

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

52200

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl 12q, 6/01

Zgłoszono: 15.I.1965 (P 106 997)

MKP C 07 d 41/00

Pierwszeństwo: 30.I.1964 Szwajcaria

UKD

Opublikowano: 15.XII.1966

BIBLIOTEKA

Urzędu Patentowego

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Clau Berther, dr Johann Harms, dr Hans-Joachim Schultze, dr Walter Thomas

Właściciel patentu: INVENTA A. G. für Forschung und Patentverwertung, Zurych (Szwajcaria)

Sposób ciągly wytwarzania laurynolaktamu

1

Laurynolaktam czyli ω -laktam dodekanonu, który służy do wytwarzania syntetycznych włókien i wyprasek, otrzymuje się przez oksymowanie cyklododekanonu i następnie przegrupowanie Beckmanna. Znane są sposoby przeprowadzania poszczególnych etapów tego procesu, jednakże nie nadają się one do ciągłego wytwarzania laurynolaktamu w skali technicznej.

W zależności od sposobu postępowania, uzyskuje się zarówno oksym cyklododekanonu jak i laurynolaktam, lub gdy oksymowanie i przegrupowanie zachodzą w jednej reakcji, tylko laurynolaktam w stanie stałym. Do oczyszczania i wydzielania ciał stałych wymagane są specjalne urządzenia filtracyjne i przemylające bądź stosuje się organiczne rozpuszczalniki do ekstrakcji oksymu lub do przekrystalizowania laktamu.

Zastosowanie przy wytwarzaniu laurynolaktamu temperatury podwyższonej, w której produkty reakcji znajdują się w stanie ciekłym, powoduje zabarwienie produktu, ponieważ oksym cyklododekanonu jest nietrwały w temperaturze topnienia 134°. Zabarwienia występują już w temperaturze 100° i są trudne do usunięcia z laktamu, którego temperatura topnienia wynosi 150°. Ponadto przy tego rodzaju operacjach należy stosować podwyższone ciśnienie, aby roztwór wodny znajdował się poniżej temperatury wrzenia. W tych warunkach następuje tym większe zmydlanie laktamu.

2

Stwierdzono, że laurynolaktam można otrzymywać w sposób ciągły w temperaturze powyżej 70° korzystnie powyżej 90°, w reakcji cyklododekanonu z roztworem soli hydroksyloaminy i następnie przez przegrupowanie Beckmanna w obecności kwasu siarkowego. Przy tym zarówno otrzymywanie oksymu i przegrupowanie prowadzi się w fazie ciekłej w niemieszającym się z wodą rozpuszczalniku cykloalifatycznym.

Rozpuszczalnik ten winien być w temperaturze reakcji praktycznie odporny na kwas siarkowy i oleum i powinien mieć temperaturę wrzenia umożliwiającą łatwe oddzielenie od laktamu przez destylację. Rozpuszczalnikiem nadającym się do tego celu mogą być cykloalifatyczne węglowodory jak dekalina, butylcykloheksan, pentylocykloheksan, hydrokumol, cyklododekan.

Zwłaszcza nadaje się do tego cyklododekan, jak również alkilowane cykloheksany mające w grupie alkilowej 3—6 atomów węgla. Parafiny są tu mniej użyteczne, gdyż produkty reakcji są w nich mało rozpuszczalne, a temperatury wrzenia mniej odpowiednie. Szczególnie korzystne jest stosowanie nadmiaru cyklododekanonu jako rozpuszczalnika. Na ogół korzystne jest stosowanie rozpuszczalników o temperaturach wrzenia 100—200°.

Proces według wynalazku można prowadzić jednostopniowo lub wielostopniowo. Przy zastosowaniu np. cyklododekanu jako rozpuszczalnika lepiej jest prowadzić proces wielostopniowo. Wówczas

przebieg postępowania jest następujący. W pierwszym stadium poddaje się reakcji w reaktorze z miesza-
niem mieszaninę złożoną z cyklododekanonu, rozpuszczalnika np. cyklododekanu lub innego z wyżej wymienionych węglowodorów i wodnego
roztworu soli hydroksyloaminy, zwłaszcza siarcza-
nu, w temperaturze 70–100° korzystnie 90–100° z dodatkiem środka alkalinizującego jak np. wodo-
rotlenek sodowy, a zwłaszcza amoniak, przy war-
tości pH = 1–10, a korzystnie 4–5.

