



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

215078

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 D 201/04

(22) Přihlášeno 10 05 72

(21) (PV 3130-72)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 07 05 71
(7106341) Nizozemsko

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72) (73)

Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

DE ROOIJ ABRAHAM HERMANUS, GELEEN (Nizozemsko)

(54) Způsob výroby laktamů

Vynález se týká způsobu výroby laktamů intramolekulárním přesmykem odpovídajících ketoximů v prostředí obsahujícím kyselinu sírovou extrakcí organickým rozpouštědlem nemísitelným s vodou. Tento způsob se vyznačuje tím, že se zmíněné prostředí, obsahující kyselinu sírovou a laktam, mísí nejprve s vodným roztokem obsahujícím síran amonný, načež se po extrakci kyselý roztok síranu amonného ve vodě, prostý laktamů, popřípadě po delším koncentrování tepelně rozkládá při 950 až 1 050 °C za regenerování plynu obsahujícího kyslíčník siřičitý.

Předmětem vynálezu je způsob výroby laktamů, zvláště epsilon-kaprolaktamu, z odpovídajících ketoximů.

Je známo, že lze laktamy získat intramolekulárním přesmykem - známým jako Beckmannův přesmyk - z oximů alicyklických ketonů, přičemž se tento přesmyk provádí v silně kyselém prostředí, katalyzujícím uvedenou reakci.

Jako vhodného silně kyselého prostředí se používá vedle kyseliny sírové např. kyseliny fosforečné, nebo směsi kyseliny octové a anhydridu kyseliny octové, nebo taveniny kyselého síranu amonného, v praxi však se při přesmyku oximu cyklohexanonu na epsilon-kaprolaktam - a to se týká v současné době největšího množství ve velkém vyráběného laktamu - používá obecně 6% oleum (podle hmotnosti) v poměru 1 mol suchého oximu na 1,5 mol kyseliny sírové. Stopy vlhkosti, které jsou v použitém oximu, se odstraní volným kyslíčnickem sírovým v oleu. Reakce v tomto prostředí se provádí za teploty asi 125 °C.

Tímto způsobem se dá vyrobit rychle, v nepřetržitém provozu a ve velmi vysokém výtěžku epsilon-kaprolaktam z oximu cyklohexanonu.

S postupem jsou však spojeny velké obtíže, totiž vedlejší produkce síranu amonného.

Aby totiž bylo možno oddělit laktam od zbylého reakčního prostředí, obsahujícího kyselinu sírovou, otupuje se obvykle kyselost reakčního prostředí vodným roztokem amoniaku až na pH asi 4,5 přičemž vyplave vrstva s obsahem laktamu nad asi 40% roztokem síranu amonného, obsahujícím jen malé množství laktamu, a dělení obou kapalných vrstev je snadné. Z obou uvedených vrstev se dá získat laktam, obvykle extrakcí.

Při takovém postupu se kyselina sírová, použitá při přesmyku, a rovněž i oleum převádějí beze zbytku na síran amonný, a tím připadá na tunu epsilon-kaprolaktamu jako konečného produktu vyrobeného asi 1,7 až 1,9 tuny síranu amonného jako vedlejšího produktu.

Dále je třeba vzít v úvahu, že se při přípravě laktamů vychází ponejvíce z ketoximů, které jako takové vznikají reakcí odpovídajícího ketonu se síranem hydroxylaminu.

Ve velkém se síran hydroxylaminu ponejvíce získává použitím Raschigova postupu, založeném na redukci dusitanu amonného kyslíčnickem siřičitým v roztoku obsahujícím hydrogensířičitan amonný, přičemž se jako vedlejší produkt tvoří amonná sůl hydroxylamindisulfonové kyseliny. Při hydrolyse uvedené soli s následující neutralizací amoniakem vzniká roztok síranu hydroxylaminu a síranu amonného.

Při reakci tohoto roztoku s ketonem, např. s cyklohexanonem, vzniká kromě očekávaného oximu cyklohexanonu opět asi 40% (podle hmotnosti) roztok síranu amonného, a po odpaření tohoto roztoku připadá na tunu vyrobeného epsilon-kaprolaktamu jako konečného produktu opět 2,5 až 2,7 tuny síranu amonného jako vedlejšího produktu.

To znamená, že spolu s produkcí síranu amonného při přesmyku oximu, což odpovídá 1,7 až 1,9 tun, připadá na tunu vyrobeného epsilon-kaprolaktamu jako konečného produktu 4,2 až 4,6 tun síranu amonného jako vedlejšího produktu.

