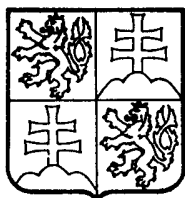


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 02072-91.K

(13) A3

5(51) C 07 C 231/24

(22) 04.07.91

(32) 06.07.90

(31) 90/9001545

(33) NL

(40) 19.02.92

(71) DSM N.V., Heerlen, NL

(72) Bosman Hubertus Johannes Mechtilda, Sittard, NL
Van Geem Paul Christiaan, Schinnen, NL
Thomissen Petrus Jozef Hubertus, Lanaken, BE

(54) Způsob úpravy amidů

(57) Způsob úpravy amidové směsi s obsahem ketoximu nebo aldoximu, získané Beckmannovým přesmykem, se provádí tak, že se směs podrobí hydrolýze, produkty hydrolýzy se oddělí od příslušného amidu a vrátí do oximační reakce.

Způsob úpravy amidů

Oblast techniky

č.j.	0 3 2 2 0 4
oddělo	0 4. VII. 9 1
ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY	
PŘÍL.	

Vynález se týká způsobu úpravy amidové směsi s obsahem ketoximu nebo aldoximu získané Beckmannovým přesmykem příslušného ketoximu nebo aldoximu.

Dosavadní stav techniky

Postup je popsán ve spisu č. GB-A- 1 286 427. V tomto patentovém spisu je popsán proces oddělení cyklohexanonoximu od kaprolaktamu pomocí přídavku plynného oxidu siřičitého, který se rozpouští ve směsi cyklohexanonoximu a kaprolaktamu při teplotě 70 až 170 °C, kdy se oxid siřičitý rozpouští v množství nejméně 1 mol oxidu siřičitého na 1 mol cyklohexanonoximu. Po ukončení reakce oxidu siřičitého s oddělovaným cyklohexanonoximem se přebytek oxidu siřičitého oddělí odpařením z reakční směsi za sníženého tlaku nebo uváděním inertního plynu do reakční směsi. Vyčištěný kaprolaktam se následně oddělí destilací.

Nevýhoda tohoto postupu spočívá v tom, že produkt, který vznikl reakcí oxidu siřičitého s ketoximem nebo aldoximem, je nepoužitelný pro další postup a proto musí být reakční směsi odstraněn, takže určité množství nezreagovaného ketoximu nebo aldoximu se ze směsi nevratně oddělí.

Podstata vynálezu

Způsob úpravy podle vynálezu poskytuje jednodušší postup, kdy nevzniká nepoužitelný materiál jako produkt reakce.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že amidová směs s obsahem ketoximu nebo aldoximu se podrobí hydrolýze a produkty hydrolýzy se oddělí od příslušného amidu a vrátí se do oximační reakce.

V tomto případě se jedná o běžnou hydrolýzu vodou. Použitý ketoxim nebo aldoxim je tak konvertován za vzniku hydroxylaminu a příslušného ketonu nebo aldehydu.

Obecně je známý způsob přípravy amidů, například laktamů jako je ϵ -kaprolaktam, homogenně katalyzovaným Beckmannovým přesmykem ketoximů nebo aldoximů, jako je například cyklohexanonoxim. Tento přesmyk se provádí působením silných kyselin, jako jsou například kyselina sírová, oleum, chlor-sulfonová kyselina, fluorovodík, polyfosforečná kyselina, chlorid fosforečný a podobné, na ketoxim nebo aldoxim. Při použití například kyseliny sírové nebo olea se po přesmyku získá komplex kyseliny sírové a amidu, kdy požadovaný amid musí být získán neutralizací reakční směsi obvykle vodným amoniakem, a kdy při tomto postupu vzniká velké množství vedlejšího produktu - síranu amonného.

Jiný, vhodnější postup přesmyku ketoximu nebo aldoximu na příslušný amid je heterogenně katalyzovaný Beckmannův přesmyk s použitím pevného kyselého nebo neutrálního katalyzátoru, například přesmyk v plynné nebo kapalně fázi. Příklady pevného kyselého nebo neutrálního katalyzátoru pro toto použití jsou kyselina boritá na nosiči, jako jsou silikagel nebo alumina, a krystalické silikáty, jako je silikalit I (křemíkem bohatý MFI, známý také jako ZSM5 Zeolit) a silikalit II (křemíkem bohatý MEL, známý také jako ZSM11 Zeolit), také jako je kyselý ionex nebo (směsné) oxidy kovů a podobně. Výhodou těchto postupů je, že nevzniká síran amonný jako vedlejší produkt.

