



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **430900**

(51) Int.Cl.  
**C07D 201/04 (2006.01)**

(22) Data zgłoszenia: **19.08.2019**

---

(54) **Sposób otrzymywania laktamów w środowisku cieczy jonowych**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**22.02.2021 BUP 04/21**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**09.08.2021 WUP 19/21**

(73) Uprawniony z patentu:

**GRUPA AZOTY ZAKŁADY AZOTOWE  
PUŁAWY SPÓŁKA AKCYJNA, Puławy, PL  
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANNA CHROBOK, Zbrosławice, PL  
ALINA BRZĘZEK-SZAFRAN, Katowice, PL  
ANNA SZELWICKA, Zabrze, PL  
NATALIA BARTECZKO, Rybnik, PL  
KAROLINA MATUSZEK, Oakleigh, AU  
DARIUSZ TADASIEWICZ, Kajetanów, PL  
LECH SCHIMMELPFENNIG, Puławy, PL  
KRZYSZTOF DZIUBA,  
Kolonja Góra Puławska, PL  
TOMASZ MARTYNIUK, Puławy, PL  
AGATA PIEŃCZAKOWSKA, Puławy, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Iwona Schimmelpfennig**

---

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania laktamów w środowisku cieczy jonowych w reakcji przegrupowania Beckmanna cyklicznego oksymu **o wzorze ogólnym 1**.

Laktamy, w tym  $\epsilon$ -kaprolaktam, są związkami stosowanymi głównie jako monomery do produkcji poliamidów, będących kluczowym tworzywem konstrukcyjnym używanym m.in. w branży motoryzacyjnej, przemyśle lotniczym czy odzieżowym. Szczególne znaczenie przemysłowe ma poliamid 6 i poliamid 6,6 (nylon), otrzymywany poprzez polimeryzację  $\epsilon$ -kaprolaktamu, które stosuje się do produkcji włókien, tkanin, żywic, wykładzin, farb czy lakierów.

Laktamy otrzymuje się na drodze przegrupowania Beckmanna oksymów, gdzie jako katalizator, powszechnie używa się w reakcji związku o charakterze kwasów Brønsteda

w tym kwas siarkowy czy oleum. Ponadto stosuje się związki o charakterze kwasów Lewisa

w tym chlorki metali ( $AlCl_3$ ,  $GaCl_3$ ,  $InCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ) i chlorometaliczne ciecze jonowe (R. Koe i inni, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2013**, 376, 90).

W skali przemysłowej, w szczególności w technologii otrzymywania kaprolaktamu, stosuje się zazwyczaj jako katalizator reakcji przegrupowania Beckmanna stężony kwas siarkowy.

Z polskiego opisu patentowego PL216833 znany jest sposób otrzymywania kaprolaktamu w reakcji przegrupowania oksymu cykloheksanonu w środowisku oleum. Ciekły oksym cykloheksanonu w środowisku oleum ( $SO_3$  w stężonym  $H_2SO_4$ ), przy zachowaniu reżimu technologicznego, przegrupowuje się do kaprolaktamu. Następnie uzyskaną mieszaninę neutralizuje się amoniakiem, miesza z rozpuszczalnikiem organicznym w temperaturze od 20 do 40°C, przy stosunku wagowym rozpuszczalnika organicznego do oleju laktamowego wynoszącym od 1,3:1 do 2,3:1, po czym roztwór rozdziela na trzy warstwy – warstwę górną zawierającą kaprolaktam i rozpuszczalnik organiczny, który po przemyciu wodą kieruje się do destylacji.

Warstwę środkową, zawierającą kaprolaktam, wodę i zanieczyszczenia organiczne poddaje się ekstrakcji, w wyniku której oddziela się kaprolaktam jako ekstrakt, a rafinat, zawierający zanieczyszczenia organiczne, utylizuje się poprzez spalanie lub niszczenie biologiczne. Warstwę dolną, zawierającą siarczan amonu, wodę i kaprolaktam poddaje się ekstrakcji, uzyskując kaprolaktam jako ekstrakt, a rafinat poddaje się obróbce w celu otrzymania siarczanu amonu stanowiącego produkt uboczny, wykorzystywany powszechnie jako nawóz.