Hydroksyloamina powinna znajdować się w nie-
domiarze w stosunku do cyklododekanonu. Na ogół
stosuje się w pierwszym stadium procesu 70–90%
ilości stechiometrycznej hydroksyloaminy. Wodny
roztwór hydroksyloaminy stosuje się na ogół o stę-
żeniu 5–25% wagowych, a zwłaszcza 15–25% wa-
gowych. Stosunek ilości rozpuszczalnika do ilości
cyklododekanonu winien być tak dobrany, aby
mieszanina była ciekła w temperaturze reakcji.

Mieszanina cyklododekanonu i oksymu cyklodo-
dekanonu w stosunku 70 : 30 jest ciekła powyżej 90°
w obecności wodnego roztworu oksymującego. Ciekła mieszanina poreakcyjna z pierwszego sta-
dium procesu zawierająca cyklododekanon, oksym
cyklododekanonu i cyklododekan oddziela się łat-
wo od wodnego roztworu stanowiącego dolną
warstwę i można ją przemyć gorącą wodą.

Tę fazę organiczną przeprowadza się do drugie-
go reaktora z miesza-
niem, w którym w tych sa-
mych warunkach prowadzi się oksymowanie cyklo-
dodekanonu do końca. Aby nie wprowadzać zbyt
dużych ilości wody do mieszaniny reakcyjnej, sto-
suje się tu roztwór soli hydroksyloaminy, zwłasz-
cza 15–25%. W następnym ogrzewanym naczyniu
rozdziela się mieszaninę poreakcyjną, przy czym
nadmiar soli hydroksyloaminy w roztworze wod-
nym przeprowadza się do pierwszego naczynia
reakcyjnego.

Ciekłą mieszaninę oksymu cyklododekanonu
i cyklododekanu wprowadza się stopniowo do kwa-
su siarkowego podgrzanego co najmniej do 90°.
Przegrupowanie przeprowadza się w naczyniu re-
akcyjnym w temperaturze 90–140°, zwłaszcza 90–
100°. Stosuje się do tego celu 100% kwas siarkowy,
jednakże w celu skompensowania pewnych ilości
wody, które mogły się tu dostać można stosować
oleum o zawartości SO₃ odpowiadającej danej ilości
wody.

Następnie mieszaninę w temperaturze reakcji
rozcieńcza się wodą w takiej ilości, aby powstał
20% kwas siarkowy. Można również przeprowadzać
przy tym równocześnie neutralizację kwasu. Od-
dzieloną warstwę organiczną przemywa się małą
ilością rozcieńczonego ługu sodowego lub wody
amoniakalnej w celu odkwaszenia. Otrzymaną mie-
szaninę laktamu i rozpuszczalnika poddaje się roz-
działowi przez destylację pod zmniejszonym ciś-
nieniem.

Oksymowanie można również prowadzić do koń-
ca w jednym stadium. Szczególnie korzystne jest
przebieg w jednym stadium reakcji, jeżeli jako
roztwór stosuje się nadmiar cyklododekanonu,
przy tym prowadzi się odrębnie reakcję oksy-
mowania cyklododekanonu i odrębnie przegrupo-
wanie na przykład tak, aby poddać oksymowaniu

40–65% cyklododekanonu utrzymując stale tempe-
raturę 90–95° gdyż czysty cyklododekanon topnieje
w temperaturze 60°, a mieszanina 35% cyklododeka-
nonu i 65% oksymu cyklododekanonu w obecności
roztworu oksymującego jest ciekła w temperaturze
od 95° w wyż.

Oksymowanie przebiega korzystnie w krótkim
czasie w temperaturze 95°, przy wartości pH w gra-
nicach 1–7, a zwłaszcza 1–4 i przy zastosowaniu
siarczanu hydroksyloaminy lub innej soli hydro-
ksyloaminy oraz podczas intensywnego mieszania
Kwas uwalniany w trakcie oksymowania wymaga
neutralizowania za pomocą substancji zasadowej,
zwłaszcza wodnego roztworu amoniaku.

Produkty oksymowania ciekłe na gorąco, o wy-
żej wymienionym składzie, oddzielają się łatwo od
dolnej warstwy wodnej, po czym przemywa się je
gorącą wodą i zadaje podgrzanym do temperatury,
50–60°, zwłaszcza stężonym 100% kwasem siarko-
wym. Mieszaninę kwasu siarkowego cyklodode-
kanonu i oksymu cyklododekanonu w celu spowo-
dowania przegrupowania Beckmanna prowadzi się
przez rurę reakcyjną ogrzewaną z zewnątrz tak,
aby ciecz spływała po ścianie w postaci cienkiego
filmu w temperaturze 90–140°, zwłaszcza 110–
120°.