V případě těchto Beckmannových ^{přesmyků}~~přepisů~~ však může docházet k neúplné konverzi ketoximu nebo aldoximu, kdy spolu se vzniklým amidem odchází z reaktoru určité množství nereagovaného ketoximu nebo aldoximu.

Naopak je žádoucí úplné oddělení ketoximu nebo aldoximu ze směsi oximu a amidu, za účelem získání čistého amidu, aby bylo zabráněno rušivým reakcím při dalším zpracování amidu. Oddělení oximu z amidové směsi s použitím fyzikálních metod je velmi obtížné a může být provedeno pouze s vysokými náklady, jak je uvedeno v GB-A- 1 286 427.

Bylo zjištěno, amidové směsi s obsahem aldoximů nebo ketoximů mohou být získány bez oximů (s obsahem pod 100 ppm) jednoduchým způsobem, kdy se amidová směs s obsahem oximu podrobí hydrolyzní reakci.

Příklady ketoximů nebo aldoximů ve směsích amidů, které mohou být upraveny postupem podle vynálezu, zahrnují nasycené a nenasycené substituované nebo nesubstituované alifatické ketoximy nebo aldoximy nebo cyklické ketoximy se 2 až 12 atomy uhlíku, jako jsou acetonoxim, acetaldoxim, benzaldoxim, propenaldoxim, butanaloxim, butanonoxim, buten-1-onoxim, cyklopropanonoxim, cyklohexanonoxim, cyklooktanonoxim, cyklodekanonoxim, cyklopentanonoxim, cyklododecenonoxim, 2-fenylcyklohexanonoxim a cyklohexenonoxim.

Při způsobu podle vynálezu probíhá hydrolyzní reakce při teplotě mezi 50 a 150 °C, s výhodou mezi 80 a 120 °C. I když může hydrolyzní reakce probíhat jak v kyselém prostředí, tak i v neutrálním a zásaditém prostředí, reakce s výhodou probíhá v kyselém prostředí.

Použitá kyselina je například silná minerální nebo organická kyselina, jako jsou kyselina sírová, kyselina fosforečná, kyselina chlorovodíková, kyselina dusičná, trifluoroctová kyselina, aromatické sulfonové kyseliny, jako je p-toluen-sulfonová kyselina a benzensulfonová kyselina. S výhodou se používá kyselina sírová a kyselina fosforečná nebo jejich směsi.

Při hydrolýze v kyselém prostředí se pH pohybuje v rozmezí 0 až 4, s výhodou mezi 1,5 a 2,5. Hodnota pH závisí na použité vodě.

Hydrolyzní reakce může být prováděna po šaržích, stejně jako kontinuálním postupem, případně v přítomnosti heterogenního katalyzátoru. Heterogenní katalyzátor může být například kyselina fosforečná, adsorbovaná na nosiči, jako je aktivní uhlí nebo silikagel. S výhodou je heterogenní katalyzátor kyselý měnič iontů.

Po hydrolyzní reakci, které byl amid podroben, je obsah oximu nižší než 0,01 % hm., nebo 100 ppm.

Bylo zjištěno, že za reakčních podmínek podle vynálezu je rychlost hydrolýzy ketoximu nebo aldoximu mnohonásobně vyšší než rychlost hydrolýzy příslušného amidu. Při teplotním rozmezí a oblasti pH podle vynálezu je poměr rychlostních konstant $k(\text{oxim})/k(\text{amid})$ vyšší než 10 000, v závislosti na množství použité vody, takže ketoxim nebo aldoxim může být hydrolyzován prakticky úplně bez pozorovatelné konverze příslušného amidu.

Množství vody používané k hydrolýze není kritické. Při provádění způsobu podle vynálezu je množství vody potřebné v množství nejméně ekvivalentním příslušnému oximu, obvykle se používá přebytek vody, například 10 až 100 ekvivalentů.

Přesmyk ketoximu nebo aldoximu na příslušný amid může být prováděn v případě potřeby do nižšího stupně konverze, například do 75 % konverze. S výhodou se však přesmyk provádí s konverzí nejméně 90 %, a často s konverzí více jak 95 %.

Bez ohledu na stupeň konverze při přesmyku mohou být vniklé reakční produkty hydrolýzy oximu, tedy příslušný alkanon nebo aldehyd a hydroxylamin, oddělovány během hydrolýzy nebo po hydrolýze některým z běžně používaných způsobů, například destilací. Tyto produkty mohou být s výhodou vraceny do postupu přípravy oximu, který se nazývá také oximace, a který se provádí před přesmykem. Tímto způsobem se zabrání ztrátám oximu.

