

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

51396

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26. VII. 1962 (P 99 366)

Pierwszeństwo: 06. III. 1962 Francja

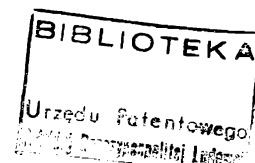
Opublikowano: 20. VIII. 1966

Kl. 12 q, 13

MKP C 07 c

131/04

UKD



Współtwórcy wynalazku: inż. Pierre Bapseres, inż. Christos Nicolaides

Właściciel patentu: Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Paryż
(Francja)

Sposób wytwarzania ketoksymów

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania oksymów ketonów zwłaszcza oksymów cykloalifatycznych ketonów.

Od pewnego czasu istnieje zwiększone zapotrzebowanie przede wszystkim na oksymy cykloheksanonu lub metylocykloheksanonu, które — jeśli się je podda przegrupowaniu Beckmann'a — tworzą odpowiednie kaprolaktamy, stanowiące ważny surowiec wyjściowy do wytwarzania poliamidów. Stosowane do tego celu oksymy muszą wykazywać odpowiedni stopień czystości, a zatem stosowany związek hydroksyloaminy jak też wprowadzany do reakcji keton muszą być wystarczająco czyste. Z tego powodu nie można stosować do wytwarzania oksymu różnych produktów przemysłowych zasadniczo nadających się do tego celu, lecz zbyt zanieczyszczonych.

Jak wiadomo, można wytwarzać ketoksymy przez reakcję związku addycyjnego ketonu i wodorosiarczyny z rozpuszczalnym azotynem i dwutlenkiem siarki w środowisku wodnym, przez alkaliczną hydrolizę i zobojętnienie mieszaniny reakcyjnej.

Sposób według wynalazku wytwarzania ketoksymów przez reakcję addycyjnego związku ketonu i wodorosiarczyny z rozpuszczalnym azotynem i dwutlenkiem siarki w środowisku wodnym alkaliczną hydrolizę i zobojętnianie mieszaniny reakcyjnej polega na tym, że reakcję addycyjnego związku ketonu i wodorosiarczyny z azotynem i dwutlenkiem siarki prowadzi się w obecności rozpuszczalnego

2

w wodzie tiosiarczynu w ilości 0,05—0,2 korzystnie 0,1 mola tiosiarczynu na mol addycyjnego związku ketonu i wodorosiarczyny.

W sposobie tym roztwór wodorosiarczyny traktuje się ketonem w celu otrzymania odpowiedniego związku wodorosiarczynowego, a następnie związek wodorosiarczynowy ketonu poddaje się reakcji z azotynem i dwutlenkiem siarki.

Proces według wynalazku można prowadzić z wyodrębnieniem lub bez wyodrębnienia utworzonego związku addycyjnego.

Jeżeli nie wyodrębnia się utworzonego związku wodorosiarczynowego, wówczas pozostaje on w roztworze i hydrolizę związku hydroksyloaminy oraz oksymowanie prowadzi się w jednej i tej samej fazie ciekłej i w jednym naczyniu.

Aczkolwiek związki wodorosiarczyny z ketonem są na ogół w wodzie rozpuszczalne, można jednak spowodować ich wytrącenie i prowadzić wówczas proces z wyodrębnieniem utworzonego związku addycyjnego. Wytrącanie związków wodorosiarczyny z ketonem można spowodować przez odpowiednie dostosowanie różnych współczynników. W tym celu modyfikuje się jeden lub kilka następujących parametrów, na przykład stosuje się wyższe stężenie siarczyny i (lub) wodorosiarczyny w roztworze, dodaje substancje obniżające rozpuszczalność związku wodorosiarczyny z ketonem, takie jak alkohole, sole mineralne np. siarczan amonowy itd. i (lub) oziębia roztwór. Związek wodorosiarczyny

z ketonem można więc oddzielić od roztworu, wysuszyć i przeemyć (jeśli to jest pożądane).

Następnie rozpuszcza się go w wodzie w odpowiednim środowisku reakcyjnym w celu przeprowadzenia reakcji z rozpuszczalnym azotynem, zwłaszcza azotynem metalu alkalicznego lub metalu ziem alkalicznych lub amonowym. Środowisko to zawiera rozpuszczalny tiosiarczan i SO_2 . Tiosiarczan wprowadza się w ilości odpowiadającej 0,05–0,2 korzystnie 0,1 mola w stosunku do 1 mola addycyjnego związku ketonu i wodosiarczyny. Stosowanie większych ilości tiosiarczanu jest szkodliwe i wpływa na zmniejszenie wydajności produktu końcowego.