Řečený síran amonný se sice používá v tropických a subtropických krajích jako dusíkaté hnojivo, avšak vyhlídky na odbyt, který by se vyplatil, nejsou příliš slibné se zřetelem na klesající ceny, ale zvláště se zřetelem na vysoké náklady při přepravě produktu do uvedených krajín.

Úkolem tohoto vynálezu je vyvinutí postupu bez síranu amonného; lze to uskutečnit tak, že se roztoky síranu amonného, získané jako vedlejší produkt v nejrůznějších fázích postupu, nakonec spalují se zřetelem na regenerování kyslíčnicku siřičitého.

Tímto způsobem regenerovaný kysličník siřičitý kryje potom opět spotřebu kysličníku siřičitého při Raschigově postupu výroby síranu hydroxylaminu, jakož i spotřebu kysličníku siřičitého při výrobě olea, potřebného při Beckmannově přesmyku.

Zásadní znak postupu podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že se roztok síranu amonného, vznikající jako vedlejší produkt při synthese hydroxylaminu podle Raschiga a při synthese oximu, používá k otupení kyselosti směsi laktanu a kyseliny sírové, vzniklé při Beckmannově přesmyku.

Z této směsi, jejíž kyselost byla uvedeným způsobem otupena, kterou je v podstatě roztok laktanu a hydrogensíranu amonného ve vodě s obsahem malého množství síranu amonného, se dá nyní extrakcí organickým rozpouštědlem, rozpouštějícím laktan, ale nerozpustným ve vodě, získat laktan, a roztok, nyní prostý laktanů, má tak vysokou koncentraci, že lze známým způsobem získat spalováním kysličník siřičitý.

Je třeba poznamenat, že oddělování laktanu extrakcí reakční směsi, obsahující laktan a kyselinu sírovou, po zředení této směsi a částečném otupení kyselosti na stav vhodný pro extrakci organickým rozpouštědlem bylo již dříve navrhováno. Podle stupně kyselosti, směsi, jež se má extrahovat, jsou uváděna jako extrakční činidla pro méně kyselé reakční směsi benzen a toluen, pro silněji kyselé směsi chloroform a další chlorované deriváty uhlovodíků, jako je např. 1,2-dichlorethan a 1,1,2,2-tetrachlorethan.

Bylo již též navrženo extrahovat laktan ze směsi laktanu a kyseliny sírové, kde stupeň kyselosti před extrakcí byl otupen přidáváním takového množství síranu amonného a vody, že se molární poměr síranu amonného ke kyselině sírové v extrahovaném roztoku uvede na hodnotu 0,75:1. Při těchto známých návrzích nedošlo až dosud nikdy k podnětu, aby byly roztoky, odtékající ze synthese hydroxylaminu a oximačního postupu s obsahem síranu amonného využity k otupování směsi, jež se má extrahovat, a jež obsahuje laktan a kyselinu sírovou. Uvedený roztok síranu amonného je právě proto tak vhodný, že obsahuje právě tak mnoho vody, že zůstává po smísení se směsí po přesmyku jako roztok. Tedy přimíchávání vody k udržení v rozpuštěné formě není nutné.

Postup podle tohoto vynálezu se dá provádět hospodárněji ve srovnání s postupy, při kterých se používají ke zpětnému získání kysličníku siřičitého všechny roztoky síranu amonného, získané jako vedlejší produkt z různých fází postupu, tj. z přípravy hydroxylaminu, z oximace, přesmyku laktanu a izolace laktanu.

Při postupu podle tohoto vynálezu se spotřebuje na mol epsilon-kaprolaktanu jako hotového produktu nejvýše 4,4 mol amoniaku, a toto množství je potom k dispozici ve formě 50 až 60% roztoku síranu amonného nebo hydrogensíranu amonného, a z tohoto roztoku se získává spálením kysličník siřičitý.

Při porovnávání způsobu bez použití opatření podle tohoto vynálezu se spotřebuje na mol epsilon-kaprolaktanu 7,4 mol amoniaku, toto množství se získá ve formě roztoku síranu amonného o koncentraci 40% hmotnostních, a z tohoto roztoku se dá rovněž spálením získat kysličník siřičitý nebo odpařením a krystalizací síran amonný.

