 자리옮김 혼합물을 생성한다. 상기 목적은 환경적이고, 경제적인 방법으로 전환의 반응 생성물로부터 가능한 완벽하고, 가능한 순수하게 시클로헥사는 옥심을 전환시킴에 의해서 형성된 카프로락탐을 분리시킬 뿐만 아니라 시클로헥사는 옥심의 자리옮김 반응에서 카프로락탐으로 시클로헥사는 옥심의 완전한 전환을 이루는 것이다.
- <4> 유기 용매 중의 카프로락탐의 용액으로부터 카프로락탐의 회수에서는 카프로락탐의 손실이 많은 위치에서 일어날 것이다. 카프로락탐 손실의 첫번째 주된 원인은 개시물질 및 보조물질과 카프로락탐 자체 또는 다른 물질과의 목적하지 않는 부반응으로, 가령 분해 또는 올리고머화에 의해서 일어난다. 카프로락탐 손실의 두번째 원인은 부반응에 의해서 형성되고, 개시물질 및 보조물질에 의해서 반응으로 도입된 불순물의 제거동안 일어나는 손실이다. 변색을 일으킬 수 있는 불안정한 화합물은 상기 불순물 사이에 있을 수 있다. 공지된 불순물의 예로는 변색 및 유색을 촉진시킬 수 있는 유리 알데히드 또는 케톤과 금속염이다. 또한 단일관능기 산 또는 아민 또는 중합화 조건하에서 상기 물질을 형성할 수 있는 화합물과 같이 사슬 종결제(chain terminator)로 작용하는 불순물은 중요하다.
- <5> 본 발명의 목적은 카프로락탐의 손실을 감소시키는 방법을 제공하는 것이다.
- <6> 상기 목적은 하기 공정들을 포함하는 방법으로 이루어질 수 있다:
- <7> a) 물 또는 수성 알카리 용액으로 상기 용액을 세척하여, 카프로락탐 및 유기 용매를 포함하는 세척된 용액과 세척 잔류물을 생성하는 공정;
- <8> b) 상기 세척된 용액으로부터 유기 용매를 증발시켜 카프로락탐 생성물을 생성하는 공정;
- <9> c) 선택적으로, 상기 카프로락탐 생성물을 수소화시키는 공정;
- <10> d) 선택적으로, 상기 카프로락탐 생성물에서 물을 증발시키는 공정;