Otrzymuje się dwusulfonian hydroksyloaminy odpowiedniego kationu, np. amonu, w roztworze zawierającym pierwotnie wprowadzony keton. W celu otrzymania oksymu, roztwór uzyskany z reakcji Raschig'a doprowadza się do odpowiedniej temperatury i wartości pH, aby początkowo spowodować hydrolizę dwusulfonianu hydroksyloaminoamonoowego do monosulfonianu, a następnie prowadzi się oksymowanie. Przez końcowe zobojętnianie środowiska następuje wytrącenie oksymu. Jak już wspomniano wyżej stosowany keton ulega w pewnym stopniu oczyszczeniu wskutek przeprowadzenia go przez związek z wodorosiarczynem w pierwszej fazie operacyjnej, co w konsekwencji znacznie poprawia wydajność oksymu w stosunku do wodorosiarczynowego związku addycyjnego ketonu.

Wprowadzony do reakcji tiosiarczan ma korzystny wpływ na oksymowanie i po dodaniu małej ilości tiosiarczanu do środowiska reakcyjnego otrzymuje się większą wydajność ketoksymu oraz wyższy stopień czystości produktu. Wpływ tiosiarczanu na oksymowanie był nieoczekiwany, albowiem przy otrzymywaniu hydroksyloaminy w procesie klasycznym bez stosowania ketonu, obecność tiosiarczanu jest szkodliwa.

Jakkolwiek w sposobie według wynalazku oddziela się utworzony wodorosiarczynowy związek addycyjny ze środowiska reakcyjnego, jednakże operacja taka nie zawsze jest konieczna, bowiem w niektórych przypadkach, w zależności od rodzaju i stężenia wyjściowego roztworu wodosiarczyny i od stosowanego ketonu i (albo) aldehydu, może być korzystne prowadzenie wszystkich operacji w tym wyjściowym środowisku bez wstępnego oddzielania utworzonego związku addycyjnego wodorosiarczyny.

Według odmiany sposobu wytwarzania oksymów azotyn zastępuje się parami tlenków azotu, które wprowadza się do amoniakalnego roztworu związku addycyjnego wodorosiarczyny z ketonem. Tlenki te można wytwarzać każdym znanym sposobem. Korzystnie wytwarza się je przez regulowane utlenianie HN_3 , dające stosunek NO/NO_2 odpowiadający 1,5–0,8 korzystnie 1–1,1. Podczas wprowadzania tlenków azotu do roztworu, utrzymuje się temperaturę od -5°C do $+35^\circ\text{C}$, korzystnie 15°C – 25°C , na ogół stosuje się temperaturę 20°C . Operację zatrzymuje się, gdy roztwór jest już zasadniczo obojętny, korzystnie przy wartości $\text{pH}=7,5$ –8.

Roztwór, który zaabsorbował wymaganą ilość

tlenków azotu, poddaje się działaniu dwutlenku siarki, albo w stanie czystym albo po rozcieńczeniu obojętnym gazem. Absorpcja SO_2 może zachodzić w temperaturze do 35°C , podczas, gdy w znanym procesie konieczne jest utrzymywanie temperatury możliwie blisko 0°C . Najkorzystniejszy zakres temperatur według wynalazku wynosi 15°C – 25°C , to oznacza w praktyce temperaturę otoczenia, korzystnie około 20°C . Gdy traktowanie roztworu dwutlenkiem siarki rozpoczyna się przy wartości $\text{pH}=7,5$ –7, to zakończy się gdy wartość pH spadnie poniżej 5, w praktyce do około 3. W tym czasie roztwór zawiera wyjściowy keton i utworzony dwusulfonian hydroksyloaminoamonu. Pożądane jest usunięcie nadmiaru dwutlenku siarki przez przepuszczenie obojętnego gazu, takiego jak powietrze, azot itd. w znany sposób.

W celu wytworzenia oksymu w roztworze otrzymanym z poprzednich operacji, najpierw prowadzi się hydrolizę dwusulfonianu do monosulfonianu. Hydroliza ta zachodzi spontanicznie w temperaturze otoczenia. Może być przyspieszona przez ogrzewanie, jeżeli to jest pożądane do temperatury 100°C korzystnie do około 50°C . W tej ostatniej temperaturze hydroliza zachodzi w ciągu 1–1½ godziny.