Modyfikację powyższego procesu ujawniono w opisie patentowym GB-B-1342550, gdzie oksym cykloheksanonu w dwumetylosulfotlenku (DMSO) jako rozpuszczalniku, kontaktuje się z mocno kwaśnym katalizatorem. Katalizator ten stanowi sulfonowana żywica polistyrenowodwuwinylobenzenowa działająca jako wymiennicz jonowy. Prowadzenie konwersji oksymu do odpowiedniego laktamu pod wpływem mocno kwaśnego wymiennicza jonowego w postaci  $H^+$ , powoduje, że nie jest konieczne zobojętnianie produktów przegrupowania, gdyż nie stosuje się oleum. Selektywność laktamu i konwersja oksymu w tym sposobie nie jest jednak wystarczająco duża, aby konkurować ze stosowanymi dotychczas technologiami.

W literaturze wymienia się również jako katalizujące reakcję przegrupowania Beckmanna kwasowe ciecze jonowe z pośród których jako najaktywniejsze można wyróżnić wodorosiarczanowe ciecze jonowe (R. Turgis i inni, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 1403), tetrafluoroboranowe (S. Guo i inni, *Green Chem.*, 2006, 8, 296), azotanowe (V) oraz ciecze jonowe funkcjonalizowane grupą  $SO_3H$  w kationie (X. Liu i inni, *Helv. Chim. Acta*, **2009**, 92, 1014).

Przykładowy sposób otrzymywania amidów z wykorzystaniem cieczy jonowych katalizujących proces opisano w polskim patencie PL231053, gdzie amidy są wytwarzane w obecności 5–1000% molarowych protycznej wodorosiarczanowej cieczy jonowej opartej o oligomeryczny anion **o wzorze ogólnym 2**  $[X]^+[(HSO_4)(H_2SO_4)_x]^-$  gdzie  $x = 0, 1, 2$  lub  $3$ , a X oznacza kation N-alkilimidazoliowy (N-Aim), N,N-trialkiloamoniowy (tAa), orto-alkilopirydyniowy (o-Apir), meta-alkilopirydyniowy (m-Apir), para-alkilopirydyniowy (p-Apir), N-alkilopirolidyniowy (Rpyr), gdzie alkil oznacza łańcuch węglowodorowy zbudowany z 1–20 atomów węgla, w temperaturze 50–130°C w czasie 5 minut – 24 h. Produkt końcowy jest ekstrahowany z warstwy cieczy jonowej octanem etylu i suszony.

Większość cieczy jonowych, opisanych w literaturze, w procesie przegrupowania Beckmanna generuje trudności związane z wydzielaniem produktu, czy też długim czasem reakcji, bądź ceną tego katalizatora.

Stąd, pomimo tego, że w literaturze niepatentowej opisano wiele cieczy jonowych aktywnych w procesie przegrupowania Beckmanna, zaledwie tylko kilka stanowi przedmiot patentów m.in. ciecze

jonowe zawierające grupy chlorosulfonowe (CN1919834 (A), aminokwasowe cieczy jonowe (TW201010968 (A), CN101684076 (A) czy protyczne wodorosiarczanowe cieczy jonowe oparte o oligomeryczny anion opisany powyżej w patencie PL231053.