Podstatou vynálezu je tedy způsob výroby laktanů intramolekulárním přesmykem odpovídajících ketoximů v prostředí obsahujícím kyselinu sírovou za získávání laktanů z uvedeného prostředí, obsahujícího kyselinu sírovou, extrakcí organickým rozpouštědlem nemísitelným s vodou jako chloroformem, při němž se zmíněné prostředí, obsahující kyselinu sírovou a laktan, smísí nejprve s vodným roztokem obsahujícím síran amonný, který odpadá jako vedlejší produkt při synthese síranu hydroxylaminu redukcí dusitanu amonného kysličníkem siřičitým, jakož i při zpracování tohoto roztoku síranu hydroxylaminu oximací ketonů za vzniku ketoximu, načež se po extrakci kyselý roztok síranu amonného ve vodě, prostý laktanů, popřípadě po další koncentraci tepelně rozkládá za regenerování plynu obsahujícího kysličník siřičitý.

Provádění tohoto postupu je schematicky znázorněno na připojeném obr. 1. Zde znamená A pásmo syntézy hydroxylaminu, B pásmo oximace, C pásmo syntézy olea, D značí reakční pásmo, v němž probíhá Beckmannův přesmyk, E je směšovací pásmo, F extrakční pásmo a G spalovací pásmo pro tepelný rozklad roztoků obsahujících sírany. Vedeními 1, 2 a 3a se vedou do pásma syntézy hydroxylaminu potřebné reakční složky, a to amoniak, roztok dusitanu sodného a kysličník siřičitý.

Ve smyslu rovnice $\text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{SO}_2 \longrightarrow \text{HON}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ se nejprve za nižší teploty např. 0 °C, získá roztok amonné soli kyseliny hydroxylamindisulfonové, který se potom zahřeje, tím se amonná sůl kyseliny hydroxylamindisulfonové hydrolysuje a přechází ve smyslu rovnice $\text{HON}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONHSO}_3\text{NH}_4 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$ a $\text{HONHSO}_3\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HONH}_3\text{NH}_4\text{SO}_4$ na roztok, obsahující hydroxylamonium-amoniiumsulfát a hydrogensíran amonný.

Po otupení amoniakem odtéká z pásma A syntézy hydroxylaminu vedením 4 roztok, obsahující síran hydroxylaminu, do pásma B oximace, kde reaguje sůl hydroxylaminu s ketonem, přiváděným potrubím 5, za vzniku oximu. Vhodné hodnoty pH pro tuto reakci lze dosáhnout přívodem vodného roztoku amoniaku vedením 14. Vzniklý oxim se vede potrubím 6 do reakčního pásma D, kam se současně vedením 7 připouští z pásma C syntézy olea množství olea, které je potřebné pro Beckmannův přesmyk. Z pásma D přesmyku proudí vedením 8 reakční směs laktamu a kyseliny sírové do směšovacího pásma E, kde se tato směs podle vynálezu míchá s roztokem síranu amonného, přiváděným vedením 2 a získaným po oddělení oximu vzniklého v pásmu B oximace.

Ze směšovacího pásma E se vede potrubím 10 vzniklý roztok laktamu, síranu amonného a kyseliny sírové ve vodě do extrakčního pásma F, kde dochází k protiprouděné extrakci laktamu extrakčním činidlem, přiváděným potrubím 11, rozpouštějícím laktam a nemísitelným s vodou. Z extrakčního pásma F se vede roztok laktamu v organickém extrakčním činidle vedením 12 do nezakresleného dělicího pásma, a zde dochází odpařením extrakčního činidla a/nebo promytím vodou k dělení rozpuštěného laktamu a extrakčního činidla, načež se extrakční činidlo znovu přivádí potrubím 11 do extrakčního pásma F.

Roztok síranu amonného a kyseliny sírové, prostý laktamu, se vede potrubím 13 do spalovacího pásma G, kde dochází za vysoké teploty k tepelnému rozkladu, a síra, vázaná zprvu jako síranový radikál, se uvolňuje ve formě kysličníku siřičitého, a tento plyný kysličník siřičitý se vede potrubím 3 a 3a, popřípadě 3b do pásma A syntézy hydroxylaminu, popřípadě do pásma C syntézy olea.

Tepelný rozklad roztoku, obsahujícího síran amonný a kyselinu sírovou, se může provádět ve spalovacím pásmu G, např. rozstříkáváním roztoku v plameni zemního plynu, přičemž se získá plyn s obsahem v podstatě N_2 , SO_2 a H_2O za teploty 950 až 1 050 °C.

