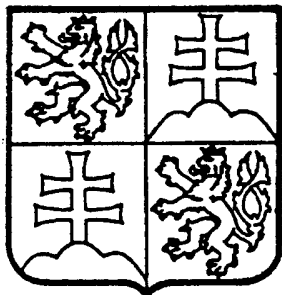


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA

(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 202-92

(13) A3

(51) C 07 C 249/04
C 07 C 251/32

(22) 23.01.92

(32) 23.01.91

(31) 91/144

(33) IT

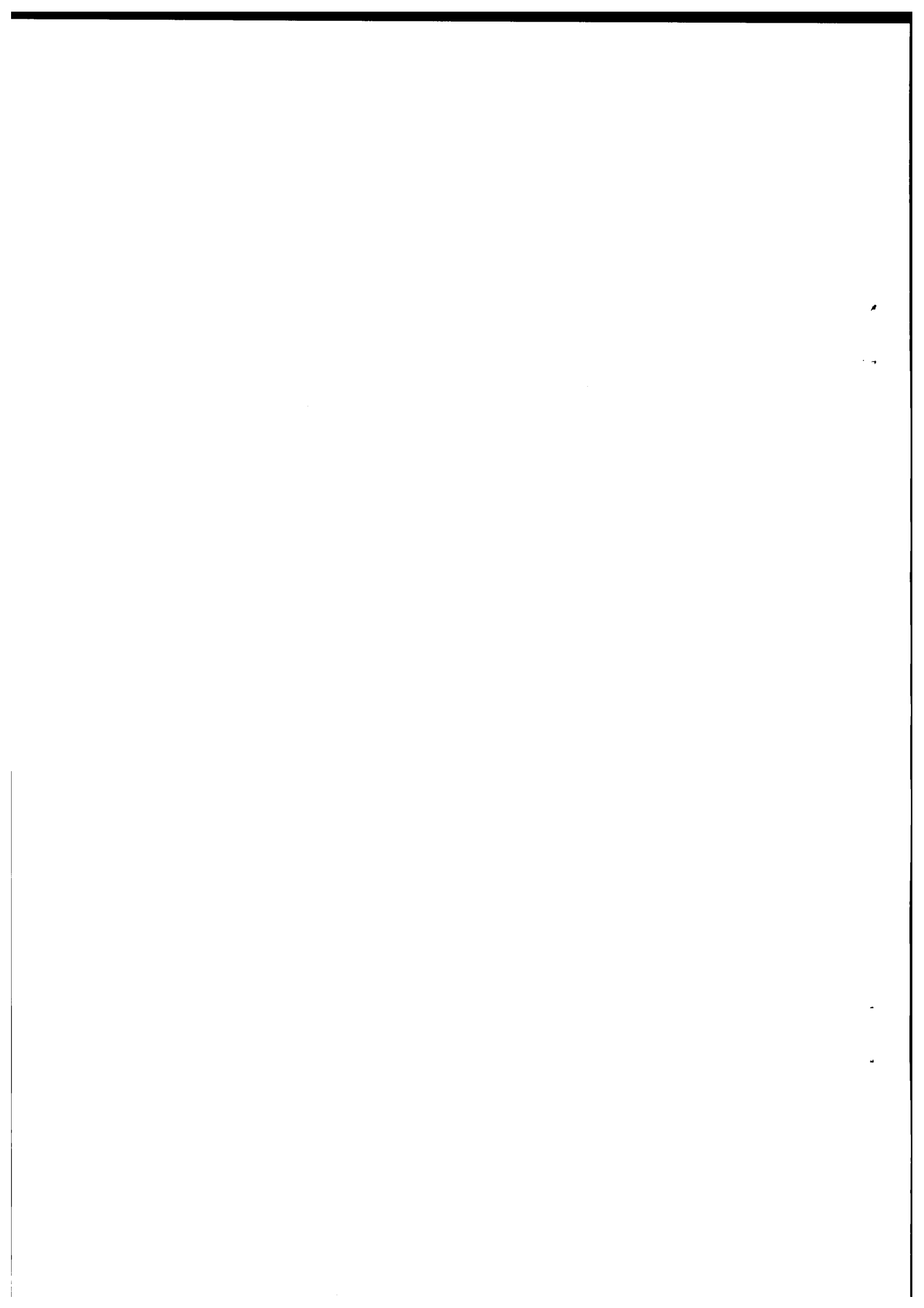
(40) 16.12.92

(71) ENICHEM ANIC s.r.l.,Palermo, IT;

(72) Tonti Sergio, Mestre, IT;
Roffia Paolo, Saronno, IT;
Gervasutti Vittorio, Mestre, IT;

(54) **Způsob několikasupňové amoximace
karbonylových sloučenin v kapalně fázi
peroxidem vodíku a amoniakem**

(57) Způsob několikasupňové amoximace karbonylových sloučenin v kapalně fázi peroxidem vodíku a amoniakem při teplotě 60 až 100 °C, za tlaku 0,18 až 0,5 MPa a v přítomnosti katalyzátoru na bázi křemíku, titanu a kyslíku, při kterém se v primárních stupních udržuje molární poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina 0,9 až 1,15 a konverze karbonylové sloučeniny se provádí z alespoň 95 % a v konečném stupni se uvedený molární poměr zvyšuje na 1,5 až 3,0.



PRIL —	URAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	04. III 92	012153
			č.j.