Produkt hydrolýzy konvertovaných amidů, jako je například ϵ -aminokapronová kyselina, která vzniká po hydrolýze kaprolaktamové směsi s obsahem cyklohexanonoximu, může být skonvertován zpět na příslušný amid, například působením zvýšené teploty.

Tímto způsobem se zabráňuje ztrátám ketoximu nebo aldoximu i amidu, a proto proces umožňuje dosažení optimální účinnosti.

Hydrolýza ketoximu nebo aldoximu za vzniku příslušného alkanonu nebo aldehydu je popsána v US-A- 4 349 520. Tento patent však nepopisuje hydrolýzu amidové směsi s obsahem ketoximu nebo aldoximu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Do míchaného 15 litrového reaktoru byla při teplotě 100 °C dávkována kaprolaktamová směs s obsahem 30 000 ppm cyklohexanonoximu v množství 0,1 kg/s a rychlostí 0,01 kg/s voda s obsahem 10 % hm. kyseliny fosforečné. Reakce byla prováděna při pH 1,8 při reakční době 100 s. Na výstupu obsahovala reakční směs 417 ppm cyklohexanonoximu (počítáno na kaprolaktam) a 96,86 % hm. kaprolaktamu, počítáno na bezvodý

systém, tedy došlo k 98,6 % konverzi cyklohexanonoximu na hydroxylamin a cyklohexanon. Pouze tedy 0,14 % přítomného kaprolaktamu se konvertovalo na ϵ -aminokapronovou kyselinu. Tato kaprolaktamová směs, která dále ještě obsahovala malé množství cyklohexanonoximu, byla hydrolyzovaná znovu při stejných podmínkách ve druhém reaktoru s objemem 15 litrů. Na výstupu z tohoto reaktoru bylo pouze 5 ppm cyklohexanonoximu (počítáno na kaprolaktam) a 96,71 % hm. kaprolaktamu, počítáno na bezvodý systém, což je 98,65 % cyklohexanonoximu ze vstupní směsi a pouze 0,15 % kaprolaktamu bylo konvertováno v tomto druhém stupni. Na ϵ -aminokapronovou kyselinu konvertovalo celkově 0,29 % kaprolaktamu. Během dočišťování kaprolaktamu destilací se tato ϵ -aminokapronová kyselina konvertovala zpět, na stejné množství kaprolaktamu, a proto nedošlo ke ztrátě produktu.

Příklad 2

Příklad 1 byl opakován takovým způsobem, že hydrolýza byla prováděna při teplotě 95 °C se 30 % hm. vodným roztokem kyseliny sírové; počítáno na kaprolaktamovou směs s obsahem cyklohexanonoximu. Výstup z druhého reaktoru obsahoval pouze 10 ppm cyklohexanonoximu, počítáno na kaprolaktam. Celkem 0,19 % kaprolaktamu se konvertovalo na ϵ -aminokapronovou kyselinu.

Příklad 3

Postup podle příkladu 1 byl opakován takovým způsobem, že hydrolýza byla prováděna při pH 2 s 5 % hm. roztokem kyseliny fosforečné ve vodě, vztaženo ke kaprolaktamové směsi s obsahem cyklohexanonoximu. Výstup ze druhého reaktoru obsahoval pouze 25 ppm cyklohexanonoximu, vztaženo na kaprolaktam. Celkem se pouze 0,29 % kaprolaktamu konvertovalo na ϵ -aminokapronovou kyselinu, která se konvertovala na

stejně množství kaprolaktamu při dočišťování destilací.

Příklad 4

Postup podle příkladu 2 byl opakován s tím rozdílem, že hydrolyzní reakce byla prováděna při pH = 2. Výstup ze druhého reaktoru obsahoval pouze 40 ppm cyklohexanonoximu, počítáno na kaprolaktam. Celkem se 0,19 % kaprolaktamu zkonvertovalo na ϵ -aminokapronovou kyselinu.

Příklad 5

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že hydrolyza byla prováděna při pH = 2,2 v 75 litrovém reaktoru s použitím 20 % hm. roztoku kyseliny fosforečné ve vodě, vztaženo ke směsi kaprolaktam-cyklohexanonoxim, kdy doba zdržení v reaktoru byla 500 sekund. Výstup obsahoval pouze 3 ppm cyklohexanonoximu, vztaženo ke kaprolaktamu. Celkem se na ϵ -aminokapronovou kyselinu konvertovalo 1,42 % kaprolaktamu, která se však konvertovala zpět na kaprolaktam během dočišťování destilací.