Chlazením uvedeného plynu, nejprve ve výměníku tepla za vzniku páry a potom v chladiči s chladicí vodou se kondensuje podstatná část vodní páry, původně obsažené v plynu, a získá se plyn o teplotě asi 30 °C, obsahující kysličník siřičitý a kromě toho dusík a i vodní páru. Protože při dosahování koloběhu, při kterém je přivádění a odvádění kyseliny sírové do cirkulace i z cirkulace zbytečné, je možnost výroby olea s ohledem na Beckmannův přesmyk zásadní podmínkou a hlavním předpokladem, musí se vycházet v pásmu C syntézy olea z plynu, obsahujícího kysličník siřičitý, kde molární poměr SO_2 a H_2O je nad 1:1, a s výhodou nad 1,5 : 1.

Takový plyn s obsahem kysličníku siřičitého a uvedeným nízkým obsahem vody se dá získat jednoduše tak, že se kysličník siřičitý, přiváděný do pásma C syntézy olea vedením 3b, promývá v promývacím pásmu H za použití roztoku amonné soli kyseliny hydroxylamindisulfonové, který se získá jako meziprodukt v pásmu A syntézy hydroxylaminu, a má teplotu asi 0 °C, přivádí se do promývacího pásma H vedením 4a a vedením 4b teče opět zpět do pásma A syntézy hydroxylaminu.

Tento roztok se stykem s promývaným plynem, obsahujícím kysličník siřičitý, zahřeje asi na 25 °C, současně se kondensuje z uvedeného plynu vodní pára a tím se poměr $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ uvádí na hodnotu potřebnou v pásnu syntézy olea.

Také se dá plyn obsahující kysličník siřičitý s tak nízkým obsahem vody získat přímým chlazením proudy plynu obsahujícího kysličník siřičitý, za použití jiného vhodného procesního proudy, např. za použití koncentrovaného roztoku obsahujícího síran amonný a kyselinu sírovou, jak se tento roztok získá po extrakci laktamu do organického, s vodou se nemísícího činidla.

K objasnění postupu podle tohoto vynálezu jsou připojeny další číselné příklady. Přitom se vychází při výrobě epsilon-keprolaktamu z cyklohexanonu. V prvním jmenovaném příkladu se provádí konečná oximace za hodnoty pH 4,5, a důsledku toho má roztok, obsahující síran amonný a odtékající vedením 2 hodnotu pH 4,5, tj. molární poměr mezi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ je 1:1, zatímco v druhém příkladu se provádí oximace za hodnoty pH 1,5 protiproudě, a tím molární poměr mezi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ v odtékajícím roztoku síranu amonného je 0,84:1.

V uvedeném roztoku, obsahujícím síran amonný a kyselinu sírovou, odpovídá molární poměr mezi síranem amonným a sumou síranu amonného a volné kyseliny sírové přibližně hydrogensíranu amonnému, tedy asi 0,5:1. Poměrně malá odchýlení od tohoto poměru jsou možná a v praxi se extrahuje například laktam z roztoků, kde molární poměr mezi síranem amonným a sumou síranu amonného a kyseliny sírové kolísá od 0,45 do 0,63. A i když v roztoku není molární poměr přesně 0,5:1, označuje se takový roztok v dalším textu této přihlášky a v odpovídající definici jako "roztok, obsahující v podstatě hydrogensíran amonný".

Jedna forma provedení tohoto postupu je na obr. 2; odpovídá v podstatě formě provádění podle obr. 1. Rozdíl spočívá v tom, že kysličník siřičitý, který se přivádí do pásma C syntézy olea vedením 1b, se v promývacím pásnu H promývá roztokem z extrakčního pásma F, obsahujícím hlavně hydrogensíran amonný, přičemž tento roztok má teplotu asi 20 °C a přitéká do promývacího pásma H vedením 13a a odtéká potom vedením 13b do odpařovacího zařízení K a dále vedením 13c do spalovacího pásma G. Řešený roztok se stykem s promývaným plynem s obsahem kysličníku siřičitého vyhřeje asi na 30 °C, přičemž se z promývaného plynu kondensuje vodní pára, a tím se zvýší poměr $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ na hodnotu potřebnou v pásnu C syntézy olea.