Způsob několíkastupňové amoximace karbonylových sloučenin v kapalně fázi peroxidem vodíku a amoniakem

Oblast techniky

Vynález se týká několíkastupňového způsobu amoximace karbonylových sloučenin v kapalně fázi peroxidem vodíku a amoniakem. Typickým příkladem je způsob amoximace cyklohexanonu na cyklohexanonoxim a vynález se především týká tohoto určitého způsobu amoximace. Způsob podle vynálezu je však vhodný i pro jiné karbonylové sloučeniny.

Dosavadní stav techniky

Evropské patentové spisy číslo 208311, 267362, 299430 a 347026 uvádějí, že se amoximace může úspěšně provádět v přítomnosti katalyzátoru na bázi křemíku a titanu. Tento typ katalyzy umožňuje dosahovat velmi vysokých konverzí a selektivit; nicméně se nikdy nedosahuje kvantitativní konverze /která by usnadňovala oddělení a získání oximu/, což platí zvláště pro případ hexanonu a nezreagovaná karbonylová sloučenina představuje problém, nejen v důsledku nutnosti ji izolovat, ale také pro možnost sekundárních reakcí, ke kterým může docházet /v průběhu oddělování a čištění oximu/. Vedlejší produkty těchto reakcí /v případě cyklohexanonu to jsou cyklohexylcyklohexanon, bis-cyklohexylcyklohexanon a oktahydrofenzim/ zhoršují, jak známo kvalitu získatelného kaprolaktamu v následujícím Beckmannově přesmykování. K ukončení oximace zbytkového ketonu by bylo možné uchýlit se k reakci s roztokem hydroxylaminsulfátu za pracovních podmínek pro tuto reakci o sobě známých. Problémem je nekvantitativní konverze karbonylové sloučeniny jak se zřetelem na amoximaci cyklohexanonu na cyklohexanonoxim, tak se zřetelem na amoximaci jiných ketonů /nebo aldehydů/, například acetonu, methylethylketonu /2-butanonu/, acetofenonu, cyklohexanonu, enantového aldehydu /1-heptanal/. Hydroxylaminsulfátové roztoky jsou však získatelné jedině komplexními způsoby, například Raschigovým

procesem /redukce oxidů dusíku amoniumhydrogensířičitanem/.

Nyní byl s překvapením vyvinut nový amoximační způsob, který umožňuje snížit množství zbytkového ketonu /nebo zbytkového aldehydu/, obsažených v produktu primárních stupňů amoximačního procesu na stejnou koncentraci, které se dosahuje za použití hydroxylaminsulfátu avšak bez nutnosti použití takového sulfátu, který, jak již bylo shora uvedeno, se připravuje značně komplikovaným způsobem.

Podstata vynálezu

Podstata několikestupňového způsobu amoximace karbonylových sloučenin v kapalné fázi peroxidem vodíku a amoniakem při teplotě 60 až 100 °C, za tlaku 0,15 až 0,5 MPa a v přítomnosti katalyzátoru na bázi křemíku, titanu a kyslíku je založena na tom, že

- a/ se v jednom nebo v několika primárních stupních udržuje molární poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina 0,9 až 1,15, s výhodou 1,0 až 1,1 a konverze karbonylové sloučeniny se provádí alespoň z 95 %, s výhodou z 96 až 99 %,
- b/ v posledním stupni se molární poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina zvýší na 1,5 až 3,0, s výhodou na 1,5 až 2,2.

Shora uvedené číselné rozmezí nemá pro účely vynálezu rozhodujícího významu. Již dříve byly prováděny zkoušky kvantitativní konverze karbonylové sloučeniny v jediném reaktoru bez přídavného konečného posledního stupně a za použití mnohem většího množství oxidačního prostředku /peroxidu vodíku/ než na začátku a také za mnohem delších reakčních dob, to však způsobovalo, že počáteční nadbytek peroxidu vodíku a příliš dlouhá reakční doba vedly k nestabilitě reakčního systému. Zvláště se pozorovaly konkurenční vedlejší reakce, které se týkaly oximu a/nebo karbonylové sloučeniny a/nebo amoniaku; vedlejší reakce se týkají zřejmě amoximační reakce. Tyto vedlejší reakce vedou ke zhoršení kvality produkovaného oximu a k závažnému vytváření dusík obsahujících vedlejších

ších produktů / oxid dusný, plynný dusík, dusičnany, dusitany a další sloučeniny/. Následkem takového zhoršení kvality oximu je, že kaprolaktam, připravený z takového oximu, nesplňuje kvalitativní požadavky. Předností vynálezu je tedy, že se s překvapením zjistilo, že je možné pracovat s vysokým nadbytkem peroxidu vodíku, pokud dochází k tomuto nadbytku za určitého stupně konverze, to znamená za podmínky, kdy je zbytková koncentrace karbonylové sloučeniny již velmi nízká, přesněji když konverze karbonylové sloučeniny přestoupila 95 %. Ve skutečnosti se zjistilo, že za těchto podmínek nedochází k očekávatelnému zhoršení kvality a dosahuje se konverze veškeré karbonylové sloučeniny neboli prakticky kompletní konverze karbonylové sloučeniny bez provádění nežádoucího a komplikovaného dodatečného zpracování /hydroxylaminsulfátem/ a bez sekundárních reakcí. Prakticky kvantitativní reakce karbonylové sloučeniny podle vynálezu vede k výrobě oximu srovnatelné nebo vyšší kvality, než způsoby podle známého stavu techniky.