Stwierdzono nieoczekiwanie, podczas prowadzonych prac badawczych, że przy użyciu melaminy do wytworzenia protycznej cieczy jonowej opartej o oligomeryczny anion możliwe jest, po zakończonym procesie przegrupowania Beckmanna, wytrącenie soli melaminy poprzez dodanie wody, co pozwala na ponowne jej użycie w procesie syntezy protycznej cieczy jonowej. Użycie protycznej cieczy jonowej opartej na melaminie w procesie przegrupowania Beckmanna powoduje, że nie jest konieczne zobojętnianie produktów przegrupowania, co pozwala na wyeliminowanie produktu ubocznego w postaci siarczanu amonu.

Istota sposobu otrzymywania laktamów w reakcji przegrupowania Beckmanna oksymu o wzorze ogólnym 1, katalizowanego protyczną cieczą jonową, gdzie gotowy produkt ekstrahuje się z warstwy cieczy jonowej według wynalazku polega na tym, że stężony kwas siarkowy o stężeniu od 96 do 98% łączy się z melaminą, przy stosunku molowym melaminy do kwasu wynoszącym od 1:1 do 1:12, całość miesza się w temperaturze od 60°C do 150°C, następnie suszy pod próżnią do uzyskania homogenicznej cieczy jonowej o wzorze ogólnym 2, opartej o oligomeryczny anion o wzorze [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>], gdzie x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 i gdzie kation stanowi melamina, po czym tak powstałą protyczną cieczą jonową łączy się z oksymem o wzorze ogólnym 1, gdzie n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, w stosunku molowym od 0,5:1 do 1,5:1 protycznej cieczy jonowej do oksymu, korzystnie w stosunku 1:1, oraz ewentualnie z rozpuszczalnikiem organicznym o temperaturze wrzenia powyżej 70°C, w ilości od 0 ml do 100 ml rozpuszczalnika na 1 g oksymu, następnie całość miesza się w zakresie temperatur od 70 do 130°C, korzystnie w 110°C, po czym z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej wydziela się znanymi metodami rozpuszczalnik organiczny, jeżeli był wcześniej wprowadzany, a do pozostałej mieszaniny dodaje się od 50 ml do 500 ml wody na 1 g oksymu dla wytrącenia osadu zawierającego sól melaminy, następnie znanymi metodami osad ten separuje się, suszy i zwraca do etapu syntezy cieczy jonowej, z pozostałej cieczy ekstrahuje się znanymi metodami produkt końcowy.

Korzystnie w sposobie według wynalazku jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się toluen, cykloheksan, lub inny rozpuszczalnik należący do grupy węglowodorów alifatycznych.

Zaletą prowadzenia procesu otrzymywania laktamów w reakcji przegrupowania Beckmanna oksymu o wzorze ogólnym 1, katalizowanego protyczną cieczą jonową, jest według wynalazku uzyskanie w krótkim czasie wysokich wydajności procesu, rzędu od 50% do 95%, z równoczesną wysoką selektywnością produktu. Dodatkowo, dzięki niskiej rozpuszczalności melaminy w wodzie w temperaturze do 25°C, po zakończonym procesie możliwe jest wytrącenie soli wyłącznie poprzez dodatek taniej wody jako czynnika separującego sól z mieszaniny poreakcyjnej. W ten sposób eliminuje się wysoce kosztochłonny i energochłonny etap neutralizacji produktu, konieczny podczas syntezy laktamu z zastosowaniem konwencjonalnego katalizatora – stężonego kwasu siarkowego bądź oleum, przy czym eliminuje się równocześnie tworzenie produktu ubocznego.

Istotnym jest również, że wydzielenie produktu końcowego w sposobie prowadzonym według wynalazku ogranicza się jedynie do: a) etapu separacji rozpuszczalnika (jeżeli jest wykorzystywany w układzie) i melaminy, lub jej soli z mieszaniny poreakcyjnej, a następnie b) do wykorzystywanego powszechnie etapu ekstrakcji rozpuszczalnikiem organicznym pozostałej cieczy. Taki sposób wydzielenia produktu końcowego, oraz możliwość zawrócenia i ponownego użycia soli melaminy w etapie syntezy cieczy jonowej, a następnie wykorzystania jej w procesie otrzymywania laktamów w reakcji przegrupowania Beckmanna odpowiednich oksymów, wyraźnie wpływa na zwiększenie ekonomiki procesu, przy równoczesnym zachowaniu wysokiej wydajności procesu.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono na poniższych przykładach wykonania.