Korzyść z tego sposobu prowadzenia reakcji po-
lega na tym, że mieszaninę reakcyjną poddaje się
działaniu podwyższonej temperatury jedynie w cią-
gu 15–60 sekund, przez co unika się wtórnych
i ubocznych reakcji nadmiaru cyklododekanonu.

Szczególnie korzystne przeprowadzenie oksymo-
wania i przegrupowania w jednym stadium wyko-
nuje się w zasadzie jak następuje. W temperaturze
poniżej 40° cyklododekanon oraz hydroksyloaminę,
np. w postaci siarczanu rozpuszcza się w 80–
100% kwasie siarkowym, przy czym obojętne jest
w jakiej kolejności następuje dodatek składników.

Stosunek molowy cyklododekanonu do soli hy-
droksyloaminy wynosi według wynalazku 1 : 0,3–
1 : 0,7, a zwłaszcza 1 : 0,4 – 1 : 0,65. Roztwór w
kwasie siarkowym mieszaniny reakcyjnej wprowa-
dza się do rury reakcyjnej, w której ścieka jako
film, przy czym zachodzi zarówno oksymowanie
jak i przegrupowanie Beckmanna powstałego
oksymu cyklododekanonu do laurynolaktamu. Tem-
peratura reakcji w rurze reakcyjnej wynosi w tym
przypadku 100–145°, zwłaszcza 125–135°, a czas
pobytu 45–75 sekund.

Niezależnie od tego czy prowadzi się proces jed-
nostopniowo czy dwustopniowo, produkt przegru-
powania rozcieńcza się nadmiarem gorącej wody,
przy czym zarówno laurynolaktam jak i nadmiar
cyklododekanonu oddziela się w stanie ciekłym.

Istotna i szczególna właściwość tego sposobu po-
lega na tym, że otrzymuje się mieszaninę zawiera-
jącą około 40–65% laurynolaktamu i 60–35%
cyklododekanonu, w temperaturze powyżej 90° w
stanie ciekłym, którą można przemyć gorącą wodą
lub silnie rozcieńczonym roztworem amoniaku w
celu całkowitego uwolnienia od kwasu siarkowego
i natychmiast wprowadzić nadal w stanie ciekłym
do urządzenia destylacyjnego.

Rozdzielanie mieszaniny przez destylację nie
przedstawia trudności, gdyż temperatura wrzenia

składników różni się dostatecznie. Na przykład przy ciśnieniu 1 mm Hg cyklododekanon wrze w temperaturze 85°, cyklododekan przy 60°, a laury-nolakta przy 169°. Dzięki sposobowi według wynalazku unika się powstawania ciał stałych mimo prowadzenia reakcji w temperaturach, w których zachodzi jedynie minimalny rozkład produktów i jedynie w minimalnym stopniu następuje ich zabarwienie.

Przykład I. 117 g czystego cyklododekanonu ogrzewano do temperatury 90–92° z wodą zakwaszoną 200 ml kwasu siarkowego do pH = 4. Podczas intensywnego mieszania wprowadzono do mieszaniny 20 g siarczanu hydroksyloaminy dodając 10% wodny roztwór amoniaku w celu utrzymywania wartości pH w granicach 3,5–4,5. Reakcję prowadzono w ciągu 2 godzin podwyższając temperaturę pod koniec tego okresu do 95–96°. W tym czasie przereagowało 37,7% cyklododekanonu, tworząc oksym dodekanonu. Temperatura topnienia mieszaniny substancji organicznej wynosiła 85–96°, a jej wydajność 120,2 g.

Przykład II. Ciekłą mieszaninę zawierającą 48 g oksymu cyklododekanonu i 72,4 g cyklododekanonu otrzymaną jak w przykładzie I, w której stosunek wagowy składników wynosił 39,9:60,1, wdroplono do 150 ml 100% kwasu siarkowego w temperaturze 30°. Powstały roztwór wprowadzano w ciągu 75 minut do pionowej rury stalowej długości 1 m, ogrzewanej do temperatury 125°. Produkt opuszczający rurę wprowadzano do 3 litrów wody o temperaturze 95°. Po oddzieleniu rozcieńczonego kwasu siarkowego, substancję organiczną przemyto gorącą wodą i 0,5% amoniakiem przy tej samej temperaturze usuwając ostatnie ślady kwasu siarkowego.

Otrzymano mieszaninę o składzie 38% laury-nolakta i 60,2% cyklododekanonu. Przez destylację próżniową przy zastosowaniu kolumny Vigreux długości 30 cm otrzymano 69,5 g cyklododekanonu, o temperaturze wrzenia pod ciśnieniem 1 mm Hg 84–86° oraz 46,7 g laury-nolakta o temperaturze wrzenia pod wymienionym ciśnieniem 168–170°. Wydajność laury-nolakta z oksymu cyklododekanonu wyniosła 97,3% wydajności teoretycznej.