Jednotlivé výhodné podmínky způsobu podle vynálezu budou nyní jednotlivě popsány:

A/ Zbytkové reakční činidlo v produktu z primárních stupňů:

Skutečně vynikajících výsledků se zřetelem na výtěžek, vztažený na peroxid vodíku a na kvalitu produkovaného oximu, se dosahuje, jestliže koncentrace karbonylové sloučeniny v produktu z primárních stupňů nepřevyšuje 1 % /s výhodou 0,5 %/, přičemž je procento míněno hmotnostně.

B/ Pracovní podmínky primárních stupňů:

Koncentrace amoniaku v kapalném reakčním prostředí má být hmotnostně 1,0 až 2,5 %; s výhodou 1,5 až 2,0 %. Molární poměr peroxid vodíku : keton /nebo aldehyd/ v surovině má být, jak shora uvedeno, 1,0 až 1,1. Koncentrace katalyzátoru, suspendovaného v kapalném prostředí, má být taková, aby měl specifickou produktivitu / to znamená hmotnostní díly produkovaného oximu na hmotnostní díly katalyzátoru a na hodinu/ 6 až 12, s výhodou přibližně 8. Doba prodlevy v každém z primárních stupňů nemá překračovat 120 minut, s výhodou má být 30 až 90 minut.

C/ Konečný stupeň

V posledním stupni /v konečném stupni/, kde se má dosáhnout dokonalé konverze zbytkové karbonylové sloučeniny, zvláště toho, aby koncentrace nezreagované sloučeniny nebyla vyšší než 200 ppm /s výhodou ne vyšší než 100 ppm a především ne vyšší než 50 ppm, vztaženo na kapalně prostředí/, se mají udržovat následující podmínky:

molární poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina 1,5 až 3 /s výhodou 1,5 až 2,2/;
doba prodlevy 10 až 60 minut.

Je lepší nezavádět do konečného stupně další čerstvý amoniak, jelikož v kapalině rozpustěné množství je dostatečné pro daný účel; příliš velký nadbytek amoniaku se zřetelem na karbonylovou sloučeninu, v přítomnosti nadbytku peroxidu vodíku by vedl ke ztrátě oxidečního prostředku a k vytváření nežádoucích plynných vedlejších produktů, jako je dusík a oxid dusný. V konečném stupni se specifická produktivita katalyzátoru snižuje například na 0,1 až 5, s výhodou na 0,3 až 0,5, v důsledku odlišných pracovních podmínek, přičemž se teplota s výhodou udržuje na stejné hodnotě, jako je uvedeno pro primární stupeň.

D/ Obecné úvahy

Jak shora uvedeno, má být teplota ve všech stupních 60 až 100 °C /s výhodou 70 až 90 °/. Při nižších teplotách je reakční kinetika spíše nižší, zatímco při vyšších teplotách se stává znatelným negativní vliv paralelních reakcí a také následných reakcí /které vycházejí z již vytvořeného oximu/. Tlak v každém z reakčních stupňů a v konečném stupni má být takový, aby se předcházelo vření kapaliny a aby se koncentrace amoniaku v kapalně prostředí udržovala hmotnostně 1 až 2,5 %, s výhodou na hodnotě nižší než 2 %; tlak také působí jako hnací síla při filtraci kapaliny. Obecně jsou dostatečné hodnoty 0,15 až 0,5 MPa /s výhodou 0,18 až 0,3 MPa/, přičemž hodnoty tlaku klesají od prvního ke konečnému stupni. Doba prodlevy v každém stupni, s výjimkou posledního stupně, má být taková, aby konverze zbytkového ketonu nebo zbytkového aldehydu byla rovna nebo vyšší než 95 %. Reakční

doba v každém z těchto stupňů, není obecně delší než jedna hodina, aby se přešlo následně reakci oximu, který se vytvoří. Neopak příliš krátká reakční doba vede k nedostatečné konverzi karbonylové sloučeniny a k příliš vysoké koncentraci reakčního činidla v kapalném prostředí, což podporuje vznikání vedlejších produktů v důsledku kondenzačních reakcí. V posledním stupni /konečném stupni/ má být reakční doba mnohem kratší se zřetelem na menší množství ketonu, který se má konvertovat. Molární poměr peroxid vodíku/keton v každém stupni, s výjimkou posledního stupně, má být s výhodou mírně větší než 1, jelikož se malé množství peroxidu vodíku vždy spotřebovává, jak shora uvedeno, pro paralelní reakce /za vytváření plynných produktů, například dusíku a oxidu dusného, oxidací amoniaku/. Kromě toho, jak již shora uvedeno, molární poměr peroxid vodíku/keton v posledním stupni, ve kterém není již záhodno přivádět keton a ve kterém má být možno snížit koncentraci ketonu na hodnoty nižší než 200 a s výhodou nižší než 100 ppm, má být podstatně vyšší než v předešlých stupních / 1,5 až 3 a s výhodou 1,5 až 2,2/. Produktivita je v každém stupni v přísném vztahu ke koncentraci suspendovaného katalyzátoru v roztoku obsaženém v každém reaktoru. Kontinuální zavádění do každého stupně se má řídit tak, aby se dosahovalo předem stanovených hodnot specifické produktivity /vyjádřeno jako díly produkovaného oxidu na díly katalyzátoru za hodinu/. K zajištění účinnosti disperze katalyzátoru v kapalném prostředí má být koncentrace katalyzátoru hmotnostně 1 až 15 %. Při příliš nízkých koncentracích je produktivita v každém stupni příliš nízká a nevýhodná z ekonomického hlediska, zatímco příliš vysoké koncentrace katalyzátoru vedou k problémům s mícháním a/nebo s filtrací reakčního prostředí. S výhodou a zvláště má být tato koncentrace hmotnostně 1 až 60 %. Jakožto katalyzátoru je možno používat silikátu titaničitého, jak se uvádí například v evropském patentovém spise číslo 267362 a 299430, nebo některé z amorfních sloučenin, popsaných v evropském patentovém spise číslo 347926. Střední velikost částic katalyzátoru je obecně 1 až 100 mikrometrů, s výhodou 5 až 50 mikrometrů.