- <11> e) 상기 카프로락탐 생성물을 증류하여 카프로락탐 및 증류 잔류물을 회수하는 공정;
- <12> f) 물의 존재하에서 유기 용매로 상기 증류 잔류물을 추출하여 (i)유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 추출물과 (ii)수성 유출액을 수득하는 공정; 및
- <13> g) 상기 추출물을 상기 공정 a) 또는 b)로 재순환시키는 공정.
- <14> 본 발명의 방법으로 카프로락탐의 손실이 감소되는 것이 발견되었다. 본 발명은 카프로락탐이 용액에서 효과적으로 회수될 수 있도록 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액을 처리할 수 있는 방법을 제공한다. 본 발명의 방법으로, 카프로락탐이 상기 용액에서 충분한 순도로 회수될 수 있고, 최소한의 에너지 및 장치를 사용하여 카프로락탐의 큰 손실없이 회수될 수 있다.
- <15> 청구된 공정 a)-f)사이에 다른 방법의 공정이 존재할 수 있다.
- <16> 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액내 카프로락탐의 농도는 비록 중요하지 않지만, 상기 용액은 통상 15 내지 35 중량%(전체 용액에 대해서)사이의 카프로락탐을 포함한다. 통상 상기 용액은 22 내지 28 중량% 사이의 카프로락탐을 포함한다.
- <17> 카프로락탐이 용해될 유기 용매는 통상 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 및/또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 지방족 또는 고리 지방족 알콜이 있다. 예로는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 트리클로로에탄 및 4-메틸-2-펜탄올이 있다. 벤젠이 바람직하다.
- <18> 본 발명의 방법의 공정 a)에서, 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액이 물 또는 수성 알칼리 용액으로 세척된다.
- <19> 수성 알칼리 세척이 사용된다면, 알칼리 용액으로 물내 알칼리금속 수산화물 및/또는 알칼리금속 탄산염을 포함하는 용액, 바람직하게 0.5-2.0 중량%의 강도를 갖는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 사용하는 것이 유익하다. 당분야의 통상의 지식을 가진 사람은 원래 용액을 세척함에 의해서 물 또는 알칼리 용액의 양을 측정할 수 있다. 대체로, 상기 양은 유기 용매에 용해된 카프로락탐의 용액에 대해서 0.1 내지 5 중량%사이이다.
- <20> 물 또는 수성 알칼리 세척은 유익하게 펄스형 충전 세척 컬럼에서 실시되며, 정제될 용액(유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함함)이 바닥에 도입되고, 물 또는 수성 알칼리 용액이 컬럼 상부에 도입된다. 상기 (알칼리) 수성 세척으로 유기 용매 및 카프로락탐을 포함하는 세척용액과, 세척 잔류물이 생성된다. 통상 상기 세척 잔류물은 물 및 카프로락탐을 포함한다. 연속적으로 상기 세척용액이 본 발명의 공정 b)로 운반된다.
- <21> 본 발명의 방법의 공정 b)에서, 유기 용매가 세척용액에서 증발된다. 특정의 적당한 증발용기로, 예를들면 컬럼이 사용될 수 있다. 바람직하게, 물의 존재하에서 증발이 실시된다. 더 바람직하게 유기 용매가 공비 혼합물로서 증발되는 경우에 공비 증류로서 증발이 실시된다. 상기 증발로 카프로락톤 생성물이 생성된다. 전형적으로 상기 카프로락탐 생성물은 수성 카프로락탐 혼합물이다. 상기 혼합물의 카프로락탐 함량은 통상 전체 스트림에 대해서 85 내지 99.9 중량%사이이다.
- <22> 공정 b)에서 수득된 카프로락탐 생성물이 선택적이지만, 그러나 바람직하게 공지된 수소화 촉매의 존재하에서 수소화된다. 상기 수소화가 예를들면 EP-A-635487에 기술된 방법으로 유익하게 실시될 수 있다.
- <23> 선택적으로 물이 선택적으로 수소화된, 카프로락탐 생성물에서 증발된다. 바람직하게, 물이 선택적으로 수소화된, 카프로락탐 생성물에서 증발된다. 물의 수소화 및/또는 증발후에, 카프로락탐 생성물이 증류되어 카프로락탐 생성물 및 증류 잔류물을 회수한다. 바람직하게, 상기 증류가 감압에서 실시된다. 바람직하게 상기 증류가 50kPa 미만, 더 바람직하게 20kPa 미만, 특히 10kPa 미만의 압력에서 실시된다. 바람직하게 상기 온도는 100 내지 200℃이고, 더 바람직하게 110 내지 180℃이다. 상기 온도는 증류가 실시되는 증류 컬럼의 바닥부에서의 온도를 나타낸다. 전형적으로 상기 증류는 카프로락탐 생성물에서 낮은 끓는점의 유기 불순물(카프로락탐보다 낮은 끓는점을 가짐)을 분리하는 것 및/또는 카프로락탐 생성물에서 높은 끓는점의 유기 불순물(카프로락탐보다 높은 끓는점을 가짐)을 분리하는 것을 포함한다. 통상, 상기 증류는 제1 공정에서, 바닥 생성물로 높은-끓는점의 불순물을 포함하는 카프로락탐 생성물을 남기면서 카프로락탐 생성물에서 낮은 끓는점 불순물을 상부 생성물로 분리하는 것이고, 제2 공정에서 카프로락탐 및 높은 끓는점의 불순물을 포함하는 증류 잔류물을 바닥 생성물로 남기면서 정제된 카프로락탐을 상부 생성물로 분리하는 것이다.
- <24> 증류 잔류물은 물의 존재하에서 유기 용매로 본 발명의 방법의 공정 f)에서 추출하여, (i)유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 추출물과, (ii)불순물을 포함하는 수성 유출액을 수득하는 것이다. 비록 카프로락탐의

