

2

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68304

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12q,13

Zgłoszono: 14.X.1966 (P. 116 901)

Pierwszeństwo: 16.X.1965 Holandia

MKP C07c 131/10

Opublikowano: 21.IX.1973

UKD

Właściciel patentu: Stamicarbon N. V., Heerlen (Holandia)

Sposób wytwarzania oksymów cykloheksanowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania oksymów cykloheksanowych.

Znany jest sposób wytwarzania oksymów na drodze reakcji słabo rozpuszczalnego w wodzie cyklicznego ketonu, na przykład zawierającego 4—8 atomów węgla zwłaszcza cykloheksanonu z solą hydroksylaminy w postaci wodnego roztworu.

Według reakcji: $>C=O + NH_2OH \cdot HX \rightarrow >C=N-OH + H_2O + HX$, w którym we wzorach $C=O$ oznacza grupę karbonylową cyklicznego ketonu, a HX oznacza dowolny kwas, najpierw uwalnia się kwas związany z hydroksyloaminą.

Według znanego sposobu reakcję ketonu do oksymu prowadzi się w wodnym środowisku słabo kwaśnym do obojętnego, ponieważ kwas uwalniający się przy powstawaniu oksymu, wiąże się za pomocą środka zobojętniającego, najczęściej gazowego amoniaku lub wody amoniakalnej. W tym przypadku podczas otrzymywania oksymu, tworzy się sól, a w przypadku stosowania jako źródła hydroksyloaminy roztworów siarczanu hydroksyloaminy siarczan amonu.

W celu zmniejszenia ilości soli reakcję wytwarzania oksymu prowadzi się w środowisku zbuforowanym, wychodząc z roztworu soli hydroksylaminy ze słabym kwasem i z taką ilością rozpuszczalnej soli słabego kwasu, aby podczas tworzenia się oksymu, sól ta razem z uwalniającym się kwasem tworzyła zbuforowane środowisko reakcyjne

2

o wartości pH wystarczająco wysokiej do przeprowadzenia reakcji.

Po zakończeniu reakcji wytwarzania oksymu i po wydzieleniu oksymu z roztworu, nie reagującego więcej z solą hydroksylaminy, usuwa się sól słabego kwasu. Sól tę zawraca się do środowiska reakcyjnego, w którym wytwarza się oksym, podczas gdy pozostały roztwór zubożony w sól słabego kwasu w czasie syntezy hydroksylaminy, stosuje się do przekształcenia hydroksylaminy w sól hydroksylaminy lub wykorzystuje do innych celów.

Wadą znanego sposobu jest to, że sól słabego kwasu trzeba usuwać w sposób ciągły z nie reagującego już roztworu, co powoduje duży nakład kosztów. Ponadto zachodzi konieczność recyrkulowania wydzielonej soli do mieszaniny reakcyjnej, z której wytwarza się oksym.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wyżej wymienionych wad i opracowanie sposobu wytwarzania oksymów cykloheksanonu o dużej wydajności.

Sposób wytwarzania oksymów cykloheksanowych według wynalazku polega na reakcji w przeciwnym kierunku wodnego, zbuforowanego do wartości $pH=0-3$ roztworu siarczanu hydroksylaminy lub soli hydroksylaminy z kwasem fosforowym, z cykloheksanonem, przy czym cykloheksanon wprowadza się do przestrzeni reakcyjnej w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym, nie mie-

szającym się z wodą, takim jak toluen, a następnie z urządzenia, w którym prowadzi się reakcję oddzielnie odprowadza się fazę wodną i oddzielnie fazę organiczną zawierającą oksym rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, przy czym z fazy organicznej wyodrębnia się oksym na drodze odparowania rozpuszczalnika, a odparowany rozpuszczalnik, zawierający niewielką ilość oksymu, zwraca się do obiegu.

Jako odpowiednie rozpuszczalniki organiczne stosuje się toluen, benzen, metylocyklopenten i cykloheksan.