E/ Rozpouštědla

Vhodnými rozpouštědly pro amoximaci /včetně posledního stupně/ jsou běžná organická rozpouštědla, popsaná ve starších patentových spisech, z nichž se příkladně uvádějí: rozpouštědla rozpustná ve vodě avšak také nerozpustná ve vodě; za podmínky, že jsou stálá /za reakčních podmínek/ k peroxidu vodíku a mají dobrou rozpouštěcí schopnost se zřetelem na oximy, zvláště se zřetelem na cyklohexanonoxim. V případě četných oximů je možno pracovat také ve vodném prostředí, avšak cyklohexanonoxim, v důsledku své nízké rozpustnosti ve vodě, má sklon ukládat se na katalyzátoru a tak i inhibovat činnost katalyzátoru, když se dosáhne hranice nasycenosti. Z těchto důvodů je výhodné používat organických rozpouštědel za účelem dosažení vysoké specifické produktivity katalyzátoru a reaktoru. Jakožto taková rozpouštědla se příkladně uvádějí terciární alkoholy, které jsou stálé k peroxidu vodíku, zvláště terc.-butanol, mísitelný v jakémkoliv poměru s vodou, nebo cyklohexanol, nebo aromatické sloučeniny, jako je benzen, toluen, xyleny, chlorbenzen, jejich směsi. Pokud se použije s vodou mísitelných rozpouštědel, pozorují se v systému následující tři fáze: vodná fáze /voda se vytváří při reakci/, organická fáze /udržující v roztoku většinu produkovaného oximu/ a pevná fáze, která je suspendovaná v obou kapalných fázích a je tvořena katalytickým systémem. Všechny následující příklady praktického provedení vynálezu jsou zaměřeny na použití terc.-butanolu jakožto rozpouštědla; to však neznamená, že by se vylučovala možnost použití dalších rozpouštědel, která jsou odolná k peroxidu vodíku /a jsou buď ve vodě nerozpustná nebo jsou ve vodě rozpustná/; obzvláště dobrých výsledků se dosahuje například náhradou terc.-butanolu toluenem. Pro nízkou rozpustnost cyklohexanonoximu ve vodě, je výhodné omezit obsah vody na koncentraci, která odpovídá vytvářející se vodě /v průběhu reakce/ a na koncentraci, která se pravděpodobně musí recyklovat s rozpouštědlem; například terc.-butanol, který se odděluje a recykluje na konci reakce, má složení vodného azeotropu /obsahuje přibližně hmotnostně 12 % vody/. Koncentrace oximu v každém stupni postupně vzrůstá a maximální hodnota, v případě použití rozpouštědla, je hmotnostně 10 až 30 % a zvláště hmotnostně 20 až 25 %. Jakkoliv je ekonomicky výhodné pracovat

s maximálními hodnotami koncentrace oximu, není to žádoucí, jelikož v případě, kdy koncentrace přestoupí určitou hodnotu, dochází k následným reakcím již vytvořeného oximu a ke vzniku vedlejších produktů, což kvalitu produktu velmi nepříznivě ovlivňuje. Poměr mezi rozpouštědlem a karbonylovou sloučeninou je obecně hmotnostně 2,5 až 10.

F/ Provozní podmínky

Nový způsob podle vynálezu a získání oximu z roztoku, o-pouštějícího poslední stupeň /konečný stupeň/, ve kterém je koncentrace zbytkové karbonylové sloučeniny snížena na hodnotu nižší než 200 ppm a i nižší než 100 ppm, se může provádět podle schéma na obr. 1 a 2, které vynález objasňují, nijak však neomezuji:

na obr. 1 je schéma jednoho provedení způsobu podle vynálezu,

na obr. 2 je schéma jiného provedení způsobu podle vynálezu,

na obr. 3 je vztah stupně konverze a množství vytvořených vedlejších produktů,

na obr. 4 je vztah konverze k plynným vedlejším produktům a ke konečné barvě.

Podle obr. 1 se cyklohexanon¹, peroxid vodíku 2, amoniak 3 a uprevovací terc.-butanol /na obr. neznázorněno/ zavádí do primárního reaktoru R1, vybaveného míchadlem, filtračním /neznázorněným/ členem a odvětrávacím zařízením 4, kde dochází k amoximační reakci až do vysokého stupně /až nad 95 %/ konverze. Reakční směs 5 se vede do druhého reaktoru R2 /reaktoru pro konečný stupeň/, který je rovněž vybaven odvětrávacím zařízením 6 a zavádí se do něho nadbytek peroxidu vodíku 7. Konečný produkt 8 /prakticky prostý zbytkového kotonu a obsahující terc.-butanol, cyklohexanonoxim a amoniak/ se zavádí do destilační kolony C1. Ze hlavy destilační kolony se odvádí amoniak a rozpouštědlo /terc.-butanol ve formě azeotropní směsi obsahující hmotnostně 12 % vody; amoniak a azeotropní směs 9 se vrací do prvního stupně /primární stupeň/. Ze dna destilační kolony se odvádí kapalina 1 sestávající z vody a z cyklohexanonoximu a podrobuje se extrakci v aparatuře E, do které se zavádí toluen 11. Všechn oxim přejde do toluenové fáze a z neznázorněného následného separátoru se toluenová

fáze 12 odvádí a zavádí se do kolony C2 k oddestilování rozpouštědla a k dehydrataci oximu. Z tohoto neznázorněného separátoru se odvádí vodná fáze 13, obsahující většinu ve vodě rozpustných cizích látek. Z hlavy kolony C2 se odvádí toluen ve formě azeotropní směsi s reakční vodou; po odměšení /na obr. neznázorněno/ se toluen 11 vrací do extrakční sekce. Bezvodý oxid /14, který se odvádí ze dna kolony C2 se vede k Bekmannově přesmyku pro produkci kaprolaktamu.