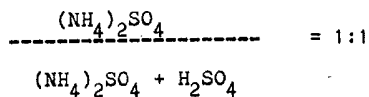
V provozu s roční výrobou 100 000 t kaprolaktamu se při použití výše uvedeného postupu např. plyn s obsahem kysličníku siřičitého, získaný spalováním předem koncentrovaného roztoku s obsahem hlavně hydrogensíranu amonného až do 80% podle hmotnosti za použití hořícího zemního plynu, přičemž tento plyn obsahuje podle objemů vedle 6,8 % kysličníku siřičitého asi 5,5 % vody, promývá v promývacím pásnu H, za použití 99 000 kg roztoku, prostého laktamů, získaného z extrakčního pásma F. Roztok se přitom vyhřeje z 20 na 30 °C. Tok plynu s obsahem kysličníku siřičitého v množství 57 000 Nm³ na hodinu se ochladí rovněž z 35 na 30 °C, tím se kondenzuje asi 690 kg vodní páry, načež má plyn toto dále uvedené složení:

	% podle objemů
kysličník siřičitý	6,9
vodní pára	4,1
kyslík	6,8
kysličník uhličitý	5,3
dušík	76,9

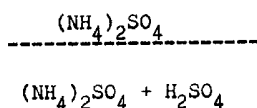
Tento plyn se hodí ke zpracování na oleum s obsahem nad 20 % volného kysličníku sírového, a za použití takto koncentrovaného olea se dá zpracovávat nepředsušený oxim cyklo-

hexanonu s obsahem vlhkosti 5 až 6 % ještě přijatelným způsobem na kaprolaktam.

K objasnění postupu podle tohoto vynálezu slouží další číselné příklady, kdy se získává z cyklohexanonu epsilon-kaprolaktam. V prvním příkladu se provádí konečná oximace za hodnoty pH 4,5, a v důsledku toho má roztok síranu amonného, odtékající vedením 2, rovněž pH 4,5, tj. molární poměr



zatímco v druhém příkladu se provádí oximace protiproudě za pH hodnoty 1,5 a molární poměr



v odtékajícím roztoku síranu amonného je 0,84:1.

Složení nejdůležitějších procesních proudů u těchto dvou příkladů jsou uvedena v dalších tabulkách. Proudů mají stejná čísla jako vedení, jimiž tečou s odvoláním na popis u obr.

P ř í k l a d 1

Složení procesních proudů v mol

Proud č.	H ₂ SO ₄	(NH ₂ OH) ₂ . H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	H ₂ O	NH ₃	cyklo- hexa- non	oxim	kapro- laktam	CHCl ₃
4	60	50	110	15	1 200					
14					1 140 220					
5							100			
6					20			100		
8	150								100	
9			220	15	2 420					
10	150		220	15	2 420				100	
11										220
12									100	220
13	150		220	15	2 420					

Příklad 2

Složení procesních proudů v mol

Proud č.	H ₂ SO ₄	(NH ₂ OH) ₂ H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	NH ₄ NO ₃	H ₂ O	NH ₃	cyklo- hexa- non	oxim	kapro- laktam	CHCl ₃
4	60	50	110	15	1 200					
14					560	150				
5							100			
6					20			100		
8	150								100	
9	35		185	15	1 840					
10	185		185	15	1 840				100	
11										850
12									100	850
13	185		185	15	1 840					