Słabe kwasy, z którymi łączy się hydroksylamina w postaci wodnego roztworu soli hydroksyloaminy, muszą być z jednej strony tak słabe, aby sól tego kwasu wraz z kwasem wywierała działanie buforujące, zapewniające odpowiednio wysoką wartość pH w czasie wytwarzania oksymu, a z drugiej strony tak mocne, aby mogły one tworzyć z hydroksylaminą znajdującą się w roztworze jon hydroksylamoniowy.

Jako odpowiednie kwasy, stosuje się kwasy o stałej dysocjacji $2 \times 10^{-1} - 10^{-6}$. Korzystnie stosuje się łatwe do otrzymania kwasy nieorganiczne, takie jak kwas fosforowy, a ponadto związki o charakterze kwasowym, takie jak kwaśny siarczan amonu lub metalu alkalicznego. Wytwarzanie oksymu w obecności rozpuszczalnika organicznego z cyklicznego ketonu w przeciwnie do roztworu soli hydroksylaminy, przebiega korzystnie przy bardzo niskich wartościach pH wynoszących na przykład pH 0—1.

Do przeprowadzenia procesu wytwarzania oksymu sposobem według wynalazku, można stosować normalne reaktory przeciwnieprądowe, takie jak kolumny z wypełnieniem lub tak zwane reaktory — „rotating disc”, zapewniające dokładne zetknięcie fazy organicznej zawierającej keton, z fazą wodną zawierającą sól hydroksylaminy. Dokładność tę zwiększa się przez pulsację strumienia cieczy.

Reakcję w przeciwnieprądzie można prowadzić na przykład w 3—8 szeregowo połączonych reaktorach, zaopatrzonych w mieszadła i wyposażonych w rozdzielacz cieczy.

Roztwór wyjściowy, zawierający sól hydroksylaminy, można otrzymać bezpośrednio w czasie syntezy hydroksylaminy, podczas której jony azotanowe lub NO redukuje się do hydroksylaminy na drodze elektrolitycznej w zbuforowanym, kwaśnym środowisku lub za pomocą wodoru molekularnego w obecności katalizatora z metalu szlachetnego. Przy wytwarzaniu oksymu, odprowadzony wodny roztwór nie reagujący już z hydroksylaminą można zawrócić do syntezy hydroksylaminy po usunięciu resztek rozpuszczalnika organicznego i nieprereagowanego ketonu.

Sposób według wynalazku, dzięki obecności rozpuszczalnika organicznego wykazuje jeszcze tę zaletę, że utworzony oksym rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku, podczas gdy substancje, które normalnie pod nieobecność rozpuszczalnika organicznego, zostają odprowadzone z wytworzonym oksymem, jak na przykład obecny w środowisku reakcyjnym słaby kwas, pozostają w fazie wodnej. Po oddzieleniu rozpuszczalnika organicznego na

drodze destylacji, otrzymuje się oksym, który nadaje się do przeróbki na odpowiedni laktam.

Sposób według wynalazku objaśniono za pomocą schematów przedstawionych na rysunkach.

Według fig. 1 wytwarzanie oksymu prowadzi się w reaktorze A, do którego przewodem 1 wprowadza się roztwór wodny zawierający sól hydroksylaminy, a na drugim końcu przewodem 2 cykliczny keton, natomiast przewodem 3 rozpuszczalnik organiczny.

Podczas przepływu ciekłych substancji przez reaktor w przeciwnieprądzie, keton przereagowuje do oksymu, który następnie rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym. Rozpuszczalnik organiczny zawierający oksym, przesyła się przewodem 4 korzystnie po przemyciu wodą lub rozcieńczonym amoniakiem, w celu usunięcia śladów kwaśnych soli, do kolumny rektyfikacyjnej C, zaopatrzonej w spiralę grzejącą 5. Z kolumny rektyfikacyjnej odprowadza się oksym przewodem 6, a odparowany rozpuszczalnik, po skondensowaniu doprowadza się przewodem 7 do urządzenia ekstrakcyjnego B, w którym za pomocą rozpuszczalnika, odprowadza się przewodem 8 z reaktora A roztwór wodny wolny od hydroksylaminy i uwalnia od ewentualnie rozpuszczonego ketonu i oksymu. Kwaśny roztwór wodny odprowadza się następnie przewodem 9. Rozpuszczalnik, który przeszedł do roztworu wodnego, odzyskuje się przez rozdzielanie.