농도 및 불순물의 농도는 중요하지 않지만, 증류 잔류물이 통상 카프로락탐의 80 내지 99.5 중량%와, 불순물 0.5 내지 20 중량%를 포함한다. 통상 불순물의 농도는 1 내지 5 중량%사이(카프로락탐의 양에 대해서)이다.

- <25> 추출 f)는 보통 온화한 온도, 통상 20 내지 60℃의 온도에서 실시한다. 상대적으로 높은 온도, 대체로 100℃ 이상의 온도에서 진공하에서 증류 미세 정제방법 대신에 추출방법을 사용하여, 놀랍게도 양호하고, 장비가 간단하게 카프로락탐을 회수할 수 있는 것을 알았다. 증류에 대한 추출의 부가적 잇점은 잔류물 증류의 조건하에서 발생하는 부반응 생성물의 형성 및 카프로락탐의 손실이 방지된다는 것이다. 상기는 카프로락탐의 품질을 향상시키고, 또한 카프로락탐의 수득율을 증가시킨다.
- <26> 추출 f)의 압력은 중요하지 않지만, 0.1 내지 1MPa이다.
- <27> 추출 f)가 물의 존재하에서 유기 용매를 사용하여 실시된다. 유기 용매로서, 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 및/또는 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 지방족 또는 고리지방족알콜을 사용할 수 있다. 예로는 벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 트리클로로에탄 및 4-메틸-2-펜탄올이 있다. 벤젠이 바람직하다. 바람직하게 원용액의 유기 용매 및 추출용 유기 용매는 같다. 당분야의 통상의 지식을 가진 사람은 유기 용매의 적정량 및 물의 적정량을 용이하게 측정할 수 있다. 알카리의 존재하에서 추출을 실시하는 것은 추출 효율이 추가적으로 향상되는 것을 발견하였다. 예를들면 더 작은 추출장치가 사용될 수 있으며 및/또는 추출물내 불순물의 양이 알카리의 존재하에서 추출을 실시하는 경우 더 낮출 수 있다. 알카리의 양은 알카리의 존재하에서 카프로락탐의 분해가 일어날 수 있다는 것을 알았기때문에 너무 높지 않은 것이 바람직하다. 당분야의 통상의 지식을 가진 사람은 알카리의 적정량을 결정할 수 있다. 바람직하게, 상기 추출 f)이 0.001 내지 5wt%의 알카리, 더 바람직하게 0.001 내지 2wt%의 알카리의 존재하에서 실시한다(유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 원용액에 대해서). 바람직하게 수산화나트륨 또는 수산화칼륨이 알카리로 사용된다.
- <28> 상기 추출 f)로 유기 용매에 용해된 카프로락탐을 포함하는 추출물과, 불순물 및 매우 소량의 카프로락탐을 주로 포함하는 수성 유출액이 생성된다. 상기 수성 유출액은 예를들면 생정제(biopurification)를 실시할 수 있다.