Przykład III. W 200 ml 100% kwasu siarkowego przy temperaturze około 30° rozpuszczono podczas mieszania 100,2 g czystego cyklododekanonu i dodano do tego roztworu 28,85 g siarczanu hydroksyloaminy. Ta ilość hydroksyloaminy odpowiada 60% ilości potrzebnej do przeprowadzenia cyklododekanonu w oksym. Mieszaninę po dwugodzinnym mieszanym przy temperaturze 30–40° wprowadzono na wewnętrzną ścianę dwumetrowej rury szklanej ogrzewanej do temperatury 125°. Otrzymano ciekły produkt reakcji, po przemyciu jak w przykładzie II, w ilości 98,7 g o zawartości 64,6% laury-nolakta i 32,1% cyklododekanonu. Skład teoretyczny wynosi 66,6% i 33,4%. Przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem rozdzielono mieszaninę na czyste składniki jak w przykładzie II.

Przykład IV. W naczyniu reakcyjnym zaopatrzone w szybkoobrotowe mieszadło przeprowadzono reakcję w mieszaninie 200 g cyklododekanonu, 470 g cyklododekanu i 72 g siarczanu hydroksyloaminy pod postacią 15% roztworu wodnego, przy temperaturze 90° w ciągu 1 godziny

podczas stopniowego dodawania 35 g wodorotlenku sodowego w roztworze wodnym, aż do praktycznej pełnego przereagowania siarczanu hydroksyloaminy, przy wartości pH = 4–5. Mieszaninę pozostawiono do rozdzielania w temperaturze 90°, w ogrzewanym naczyniu, po czym spuszczone fazę wodną.

Organiczna faza w ilości 682 g stanowiła mieszaninę cyklododekanu, cyklododekanonu i oksymu cyklododekanonu. Mieszaninę tę poddano dalszej reakcji z 10 g siarczanu hydroksyloaminy pod postacią 20% roztworu wodnego przy stopniowym dodawaniu wodorotlenku sodowego w ilości 9 g w roztworze wodnym w celu utrzymania stałej wartości pH. Reakcję prowadzono do całkowitego przereagowania cyklododekanonu. Roztwór wodny usunięto jak wyżej i otrzymano 684 g mieszaniny cyklododekanonu i oksymu cyklododekanonu. Mieszanina ta krzepła przy temperaturze 84°.

Ciekłą mieszaninę wkraplano w ciągu 20 minut podczas intensywnego mieszania do 290 g 100% kwasu siarkowego podgrzanego do 95°. Temperaturę 95–100° utrzymywano dalej w ciągu mieszania przez 45 minut. Następnie mieszaninę zadano wodą o temperaturze 95° w ilości, która rozcieńczyła kwas siarkowy do 25%. Wodny roztwór kwasu oddzielono w rozdzielaczu przy temperaturze 95° od warstwy organicznej, którą przemyto następnie rozcieńczonym ługiem sodowym podgrzanym do 95° całkowicie usuwając kwas. Otrzymano 682 g mieszaniny laktamu z cyklododekanem o temperaturze krzepnięcia 89°.

Mieszaninę tę rozdzielono przez destylację. Otrzymano następujące frakcje przechodzące pod ciśnieniem 5 mm Hg.

90–92°	468 g	cyklododekanu
92–185°	poniżej 1 g	frakcji pośredniej
185–190°	208 g	laury-nolakta
	3 g	pozostałości
		poddestylacyjnej

wydajność laury-nolakta wyniosła 96% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób ciągły wytwarzania laury-nolakta w temperaturach powyżej 70°, zwłaszcza powyżej 90°, przez reakcję cyklododekanonu z roztworem soli hydroksyloaminy i następnie przegrupowanie Beckmanna w obecności kwasu siarkowego lub oleum, **znamienny tym**, że oksymowanie i przegrupowanie Beckmanna przeprowadza się w fazie ciekłej w obecności niemiesającego się z wodą rozpuszczalnika cykloalifatycznego praktycznie odpornego na działanie kwasu siarkowego lub oleum, mającego w temperaturze reakcji temperaturę wrzenia umożliwiającą łatwe oddzielenie go od laktamu przez destylację.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się cyklododekan.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się nadmiar cyklododekanu.
4. Sposób według zastrz. 1 i 3, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w jednym stadium w rurze reakcyjnej.
5. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w dwóch lub większej ilości stadiów.