Według fig. 1 odprowadzany z reaktora A rozpuszczalnik organiczny, który zawiera jeszcze nieprereagowany keton, wprowadza się razem z doprowadzanym poprzez przewód 11 roztworem soli hydroksylaminy do dodatkowego naczynia reakcyjnego D, zaopatrzonego w mieszadło 10, w którym to naczyniu keton przereagowuje do oksymu za pomocą doprowadzanego przewodem 12 alkalicznego reagenta, podwyższającego wartość pH. Mieszanka reakcyjna przepływa przewodem 13 do rozdzielacza cieczy E, po czym warstwę górną stanowiącą rozpuszczalnik organiczny i rozpuszczony w nim keton wprowadza się do kolumny C, a warstwę wodną przewodem 15 do reaktora A.

Sposób według wynalazku prowadzi się według schematu przedstawionego na fig. 1, jeżeli bezpośrednio osiąga się prawie całkowite przereagowanie ketonu do oksymu w reaktorze A, a według przedstawionego na fig. 2, jeżeli w reaktorze A reakcja ketonu do oksymu nie przebiega w dostatecznym stopniu.

Stopień przereagowania jest uwarunkowany wartością pH środowiska reakcyjnego, a zwłaszcza wartością pH nie reagującego już roztworu wodnego odprowadzanego z reaktora przewodem 8. Jeżeli wartość pH wynosi mniej niż pH=0,5, wówczas w celu osiągnięcia prawie całkowitego przereagowania ketonu do oksymu konieczne jest przeprowadzenie dodatkowej reakcji przy zwiększonej wartości pH.

W sposobie według wynalazku, reakcji poddaje się w określonej jednostce czasu równocześnie ilości ketonu i hydroksylaminy, przy stosowaniu zasady przeciwnieprądu, a obecny podczas wprowadzania roztworu soli hydroksylaminy do reak-

tora duży nadmiar soli hydroksylaminy w stosunku do ketonu, który ma przereagować, wpływa korzystnie na stopień przereagowania. Odprowadzany z układu przewodem 9, wodny roztwór nie reagujący już w stosunku do soli hydroksylaminy, korzystnie wprowadza się do reaktora syntezy hydroksylaminy, gdzie wykorzystuje się go jako środowisko reakcyjne, dostarczające kwas, za pomocą którego z hydroksylaminą wytwarza się sól hydroksylaminy.

Niżej podane przykłady wyjaśniają przedmiot wynalazku.

Przykład I. Przykład ten dotyczy sposobu wytwarzania oksymu na drodze reakcji zbuforowanego roztworu fosforanu hydroksylaminy z cykloheksanonem, w obecności toluenu.

Według fig. 1 przewodem 1 do reaktora A doprowadza się w jednostce czasu, roztwór soli hydroksylaminy zawierający 65 k moli $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$, 97 k moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 38 k moli H_3PO_4 , 191 k moli NH_4NO_3 , 3184 k moli H_2O .

Roztwór ten pochodzi z syntezy hydroksylaminy, w której jony azotanowe wprowadzone w postaci 55% wagowo kwasu azotowego zostały zredukowane wodorem do hydroksylaminy w obecności katalizatora platynowego, w środowisku zbuforowanym fosforanem i kwasem fosforowym. Kwasowość roztworu wynosi $\text{pH}=2,1$.