- <29> 상기 추출 f)이 통상의 액체-액체 접촉기(contactor)로, 예를들면 혼합기-침전기(mixer-settlers), 펄스형 충전 컬럼(pulsed packed column) 또는 회전 디스크 컬럼(rotating disc column)에서 실시될 수 있다. 상기 추출은 바람직하게 역전류로 작동하는 수직 배치 용기에서 실시되는 것이 바람직하며, 용기의 상부에 추출될 증류 잔류물이 공급되고, 바닥부에 유기 용매 및 선택적으로 물이 공급된다. 상기 경우에, 추출물 및 수성 유출액이 컬럼의 상부 및 바닥부에서 각각 수득된다.
- <30> 본 발명의 방법에서, 상기 추출물이 공정 a) 또는 b)로 재순환된다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 상기 추출물이 공정 a)로 재순환되며, 이는 정제를 향상시키기때문이다.
- <31> 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 세척 잔류물 및 증류 잔류물이 함께 f)에서 추출된다. 본 발명의 상기 구체예에서, 카프로락탐의 손실이 부가적으로 감소되는 것을 알았다. 유익하게, 상기 세척 및 증류 잔류물이 먼저 혼합되고, 그리고 수득된 혼합물이 추출된다. 본 발명의 구체예는 처리후 2번의 분리가 요구되지 않기때문에 유익하며, 장치 비용이 크게 감소되고, 방법은 업셋의 영향을 덜 받도록 된다.
- <32> 본 발명의 더 바람직한 구체예에서, 상기 세척 잔류물 및 증류 잔류물이 함께 f)에서 추출되고, 수득된 추출물이 공정 a)로 재순환된다. 놀랍게도 본 발명의 구체예는 최종의 수득된 카프로락탐의 품질을 손상시키지 않거나 또는 실질적으로 손상시키지 않고 물 또는 알카리 세척 컬럼에 공급될 수 있는 추출물을 수득한다. 상기는 특히 추출 공정 f)가 세척 공정 a)에서와 같은 용매로 실시되기 때문에 놀랍다. 이는 세척(세척용액)하는 동안 유기 용매 및 카프로락탐을 포함하는 용액으로 들어가는 불순물은 추출하는 동안 유기 용매(추출물)내 용해된 카프로락탐을 포함하는 용액으로 들어가지 않으며, 비록 세척 및 추출 장치에서 조건(농도 및 용매)이 비교가능하다. 세척작업동안 거품을 일으키는 불순물의 축적은 실제로 관찰되지 않았다.
- <33> 본 발명에 따른 방법은 특히 공지된 시클로헥사는 옥심 제조방법과 조합하여 실시하기에 적당하며, 여기서 정제될 용액의 더 낮은 불순물 함량을 내기위해서 과도한 조치가 얻어지는 경우에 불순물의 형성이 없거나 또는 상대적으로 적게 형성된다. 그러므로, 본 발명에 따른 방법은 HPO 방법에 따른 시클로헥사는 옥심의 제조방법과 조합하여 유익하게 사용된다(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1986, Vol A5, p.35).
- <34> 본 발명은 하기 도면에 개시된 도식도와 실시예를 참고하여 설명되며, 이에 본원발명이 제한되지 않는다.
- <35> 도 1에서, 15-30 중량%의 카프로락탐 함량을 갖는 벤젠에 용해된 카프로락탐의 용액은 알카리 세척 컬럼(2)의