#### P r z y k ł a d 1

Do kolby o pojemności 25 ml wprowadza się 1 g melaminy, następnie mieszając, wkrapla się powoli kwas siarkowy w ilości 6,27g, otrzymując protyczną, wodorosiarczanową cieczą jonową [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>]. Ciecz jonową miesza się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 80°C przez 24 godziny, aż do uzyskania homogenicznej cieczy jonowej.

Do kolby o pojemności 10 ml wprowadza się 0,05 g oksymu cykloheksanonu, 0,412 g, przygotowanej w pierwszym etapie cieczy jonowej [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>], zachowując stosunek molowy substratów jak 1:1 oraz 1 ml oktanu. Roztwór miesza się w 110°C przez 10 minut. Po tym czasie, oktan oddziela się od pozostałej mieszaniny reakcyjnej, do której dodaje się następnie 25 ml wody. Powstały

osad odsącza się, a kaprolaktam ekstrahuje się z fazy wodnej chlorkiem metylenu (8 x 20ml). Po odparowaniu chlorku metylenu otrzymuje się produkt z wydajnością 90%. Odsączony osad, który zawiera sól melaminy, poddaje się dalszej obróbce. Po wysuszeniu w temperaturze 40°C, zawraca się go do etapu syntezy cieczy jonowej.

#### Przykład 2

Do kolby o pojemności 25 ml wprowadza się 1 g melaminy, następnie mieszając, wkrapla się powoli kwas siarkowy w ilości 9,29 g, otrzymując protyczną, wodorosiarczanową ciecz jonową [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>11</sub>]<sup>-</sup>. Ciecz jonową miesza się pod próżnią w temperaturze 80°C minimum przez 24 godziny, aż do uzyskania homogenicznej cieczy jonowej.

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml wprowadza się 0,1 g oksymu cyklododekanonu, 5 ml toluenu oraz 0,977 g (1,5:1 molowo) cieczy jonowej [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>11</sub>]<sup>-</sup>, zachowując stosunek molowy substratów: 1,5:1. Zawartość kolby miesza się w 70°C przez 120 minut. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 25 ml wody, osad odsącza się, a dodekalaktam ekstrahuje się z fazy wodnej chlorkiem metylenu (6 x 40 ml). Po odparowaniu chlorku metylenu otrzymuje się produkt z wydajnością 70%. Odsączony osad który zawiera przede wszystkim sól melaminy, poddaje się dalszej obróbce.

Po wysuszeniu w temperaturze 60°C, zawraca się go do etapu syntezy cieczy jonowej.

#### Przykład 3

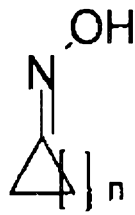
Do kolby o pojemności 50 ml wprowadza się kwas siarkowy w ilości 6,27 g, a następnie mieszając wprowadza się 1 g melaminy, otrzymując protyczną, wodorosiarczanową ciecz jonową [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>]<sup>-</sup>. Ciecz jonową miesza się pod próżnią w temperaturze 80°C minimum przez 24 godziny, aż do uzyskania homogenicznej cieczy jonowej.

Do kolby okrągłodennej o pojemności 25 ml wprowadza się 0,1 g oksymu cyklopropanonu, 2,5 ml cykloheksanonu oraz 8,871 g cieczy jonowej [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>]<sup>-</sup>, zachowując stosunek molowy substratów: 1,25:1. Zawartość kolby miesza się w 130°C przez 30 minut. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 25 ml wody, osad odsącza się. Odsączony osad który zawiera przede wszystkim sól melaminy, poddaje się dalszej obróbce. Po wysuszeniu w temperaturze 60°C, zawraca się go do etapu syntezy cieczy jonowej. Betalaktam ekstrahuje się z fazy wodnej chlorkiem metylenu (6 x 40 ml). Po odparowaniu chlorku metylenu otrzymuje się produkt z wydajnością 80%.