Z obr. 2, kde se používá stejných vztahových značek jako podle obr. 1, je zřejmé, že se místo jednoho používá dvou primárních stupňů;

G/ Zařízení

Způsob podle vynálezu se s výhodou provádí v reaktorech uspořádaných v serii a míchaných k udržení nerozpustného katalyzátoru v kapalném prostředí ve formě suspenze. Nejvhodnějším pro tento účel je jeden ze známých reaktorů CSTR /Continuous Stirred Tank Reactor - kontinuální míchaný tankový reaktor/. Tento typ reaktoru zaručuje účinnou dispergaci katalyzátorového systému a zároveň na základě vhodné regulace doby prodlevy žádanou konverzi karbonylové sloučeniny, jejíž zbytková koncentrace nemá překračovat optimální hodnoty, nad kterými již dochází k vytváření nežádoucích vedlejších produktů /které mají nepříznivý vliv na kvalitu oximu a oxim je pak nepřijatelný pro konverzi na kaprolaktam/. Amoniak, peroxid vodíku a karbonylová sloučenina /zvláště cyklohexanon/ se kontinuálně zavádějí do každého reaktoru primárního stupně, přičemž se teplota udržuje kolem žádoucí hodnoty /chlazením, jelikož je reakce exotermická/. Reakční teplo se může odstraňovat nepřímo, použitím výměníku tepla, uspořádaného v reaktoru, nebo cirkulací reakční kapaliny v chladicím okruhu mimo reaktor /reaktor s obchvatem/. Každý reaktor má být vybaven odvětrávacím zařízením pro odstraňování malého množství plynů /dusík, kyslík, oxid dusný/, které se vytvářejí jakožto reakční vedlejší produkty přímou oxidací amoniaku. Je žádoucí na takové odvětrávací zařízení nemontovat pračku pro zadržování malého množství rozpouštědla, které by mohlo

být strháváno plynnými sloučeninami a plyny. Je nutno instalovat v každém reaktoru filtrační systém a proplachovací systém pro vyčerpaný katalyzátor. Filtrační systém, který se instaluje uvnitř reaktoru nebo v oběhu mimo reaktor, umožňuje oddělovat kapalnou fázi od katalyzátoru, který zůstává v reaktoru, zatímco se zfiltrovaná kapalina zavádí do jiného reaktoru nebo do destilační kolony /v případě konečného stupně/ pro získání oximu. Je výhodné instalovat v napojení na filtrační systém zařízení pro diskontinuální propírání vyčerpaného katalyzátoru, který by měl být nahrazován čerstvým upravovacím katalyzátorem k udržení nezměněné katalytické aktivity v každém stupni. Cyklohexanon se však nezavádí do posledního stupně, jelikož specifickým úkolem tohoto stupně je dokonalá konverze karbonylové sloučeniny. Proto se reakční kapalina zavádí přímo do sekce získání oximu bez dalšího zpracování. Částice katalyzátoru /krystalického nebo amorfního/ řádu 10 mikrometrů umožňují na jedné straně snadnou dispergaci v reakčním prostředí, na druhé straně snadné oddělování běžnými filtračními systémy z reakčního prostředí.

Následující příklady praktického provedení vynález blíže objasňují, nijak jej však neomezují.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1 /srovnávací/ - primární amoximace

Do reaktoru o obsahu jeden litr, vybaveného míchadlem a systémem pro kontinuální plnění a vyprazdňování, se kontinuálně zavádí:

cyklohexanon, 70,6 g/h,

terc.-butylalkohol /TBA/, obsahující hmotnostně přibližně

12 % vody, 232,5 g/h,

peroxid vodíku /hmotnostně 49,7%/ 54,2 g/h /zaváděcí molární

poměr peroxid vodíku:keton 1,10/

plynný amoniak v dostatečném množství k udržování konstantní

koncentrace /přibližně hmotnostně 2 %, vztaženo na kapalně prostředí/.

Hledina kapaliny se udržuje konstantní řízením střední doby prodlevy 72 minut \pm 1 minuta/a koncentrace katalyzátoru se udržuje konstantní přibližně hmotnostně 2 % /vztaženo na kapalné prostředí/. Katalyzátor je tvořen kulovitým křemičitanem titaničitým /suspendovaným v kapalině/ o středním průměru částic přibližně 20 mikrometrů. Reakční teplota se udržuje konstantní 85 °C \pm 1 °C/ termostatovou kapalinou cirkulující v reaktorovém plášti. Pracovní tlak je 0,23 MPa. Konečný produkt se kontinuálně odvádí členem z nerezavějící oceli, vybaveným porézní přepážkou a uspořádaným uvnitř v reaktoru /průměr pórů 5 mikrometrů/, aby se předcházelo ztrátám katalyzátoru; za regulerních pracovních podmínek má produkt, opouštějící reaktor, následující složení:

	% hmotnostní
cyklohexanonoxim	21,0
cyklohexanon	0,3
voda	22,0
amoniak	2,0
rozpuštědlo /terc.-butanol/ zbytek do	100,0
což odpovídá těmto výsledkům:	
konverze cyklohexanonu	98,3 %
selektivita cyklohexanonu na oxim	99,6 %
konverze peroxidu vodíku	100,0 %
selektivita peroxidu vodíku na oxim	89,1 %

Hodnoty a výsledky jsou uvedeny na obr. 3 a v tabulce I, přičemž se také udává barva /APHA/ a plynné vedlejší produkty /dusík a oxid dusný/. Uváděné zabarvení APHA se stanovuje například normalizovaným způsobem podle ASTM-B-1209/69.