Reakcja monosulfonianu hydroksyloaminoamonu z ketonem zwłaszcza z cykloheksanonem zachodzi dość szybko w ciągu 1–1½ godziny w tym samym środowisku w temperaturze 15°C – 20°C . W konsekwencji, jeżeli hydroliza zachodzi powyżej tej temperatury, roztwór ochładza się i następnie wytrąca oksym przez zobojętnienie amoniakiem. Wydajność oksymu w odniesieniu do związku addycyjnego wodorosiarczyny wzrasta przykładowo z 50% bez tiosiarczanu do 80% w obecności tego pomocniczego środka.

Proces według wynalazku można prowadzić w sposób periodyczny lub ciągły. W tym ostatnim przypadku można stosować na przykład szereg kolejnych reaktorów w celu umożliwienia regulowania wartości pH w trakcie działania SO_2 na roztwór zawierający azotyn.

Korzyści ze sposobu według wynalazku są następujące: Przez dodanie rozpuszczalnego tiosiarczanu otrzymuje się wyższe wydajności ketoksymów w odniesieniu do związku addycyjnego wodorosiarczyny i ketonu niż w znanym sposobie bez stosowania tiosiarczanu.

Nie tylko nie ma potrzeby ochładzania środowiska reakcyjnego podczas reakcji Raschig'a do temperatury 0°C lub poniżej, lecz uzyskuje się lepsze wyniki stosując temperaturę otoczenia, przy czym reakcja Raschig'a może być prowadzona przy temperaturze aż do $+35^\circ\text{C}$.

Do wytwarzania związku addycyjnego wodorosiarczyny i ketonu można stosować jako roztwór wyjściowy zawierający mniej lub bardziej czysty wodorosiarczyny i/lub siarczyny zwłaszcza wodne roztwory, które otrzymuje się przy przemywaniu rozmaitych przemysłowych gazów zawierających SO_2 i ewentualnie H_2S , takich jak na przykład gazy spalinowe, koksownicze, gazy z gazowni, z urządzeń metalurgicznych lub odlotowe gazy z otrzymywania siarki w procesie Claus'a.

W sposobie według wynalazku korzystne jest stosowanie wodorosiarczynu i azotynu w postaci soli amonowych, ponieważ pozwala to na uzyskiwanie produktu ubocznego siarczanu amonowego użytecznego jako nawóz.

Następujące przykłady wyjaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I. 1 litr roztworu zawierającego 5,9 mola wodorosiarczynu amonu traktowano za pomocą 5,9 mola cykloheksanonu w temperaturze otoczenia. Mieszaninę mieszano energicznie. Wytrącił się addycyjny związek wodorosiarczynu z cykloheksanonem $C_6H_{10}CO \cdot SO_3H \cdot NH_4$, który odsączono, przemyło i wysuszone. Otrzymano 1050 g produktu o czystości 97% z wydajnością 90,5%.

204 g tego związku (1 mol) rozpuszczono w 1 litrze wody, dodano 84 ml 14,3 n roztworu amoniaku (1,2 mola) i 0,1 mola tiosiarczanu amonu. Wprowadzono pary tlenków azotu (stosunek molowy $NO/NO_2 = 1,0$) do mieszanego roztworu oziębionego do temperatury około 20°C, w ciągu około 1 godziny. W tym okresie czasu zostało pochłonięte 1,6 mola NO. Strumień gazu zatrzymano, gdy wartość pH osiągnęła 7,5. Następnie jeszcze w temperaturze 20°C wprowadzono strumień czystego SO_2 z szybkością 37 litrów na godzinę w ciągu 55 minut. Końcowa wartość pH wynosiła 3.

Po 48 godzinach hydrolizy i oksymowania w temperaturze otoczenia, roztwór zobojętniono 310 ml 5 n amoniaku. Otrzymano 88 g suchego oksymu cykloheksanu, co stanowi 78 % wydajności molowej w stosunku do związku addycyjnego wodorosiarczynu.

Przykład II. Prowadzono proces w takich samych warunkach jak w przykładzie I, z tą różnicą, że nie stosowano dodatku tiosiarczanu. Zużycie par tlenków azotu zmniejszyło się do 1,3 mola, ciężar oksymu wyniósł 57 g, co stanowi 50,5% wydajności molowej w stosunku do związku addycyjnego wodorosiarczynu.