바닥부로 공급라인(1)을 통해서 공급되며, 이는 예를들면 펄스형 컬럼으로 디자인될 수 있다. 알카리 세척 컬럼(2)의 상부에, 수성 0.5-2.0wt% 알카리 용액이 라인(3)을 통해서 세척 컬럼으로 도입되고, 상기 중량범위의 용액은 벤젠 공급물의 0.1-5.0wt%에 상응하는 것이다. 라인(4)은 카프로락탐 및 벤젠을 포함하는 세척용액을 벤젠 증발 장치(5)로 운반한다. 벤젠 증발이 라인(6)을 통해서 공급되는 물로 공비 증류에 의해서 실시된다. 벤젠이 라인(7)을 통해서 증발기를 떠난다. 카프로락탐이 물로 전달되고, 소위 약 93-99 중량%의 카프로락탐의 농도를 갖는 카프로락탐 생성물이 목적한다면 라인(8)을 통해서 수소화 컬럼(9)으로 운반되고, 여기에 라인(10)을 통해서 수소가 공급된다. 상기 수소화는 선택적이다. 이후에, (선택적으로 수소화된) 카프로락탐 생성물이 라인(11)을 통해서 탈수될 최종 물 증발기(12)로 공급된다. 증발된 물은 라인(13)을 통해서 배출되고, 현재 약 99.5 중량%의 카프로락탐으로 증발될 카프로락탐 생성물이 분획된 진공 증류장치(15)로 공급된다. 정제된 카프로락탐이 저장되도록 라인(16)을 통해서 배출된다. 라인(17)을 통해서, 증류 장치(15)에서 증류 잔류물이 추출컬럼(18)으로 공급되고, 라인(19)을 통해서 알카리 세척 컬럼(2)에서 세척 잔류물을 수득한다. 상기 2개의 공정 스트림은 컬럼(18)에서 벤젠으로 추출되도록 한다. 벤젠이 라인(20)을 통해서 공급된다. 상기 벤젠에 의해서 상기 2개의 공정스트림에서 추출된 카프로락탐, 소위 추출물이 알카리 세척 컬럼(2)의 바닥부에 공급라인(1)으로 약 10-25 중량% 카프로락탐을 포함하는 벤젠 스트림으로 라인(21)을 통해서 되돌아간다. 많은 불순물 및 소량의 카프로락탐을 포함하는 유출액이 예를들면 라인(22)을 통해서 생정제된다. 상기가 유익하며, 라인(13)을 통해서 배출된 물이 추출에 공급될 수 있다. 증류장치(15)에서 낮은 끓는점의 불순물이 라인(23)을 통해서 배출된다. 실제로 (15)로 나타내는 증류장치는 2개 또는 3개의 컬럼으로 구성된다.