Příklad 6

Postup podle příkladu 2 byl opakován takovým způsobem, že probíhal v 75 litrovém reaktoru při pH = 2,2 s dobou zdržení 500 sekund. Výstup ze druhého reaktoru obsahoval pouze 4 ppm cyklohexanonoximu, vztaženo na kaprolaktam. Celkem se na ϵ -aminokapronovou kyselinu konvertovalo 0,95 % kaprolaktamu.

Příklad 7

Do náplňové kolony s obsahem 25 kg ionexu (Amberlist 15, výrobce Rohm and Haas) bylo dávkováno 0,1 kg/s kapro-

laktamové směsi podle příkladu 1, současně s 0,02 kg/s vody. Reakční teplota byla 100 °C. Výstup obsahoval pouze 48 ppm cyklohexanonoximu, vztaženo na kaprolaktam. Celkově se na ϵ -aminokapronovou kyselinu zkonvertovalo 0,15 % kaprolaktamu.

Příklad 8

Postup podle příkladu 1 byl opakován s tím rozdílem, že hydrolyzní reakce probíhala při 95 °C s N-methylacetamidem, který obsahoval 30 000 ppm acetonoximu a byl dávkován roztok 30 % p-toluensulfonové kyseliny s vodou, vztaženo na N-methylacetamidovou směs s obsahem acetonoximu. Reakce probíhala při pH = 2. Výstup obsahoval pouze 14 ppm acetonoximu, vztaženo k N-methylacetamidu. Celkem se 0,25 % N-methylacetamidu zkonvertovalo na mravenčí kyselinu a methylamin; během následného dočišťování hydrolyzní směsi destilací se však tyto látky zkonvertovaly zpět na N-methylacetamid.

Příklad 9

Postup podle příkladu 1 byl opakován takovým způsobem, že reakce probíhala při 100 °C s použitím N-ethylacetamidem, který obsahoval 30 000 ppm 2-butanonoximu a s roztokem 30 % (hm) p-toluensulfonové kyseliny ve vodě (vztaženo ke směsi N-ethylacetamidu se 2-butanonoximem) při pH = 2. Výstup ze druhého reaktoru obsahoval pouze 23 ppm 2-butanonoximu, počítáno na N-ethylacetamid. Celkem se 0,14 % N-ethylacetamidu zkonvertovalo na kyselinu octovou a methylamin.

Příklad 10

Postup podle příkladu 1 byl opakován takovým způsobem, že hydrolyzní reakce se prováděla s lauryllaktamem, který obsahoval 30 000 ppm cyklododekanonoximu a se 30 % (hm.)

roztokem kyseliny fosforečné ve vodě v 75 litrovém reaktoru. Výstup z reaktoru obsahoval pouze 18 ppm cyklododekanonoximu, vztaženo k lauryllaktamu. Celkem se 0,22 % lauryllaktamu zkonvertovalo na ω -aminododekanovou kyselinu.

Průmyslová využitelnost

Způsob podle vynálezu je vhodný pro použití zejména v průmyslu výroby polymerů, kdy umožňuje připravit ketoximy nebo aldoximy bez příměsí oximů.

JUDr. MIROSLAV VŠETEČKA
advokát
215 04 PRAHA 1, ČESKÁ REPUBLIKA

- 10 -

7112072-91K

PRIL	ÚŘAD PRO VYNALEZY A OBJEVY	04. VII. 91	032204	č.j.
------	----------------------------------	-------------	--------	------

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob úpravy amidové směsi s obsahem ketoximů nebo aldoximu, získané Beckmannovým přesmykem příslušného ketoximu nebo aldoximu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že směs s obsahem ketoximu nebo aldoximu se podrobí hydrolyze, a produkty hydrolyzy se oddělí od příslušného amidu a vrátí do oximační reakce.
2. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrolyza se provádí při pH 0 až 4.
3. Způsob podle bodu 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrolyza se provádí při pH v rozmezí 1,5 až 2,5.
4. Způsob podle bodu 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrolyza se provádí působením acidického ionexu.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrolyza se provádí při teplotě v rozmezí od 50 do 150 °C.
6. Způsob podle bodu 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že hydrolyza se provádí při teplotě v rozmezí od 80 do 120 °C.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ketoxim je cyklohexanonoxim.
8. Způsob úpravy amidové směsi s obsahem ketoximu nebo aldoximu podle bodů 1 až 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že směs s obsahem ketoximu nebo aldoximu je získána heterogenně katalyzovaným Beckmannovým přesmykem.

9. Způsob nebo produkty v y z n a č u j í c í s e
t í m , že byly získány podle popsaných nároků a/nebo
příkladů.