Příklad 1/BIS /srovnávací/

Postupuje se podle příkladu 1, zvyšuje se však zaváděcí molární poměr peroxid vodíku:keton až na hodnotu 1,15. Výsledky, které jsou uvedeny v tabulce I a /graficky/ na obr. 3, dokládají, že zvýšení množství peroxidu vodíku málo snižuje barvu produktu avšak způsobuje nikoliv zanedbatelný vzrůst /plynných/ vedlejších produktů, odvozených od oxidace

amoniaku, zvláště dusíku a oxidu dusného. Neopak jestliže se tento poměr sníží pod 1,10, sníží se množství vedlejších plyných produktů, avšak hodnoty zabarvení /APHA/ jsou mnohem vyšší, jak je zřejmé z obr. 3, přičemž vedlejší produkty jsou vyjádřeny jakožto N l/mol /normální litry na mol oximu, obsaženého v reakčním systému/

Příklad 2 /srovnávací/

Dokončování amoximace hydroxylaminsulfátem - integrovaná amoximace

Postupuje se opět způsobem podle příkladu 1 a výtok z reaktoru se zavádí přímo do kolony pro azeotropickou destilaci, přičemž se z hlavy odebírá rozpouštědlo /terc.-butanol/, obsahující přibližně hmotnostně 12 % vody/; ze dna kolony se odvádí směs následujícího složení:

cyklohexanonoxim	58,6 %
cyklohexanon	0,85 %
voda	40,50 %

/procenta jsou míněna hmotnostně/

Uvedená směs se kontinuálně zavádí do druhého /míchaného CSTR reaktoru, do kterého se také zavádí vodný roztok hydroxylaminsulfátu vzorce



a dále označovaného jakožto HIXAS o koncentraci hmotnostně 10%. Množství hydroxylaminu je takové, aby se udržoval molární poměr $\text{NH}_2\text{OH/cyklohexanon}$ 2. Hodnota pH se konstantně udržuje na $4 \pm 0,1$ přidáváním vodného roztoku amoniaku /hmotnostně 15%/ . Teplota se udržuje na $90^\circ\text{C} \pm 1$. Střední doba prodlevy je 15 minut ± 1 minuta/, přičemž se získá cyklohexanonoxim, mající maximální koncentraci zbytkového cyklohexanonu nižší než 100 ppm. Výtok z reaktoru se zavádí do separátoru fází, kde /po dostatečné době prodlevy pro ostré oddělení fází/ se získá fáze roztaveného cyklohexanonoxinu, obsahující hmotnostně 6,5 % vody a solanková vodná fáze. Oxim se pak dehydra-

tuje a podrobuje se Beckmannově přesmyku; hodnoty a výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Příklad 3

Do prvního stupně /primární emoximační stupeň/ se zavádí za pracovních podmínek, uvedených v příkladu 1:

cyklohexanon	70,6 g/h
terc.-butanol /obsahující 12 % vody/	232,5 g/h
peroxid vodíku /49,7%/	54,2 g/h

/molární poměr peroxid vodíku:keton

při zavádění je 1,10

amoniak v dostatečném množství k udržení stálé koncentrace /přibližně hmotnostně 2 % v kapalném prostředí/.

Výtok z prvního stupně, odpovídající 300 g/h, má následující složení /procenta jsou míněna hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	21,0 %
cyklohexanon	0,3 %
voda	22,0 %
amoniak	2,0 %

Zavádí se do druhého reaktoru /pro konečný stupeň/ podobně jako v případě primárního reaktoru, přičemž se udržuje stálý provozní tlak 0,18 MPa a teplota 85 °C, a do reaktoru se také zavádí vodný roztok peroxidu vodíku hmotnostně 50%. Množství roztoku je 1,6 g/h, což odpovídá molárnímu poměru peroxidu vodíku:zbytkový keton /poměr v konečném stupni/ 2,02. Také v tomto druhém stupni /konečném stupni/ se používá katalyzátoru v suspenzi /křemičitanu titaničitého/ ve hmotnostním množství přibližně 2 % se zřetelem na roztok, obsažený v reaktoru. Střední doba prodlevy je 30 minut /± 1 minuta/. Reakční produkt opouští druhý stupeň /po průchodu filtrem/ a má následující složení /procenta jsou míněna hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	21,3 %
cyklohexanon	méně než 100 ppm
voda	23,2 %
amoniak	1,7 %
rozpuštědlo	zbytek do 100,0 %