- <36> 모든 실시예에서, 주어진 명세서는 하기 ISO 표준을 사용하여 측정된다:
- <37> PAN: ISO DIS 8660-플라스틱-카프로락탐의 퍼망가네이트 지수의 측정-분광학적 방법, 제1판 개정판(ISO 8660:1988).
- <38> 2000-04-20에 개시된 보팅(voting), 2000-09-20에 종료된 보팅.
- <39> E290:ISO 7059-산업적 용도에 있어서의 카프로락탐-290nm의 파장길이에서 흡광도 측정.
- <40> 제1판-1982-12-01(Ref. No. ISO 7059-1982(E))
- <41> 휘발성 베이스(VB) ISO 8112-산업적 용도에 있어서 카프로락탐-50% 수성 카프로락탐 용액의 색상 측정-Hazen 단위로 표시(platinum cobalt scale)-분광학적 방법.
- <42> 제1판-1984-11-15(Ref. No. ISO 8112-1984(E))

**실시예**

- <43> 실시예 1
- <44> 베크만 자리옮김 반응에서 수득된 미정제의 카프로락탐은 중화후에 종래의 방법에 따라 벤젠으로 추출되어, 벤젠내 용해된 20 중량%의 카프로락탐의 용액이 형성된다. 상기 용액 중에서, 소위 벤젠 카프로락탐의 310 l/h가 펄스형 세척 컬럼의 바닥부에 공급된다. 세척 컬럼은 10cm의 직경, 5m의 높이를 가지며, 2.5cm의 패킹링(packing rings)으로 충전된다. 세척 컬럼의 상부를 통해서, 1.0 중량%의 NaOH를 갖는 물 3.4 l/h가 공급된다. 세척 컬럼내 온도는 40℃이다. 세척 컬럼의 상부에 세척된 벤젠 카프로락탐이 배출되면서, 46 중량%의 카프로락탐 및 0.06 중량%의 NaOH를 갖는 물/카프로락탐 혼합물이 세척 잔류물로서 세척 컬럼의 바닥부를 떠난다.
- <45> 상기 언급된 세척된 벤젠 카프로락탐은 물이 첨가되는 공비 증류에 의해서 벤젠에서 유리되고, 그리고 수소화된다. 수소화 공정을 떠나는 공정 스트림은 여전히 물을 포함하며, 연속적으로 주된 스트림으로 다량의 유리된 물에 공급되고, 1m의 구조적 패킹높이를 갖는 증류컬럼에서 1-1.5kPa의 압력에 연속 최종 증류 공정으로 공급된다. 분리 또는 분할은 10 중량%의 공급물이 바닥 스트림인 증류 잔류물로 증류 컬럼을 떠나도록 설정된다. 증류 컬럼을 떠난 정제된 카프로락탐(이후에 최종 카프로락탐 생성물이라 함)은 하기의 성질을 갖는다: PAN=2.2; E290=0.06; 색상=1.
- <46> 세척 잔류물 및 증류 잔류물의 동량이 조합되어 72.1 중량%의 카프로락탐, 물 및 아미노카프로산, 카르복실산 및 설폰산과 같은 불순물 2.2 중량%를 포함하는 수성 카프로락탐 혼합물이 된다. 이후에 최종 잔류물이라 하는 혼합물은 그안에 포함된 카프로락탐을 회수하기위해서 추가적으로 처리된다.
- <47> 최종 잔류물 중에서 40 l/h가 직경 10cm인 5m 높이의 펄스형 추출 컬럼의 상부로 공급되고, 2.5cm의 패킹링이 제공된다. 바닥부에 140 l/h의 벤젠이 공급된다. 추출온도는 40℃이다. 컬럼의 상부를 떠나는 벤젠/카프로락

탐 스트림은 19.1 중량%의 카프로락탐을 포함한다. 상기 공정 스트림이 알카리 세척 컬럼으로 공급되는 벤젠 카프로락탐의 대체물로 대략 15 중량%가 사용되고, 모든 이미 기술된 작업을 거친다. 증류컬럼을 떠나는 정제된 카프로락탐인 최종 카프로락탐 생성물이 하기의 성질을 갖는다:

<48> PAN=2.2; E290=0.06; 색상=1.

<49> 비교 실시예 A

<50> 실시예 1에 기술된 추출을 사용하여 최종 잔류물에서 카프로락탐을 회수하는 대신에, 최종 잔류물이 증류 기술을 사용하여 추가적으로 처리된다. 배치 증류에서 먼저 물이 제거되고, 압력을 일정하게 감소시켜서 바닥 온도가 130°C 이상 올라가지 않게 한다. 1.5kPa에서, 바닥 온도가 130°C 이상 올라가는 경우, 배치 증류가 정지된다; 생성된 카프로락탐이 80°C로 냉각되고, 1m 높이의 구조 패키징이 제공된 연속 증류 컬럼으로 공급된다. 컬럼은 1.5kPa의 압력에서 작동된다. 열을 공급하기위해서 필름 증발기가 사용된다. 바닥 온도는 130°C이다. 점도를 증가시킴에 의해서 물질로 공급되는 열이 불충분하게 되며, 증류물은 공급물의 많아야 66 중량%가 된다. 대규모 기술 작업에서 비올로 라인내, 15중량부의 카프로락탐 증류물이 주된 스트림에서 85중량부의 정제된 카프로락탐과 상기 실시예 1에서 기술된 것과 같이 혼합된다. 그리고 최종 카프로락탐 생성물은 하기의 성질을 갖는다:

<51> PAN=5; E290=0.25; 색상=2.

<52> 실시예 1의 최종 카프로락탐 생성물 및 비교 실시예 A의 최종 카프로락탐 생성물의 성질의 시험은 본 발명에 따른 방법으로 수득된 최종 카프로락탐 생성물이 비교 실시예 A에서 수득된 것보다는 우수한 성질을 수득하는 것을 보여준다.

도면

도면1