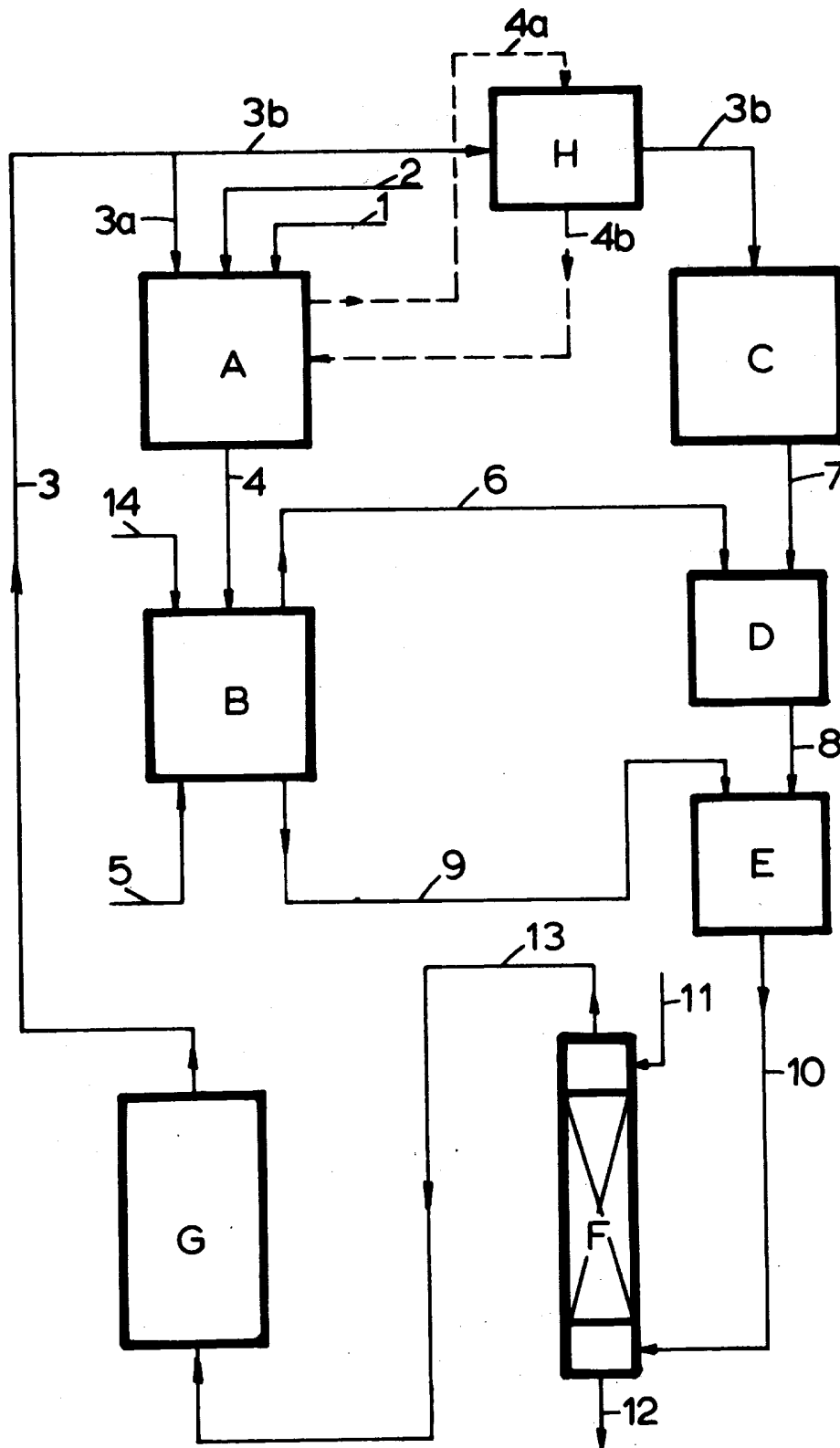
Při postupu podle příkladu 1 se extrahuje chloroformem roztok, obsahující podle hmotnosti asi 11,3 % laktamu (proud 10), a získá se tím na jedné straně roztok laktamu v chloroformu o obsahu 30 %, a na druhé straně 51% roztok kyseliny sírové a síranu amonného.

Při postupu podle příkladu 2 obsahuje za pozměněných podmínek oximace extrahovaný roztok laktamu (proud 10) méně vody, avšak se zřetelem na vyšší obsah kyseliny je rozdělovací koeficient pro laktam při extrakci nepříznivě ovlivněn a je potřebí většího množství chloroformu. Extrahuje se roztok o obsahu 13 % hmotnostních laktamu a získá se na jedné straně roztok laktamu v chloroformu o obsahu 10 %, a na druhé straně roztok kyseliny sírové a síranu amonného o obsahu 56 % hmotnostních.

Se zřetelem k menší spotřebě amoniaku, jakož i k nižší spotřebě paliva při tepelném rozkladu koncentrovanějších roztoků síranu amonného a kyseliny sírové je z důvodů hospodárnosti postup podle příkladu 2 výhodnější než postup podle příkladu 1.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby laktamů intramolekulárním přesmykem odpovídajících ketoximů v prostředí obsahujícím kyselinu sírovou za získávání laktamů z uvedeného prostředí obsahujícího kyselinu sírovou extrakcí organickým rozpouštědlem nemísitelným s vodou, vyznačující se tím, že se zmíněné prostředí, obsahující kyselinu sírovou a laktam, mísí nejprve s vodným roztokem obsahujícím síran amonný, který odpadá jako vedlejší produkt při syntéze síranu hydroxylaminu redukcí dusitanu amonného kyslíčnickem siřičitým, jakož i při zpracování tohoto roztoku síranu hydroxylaminu oximováním ketonů za vzniku ketoximů, načež se po extrakci kyselý roztok síranu amonného ve vodě, prostý laktamů, tepelně rozkládá po případném dalším koncentrování při teplotě 950 až 1 050 °C za regenerování plynu obsahujícího kyslíčnick siřičitý.

OBR. 1