Pokud se bere v úvahu celkové množství reakčních činidel, je molární poměr peroxid vodíku:cyklohexanon až 1,13. Konverze cyklohexanonu je 99,95 %, selektivita cyklohexanonu na cyklohexanonoxim je vyšší než 99 %. Konverze peroxidu vodíku je prakticky kvantitativní a selektivita peroxidu vodíku na oxim je 87,4 %. Po oddělení rozpouštědla destilací a po dehydrataci získaného oximu se Beckmannovým přesmykem získá kaprolaktam odpovídající /po čištění/ kvalitativním charakteristikám požadovaným trhem /optická hustota při 200 nanometrech nižší než 0,05, manganistanové číslo vyšší než 20000 sekund, těkavé podíly pod 0,5 miliekvivalent/kg/. Je tedy zřejmé, že při použití způsobu podle vynálezu je možné dosahovat vynikajících výsledků bez používání nějakých nových činidel při amoximační reakci /například hydroxylemínsulfátu/. Jak je zřejmé z obr. 4, vzniká velmi malé množství plynných vedlejších produktů /0,41 N l/mol/ a konečné zabarvení /přibližně 180 APHA/. Průsečík obou křivek na obr. 3 prakticky naznačuje optimální konverzi a kdy je žádoucí použít konečného stupně /s velmi vysokým poměrem peroxid vodíku:keton/. Je opravdu možné předvídat obor odpovídající optimálním výsledkům /95 až 99 %/.

Příklad 4

Třístupňový postup

Do reaktoru podle příkladu 1 se zavádí

cyklohexanon	35,3 g/h
terc.-butanol /se 12 % vody/	232,5 g/h
peroxid vodíku /50%/	25,5 g/h

zaváděcí poměr peroxid vodíku:keton 1,04/
plynný amoniak v dostatečném množství k udržování konstantní koncentrace /přibližně hmotnostně 2 %, vztaženo na kapalném prostředí/.

Hladina kapaliny v reaktoru se udržuje na konstantní výši a střední doba prodlevy v reaktoru je 60 minut / \pm 1 minuta/. Koncentrace katalyzátoru /křemičitanu titaničitého/ v reaktoru se udržuje konstantní /přibližně hmotnostně 2 %, vztaženo na reakční prostředí /. Také reakční teplota se u-

držuje na konstantní hodnotě $85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ termostátovou kapalinou obíhající v plášti reaktoru; tlak je stejný $0,28\text{ MPa}$. Konverze cyklohexanonu je $97,8\%$. Složení produktu z prvního stupně je následující /procenta jsou míněna hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	13,00 %
cyklohexanon	0,26 %
amoniak	2,00 %
voda	18,20 %

Produkt se z tohoto prvního stupně zavádí do druhého reaktoru, stejného jako je reaktor předcházející, a zároveň se zavádí:

cyklohexanon	35,3 g/h
peroxid vodíku /hmotnostně 50 %/	26,0 g/h

/poměr peroxid vodíku:keton je $1,06$ /
plynný amoniak v dostatečném množství k udržení konstantní koncentrace /přibližně hmotnostně 2% /.

Pracovní podmínky ve druhém stupni jsou následující:

teplota	$85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
tlak	$0,23\text{ MPa}$
katalyzátor v suspenzi	hmotnostně 2%
střední doba prodlevy	$60\text{ minut} \pm 1\text{ minuta}$ /.

Produkt ze druhého stupně se získá v množství 373 g/h a má následující složení /procenta jsou míněna hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	21,4 %
cyklohexanon	0,3 %
amoniak	2,05 %
voda	22,10 %

Tento produkt /ze druhého stupně/ se zavádí do třetího reaktoru /konečného reaktoru/, podobného jako je reaktor pro první a druhý stupeň a pracujícího za následujících podmínek:

teplota	$85\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$
tlak	$0,18\text{ MPa}$
koncentrace katalyzátoru v suspenzi	hmotn. asi 2%
střední doba prodlevy	30 minut .

Do tohoto třetího reaktoru se zavádí 8 g/h peroxidu

vodíku /hmotnostně 10%/ což odpovídá poměru 2,06. Produkt se z tohoto třetího stupně získává v množství 380 g/h a má toto složení /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	21,3 %
zbytkový cyklohexanon	méně než 100 ppm

Celkový molární poměr peroxid vodíku:cyklohexanon je 1,08. Konverze cyklohexanonu je vyšší než 99,9 %. Selektivita cyklohexanonu na cyklohexanonoxim je 99,4 %. Konverze peroxidu vodíku je kvantitativní. Selektivita peroxidu vodíku na oxim je 91,7 %.

Příklad 5

Za pracovních podmínek podle příkladu 1 se reaktor o obsahu 2 litry plní následujícím způsobem:

cyklohexanon	133,75 g/h
terc.-butanol /s 12 % vody/	491,2 g/h
peroxid vodíku /hmotnostně 50%/	90,0 g/h

/molární poměr zaváděných peroxid vodíku:keton 0,97/
plynný amoniak v dostatečném množství k udržování konstantní koncentrace /přibližně hmotnostně 2 %, vztaženo na kapalném prostředí/.

Produkt, kterého je 752 g/h, má následující složení /procenta jsou míněna vždy hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	19,4 %
cyklohexanon	0,9 %
voda	20,1 %
amoniak	2,0 %

Produkt se zavádí do konečného reaktoru o obsahu 1 litr, pracujícího za následujících podmínek:

teplota	85 °C
tlak	0,18 MPa
doba prodlevy	32 minut
suspendovaný katalyzátor /vztaženo na reakční prostředí	hmotn. 2 %

Do konečného reaktoru se zavádí také 44 g/h peroxidu

vodíku hmotnostně 10% /molární poměr peroxid vodíku:ketón je 1,87/. Produkt, opouštějící reaktor, má následující složení /procenta jsou míněna hmotnostně/:

cyklohexanonoxim	19,3 %
cyklohexanon	200 ppm
voda	24,0 %
amoniak	1,5 %

Celkový molární poměr peroxid vodíku:cyklohexanon je 1,6. Konverze cyklohexanonu je vyšší než 99,3 %. Konverze peroxidu vodíku je kvantitativní. Selektivita peroxidu vodíku na oxim je 93%.