## Zastrzeżenia patentowe

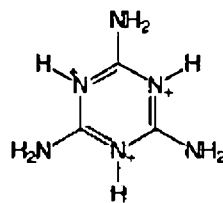
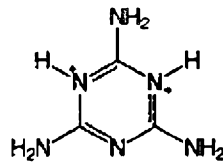
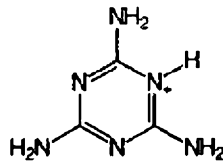
1. Sposób otrzymywania laktamów w środowisku cieczy jonowych, w reakcji przegrupowania Beckmanna oksymu o wzorze ogólnym 1, katalizowanego protyczną cieczą jonową, gdzie gotowy produkt ekstrahuje się z warstwy cieczy jonowej **znamienny tym**, że stężony kwas siarkowy o stężeniu 96–98% łączy się z melaminą, przy stosunku molowym melaminy do kwasu wynoszącym od 1:1 do 1:12 i miesza w temperaturze od 60°C do 150°C, następnie całość suszy pod próżnią do uzyskania homogenicznej cieczy jonowej o wzorze ogólnym 2, opartej o oligomeryczny anion o wzorze [melamina]<sup>+</sup>[(HSO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>]<sup>-</sup>, gdzie x = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 i gdzie kation stanowi melamina, po czym tak powstałą protyczną ciecz jonową łączy się z oksymem o wzorze ogólnym 1, gdzie n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 w stosunku molowym od 0,5:1 do 1,5:1, oraz ewentualnie z rozpuszczalnikiem organicznym posiadającym temperaturę wrzenia powyżej 70°C, w ilości od 0 ml do 100 ml rozpuszczalnika na 1 g oksymu, następnie całość miesza się w zakresie temperatur od 70 do 130°C, po czym z otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej wydziela się znanymi metodami rozpuszczalnik organiczny, jeżeli był wcześniej wprowadzany, a do pozostałej mieszaniny dodaje się od 50 ml do 500 ml wody na 1 g oksymu dla wytrącenia osadu zawierającego sól melaminy, następnie znanymi metodami osad ten separuje się, suszy i zawraca do etapu syntezy cieczy jonowej, zaś po wytrąceniu osadu, z pozostałej cieczy ekstrahuje się znanymi metodami produkt końcowy.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym** że protyczna ciecz jonowa jest łączona z odpowiednim oksymem reprezentowanym przez ogólny wzór 1 w stosunku 1:1.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym** że protyczną ciecz jonową miesza się z odpowiednim oksymem reprezentowanym przez ogólny wzór 1 w temperaturze 110°C.
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym** że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się toluen, cykloheksan, lub inny rozpuszczalnik należący do grupy węglowodorów alifatycznych.

## Rysunki

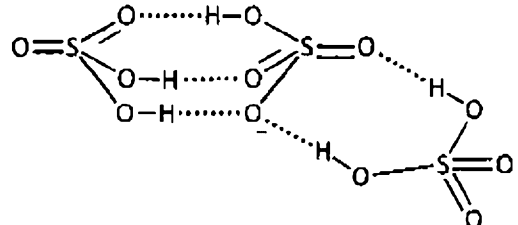
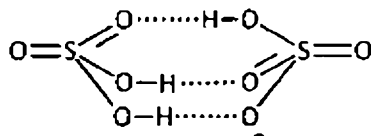
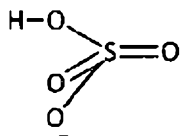


Wzór 1

## KATIONY



## ANIONY



Wzór 2