Przykład III. Prowadzono proces w takich samych warunkach jak w przykładzie I, z tą różnicą, że hydroliza i oksymowanie zachodziły w temperaturze 50°C w ciągu 2 godzin 30 minut. Wydajność oksymu wyniosła 72%.

Przykład IV. 204 g addycyjnego związku cykloheksanonu i wodorosiarczynu amonu $C_6H_{10}CO \cdot SO_3H \cdot NH_4$ wprowadzono do roztworu 1 mola azotynu amonu i 0,1 mola tiosiarczanu amonu w 1 litrze wody. Roztwór ten traktowano SO_2 w temperaturze 18°C w ciągu 50 minut (prędkość 37 litrów na godzinę).

Następne operacje były identyczne z opisanymi w przykładzie I. Wydajność molowa oksymu wyniosła 80% w stosunku do wodorosiarczynowego związku addycyjnego.

Przykład V. Do 1 litra roztworu zawierającego 5,9 mola wodorosiarczynu sodowego dodano 5,9 mola metyloetyloketonu w temperaturze oto-

czenia, silnie mieszając. Z roztworu wytrąciło się 300 g addycyjnego związku z wodorosiarczynem amonu, który oddzielono. W 1 litrze rozpuszczono 170 g (1 mol) otrzymanego związku addycyjnego, po czym do roztworu dodano 84 ml 14,3 n roztworu amoniaku (1,2 mola) oraz 0,1 mola tiosiarczanu amonu. Wprowadzano do roztworu w ciągu 1 godziny pary tlenków azotu (stosunek molowy $NO/NO_2 = 1$) w temperaturze 20°C podczas mieszania. W tym okresie czasu zostało pochłonięte 1,6 mola NO. Strumień gazu zatrzymano gdy wartość pH osiągnęła 7,5. Następnie także w temperaturze 20°C wprowadzono podczas mieszania strumień czystego SO_2 z prędkością 39 litrów na godzinę. Po 48 godzinach hydrolizy i oksymowania w temperaturze otoczenia, roztwór zobojętniano 330 ml 5 n amoniaku. Otrzymano 40 g suchego oksymu metyloetyloketonu, co stanowi 35% wydajności molowej w stosunku do addycyjnego ketonu i wodorosiarczynu.

Przykład VI. Do 1 litra roztworu wodnego zawierającego 1 mol wodorosiarczynu amonowego dodano 1 mol cykloheksanonu w temperaturze otoczenia. Z otrzymanego roztworu nie wytrącał się związek addycyjny $C_6H_{10}CO \cdot SO_3H \cdot NH_4$. Następnie do tego roztworu wprowadzono 84 ml 14,3 n roztworu amoniaku (1,2 mola) oraz 0,12 mola tiosiarczanu sodowego i prowadzono proces jak w przykładzie I. Otrzymano 89 g suchego oksymu cykloheksanonu, co odpowiada 79% wydajności w stosunku do wyjściowego cykloheksanonu.

Przykład VII. 100,2 g metyloizobutyloketonu rozpuszczono w 1 litrze wodnego roztworu otrzymanego przez absorpcję gazu zawierającego SO_2 w 1 n roztworze amoniaku aż do uzyskania około 65 g SO_2 w litrze. Nie wytrącił się związek addycyjny ketonu i wodorosiarczynu amonowego. Roztwór zobojętniono amoniakiem i dodano 0,085 mola tiosiarczanu amonowego, po czym traktowano parami tlenków azotu jak w przykładzie I. Następnie wprowadzono strumień czystego SO_2 z prędkością 25 litrów na godzinę w ciągu 80 minut. Po 48 godzinach roztwór zobojętniono 320 ml 5 n amoniaku. Otrzymano 44 g oksymu metyloizobutyloketonu, co stanowi 39% wydajności w stosunku do ketonu.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ketoksymów przez reakcję addycyjnego związku ketonu i wodorosiarczynu z rozpuszczalnym azotynem i dwutlenkiem siarki w środowisku wodnym, alkaliczną hydrolizę i zobojętnianie mieszaniny reakcyjnej, **znamienny tym**, że reakcję addycyjnego związku ketonu i wodorosiarczynu z azotynem i dwutlenkiem siarki prowadził się w obecności rozpuszczalnego w wodzie tiosiarczanu w ilości 0,05—0,2 korzystnie 0,1 mola tiosiarczanu na mol addycyjnego związku i wodorosiarczynu.