Průmyslová využitelnost

Několikastupňový proces amoximace karbonylových sloučenin v kapalně fázi peroxidem vodíku a amoniakem při teplotě 60 až 100 °C, za tlaku 0,15 až 0,5 MPa v přítomnosti katalyzátoru vede k překvapivě čistému produktu dobře použitelnému pro konverzi na kaprolaktam.

Tabulka I

Příklad	(H ₂ O ₂ /keton :) zaváděný poměr (***)	Oxim (%)	Zbytkový keton	HYXAS přísada	Konečný keton	Konverze ketonu (%)	N ₂ +N ₂ (****)	Berva (APHA)
1 (*)	1,10	21	0,30%	ne	0,30%	98,3	0,33	180
1/bis (*)	1,15	n.d.	n.d.	ne	n.d.	99,0	0,50	110
2 (*)	1,10	21	0,85% (**)	ano	méně než 100 ppm	n.d.	n.d.	n.d.

(*) Srovnávací

(**) Po oddestilování rozpouštědla

(***) Molární poměr mezi peroxidem vodíku /100% a ketonem

(****) Normalní litry na gramol oxímu v reakční směsi

n.d. = nestenovoeno

Tabulka II

	a	c	d	e	f	g	h	i
Příklad	Zavedený keton (g/h)	Zavedený peroxid vodíku (g/h)	H ₂ O ₂ : keton poměr (**)	Oxim v produktu (%)	Zbytkový keton v produktu (%)	H ₂ O ₂ :keton konečný	Konečný keton	Celkový poměr (***)
3	70,6 /primární/ 2. stupeň /konečný/	54,2 1,6	1,1 =	21,0 21,3	0,3	= 2,02	= méně než 100 ppm	= 1,13
4	35,3 35,3 =	25,5 26,0 8,0	1,04 1,06 =	13,0 21,4 21,3	0,26 0,30 =	= 2,06	= 0,3 méně než 100 ppm	= =
5	133,75 =	90 44	0,97 =	19,4 19,3	0,9 =	= 1,87	= 200 ppm	= 1,06

(**) Molární poměr peroxidu vodíku /100%/ a ketonu, zaváděných do téhož stupně.

(***) Molární poměr peroxidu vodíku /100%/ a ketonu celkový

PRIL.	ÚŘAD PRO VYNALEZY A OBJEVY	04. III. 92	012153

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob několikašupňové amoximace karbonylových sloučenin v kapalně fázi peroxidem vodíku a amoniakem při teplotě 60 až 100 °C, za tlaku 0,15 až 0,5 MPa a v přítomnosti katalyzátoru na bázi křemíku, titanu a kyslíku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že
 - a/ se v jednom nebo v několika primárních stupních udržuje molární poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina 0,9 až 1,15, s výhodou 1,0 až 1,1 a konverze karbonylové sloučeniny se provádí alespoň z 95 %, s výhodou z 96 až 99 %,
 - b/ v posledním stupni se molární poměr peroxid vodíku : karbonylová sloučenina zvýší na 1,5 až 3,0, s výhodou na 1,5 až 2,2.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že počet primárních stupňů je 1 nebo 2 a katalyzátorem je křemičitan titaničitý, zbytková koncentrace karbonylové sloučeniny ve výtoku z primárních stupňů je roven nebo je menší než hmotnostně 1 %, s výhodou je 0,5 % a koncentrace amoniaku v kapalném reakčním prostředí ve všech stupních je hmotnostně 1,0 až 2,5 %, s výhodou 1,5 až 2,0 %, specifická produktivita primárních stupňů je 6 až 12 hmotnostních dílů oximu na hmotnostní díl katalyzátoru za hodinu.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se udržuje teplota 70 až 90 °C, tlak 0,18 až 0,4 MPa a koncentrace katalyzátoru hmotnostně 1 až 15 %, s výhodou 1 až 6 %.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že specifická produktivita v posledním konečném stupni se udržuje 0,1 až 5, s výhodou 0,3 až 0,6 hmotnostních dílů oximu na hmotnostní díl katalyzátoru za hodinu.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se používá organického rozpouštědla, s výhodou terc.-butanolu nebo toluenu za hmotnostního poměru rozpouštědla ke karbonylové sloučenině 2,5 až 10.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se udržuje koncentrace oximu v kapalném reakčním prostředí maximálně hmotnostně 10 až 30 %, s výhodou 20 až 25 %.
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že střední průměr částic katalyzátoru, suspendovaného v kapalném reakčním prostředí, je 1 až 100 a s výhodou 5 až 50 mikrometrů.
8. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že je karbonylová sloučenina volena ze souboru zahrnujícího cyklohexanon, aceton, methylethylketon, acetofenon, cyklododekanon a enantický aldehyd.
9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se oxim z kapalného reakčního prostředí po konečném stupni získá azeotropickou destilací a následnou extrakcí organickými rozpouštědly, a výhodou toluenem.
10. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí v kontinuálním míchaném tankovém reaktoru, vybaveném porézním filtračním prvkem, přičemž velikost pórů je menší než střední průměr částic katalyzátoru.

JUDr. P. H. ŠTĚPÁNEK
advokát