Następnie przewodem 2 wprowadza się 65 k moli cykloheksanonu, a przewodem 3 wprowadza się 400 k moli toluenu, 9 k moli cykloheksanonu, 2 k moli oksymu i 5 k moli wody. W reaktorze A utrzymuje się temperaturę 70°C . Z reaktora tego do kolumny C wprowadza się roztwór zawierający 400 k moli toluenu, 65 k moli oksymu, 20 k moli wody. W kolumnie C rozdziela się oksym od toluenu. Przewodem 6 odprowadza się 65 k moli wytworzonego oksymu; przewodem 7 odprowadza się toluen (400 k moli) i wodę (20 k moli) do kolumny ekstrakcyjnej B.

Z reaktora A przewodem 8 do kolumny ekstrakcyjnej B wprowadza się roztwór wody o pH 1,0 nie reagujący już w odniesieniu do hydroksylaminy, który zawiera 191 k moli NH_4NO_3 , 97 k moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 103 k moli NH_3PO_4 , 9 k moli cykloheksanonu, 2 k moli oksymu, 3234 k moli wody. Wodny roztwór odprowadzony z kolumny ekstrakcyjnej B po usunięciu rozpuszczonego toluenu zawiera 97 k moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 191 k moli NH_4NO_3 , 103 k moli H_3PO_4 , 3249 k moli H_2O . Roztwór ten zwraca się do syntezy hydroksylaminy, gdzie wykorzystuje się go jako środowisko reakcyjne do redukcji kwasu azotowego do hydroksylaminy.

Jeżeli cykloheksanon i roztwór soli hydroksylaminy o takim samym składzie doprowadzi się do zetknięcia w przeciwnym kierunku bez rozpuszczalnika organicznego, a więc nie stosując sposobu według wynalazku, wówczas otrzymuje się fazę, która oprócz oksymu zawiera jeszcze:

1,25%	wagowych cykloheksanonu
5,75%	„ wody
0,63%	„ kwasu fosforowego

Powyższe oznaczają, że reakcja wytwarzania oksymu znanym sposobem charakteryzuje się niską wy-

dajnością, a otrzymany oksym zawiera jeszcze znaczną ilość wody, tak że do przekształcenia go w kaprolaktam musi być dodatkowo wysuszony lub przy przekształcaniu go trzeba zastosować więcej SO_3 . Oprócz tego traci się obecny jako zanieczyszczenie kwas fosforowy.

Ponadto w odprowadzanej fazie wodnej znajduje się około 2,7% wagowych cykloheksanonu. Ten nieprzereagowany cykloheksanon wydziela się z roztworu i wprowadza z powrotem do reaktora.

Przykład II. Wytwarzanie oksymu na drodze reakcji cykloheksanonu z roztworem fosforanu hydroksylaminy, otrzymanym w środowisku zbuforowanym fosforanem jednoamonowym i kwasem fosforowym przez katalityczną redukcję NO za pomocą wodoru.

Do reaktora A (według fig. 1) wprowadza się w jednostce czasu przewodem 1, roztwór soli hydroksylaminy o wartości $\text{pH}=2,5$ zawierający 65 k moli $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$, 40 k moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 25 k moli H_3PO_4 , 1000 k moli H_2O .

Roztwór ten pochodzi z syntezy hydroksylaminy polegającej na katalitycznej redukcji NO. Poza tym do reaktora A doprowadza się w przeciwnym kierunku 2,65 k moli cykloheksanonu i przewodem 3 roztwór składający się z 200 k moli toluenu, 10 k moli cykloheksanonu, 1 k moli oksymu i 5 k moli wody. Z reaktora tego odprowadza się przewodem 4 do kolumny fazy organiczną składającą się z 65 k moli oksymu, 200 k moli toluenu i 10 k moli wody, w której to kolumnie następuje oddzielenie oksymu (65 k moli), odprowadzanego następnie przewodem 6, od mieszaniny toluen/woda (200 k moli toluenu, 10 k moli wody) odprowadzanej przewodem 7 i wprowadzanej do kolumny ekstrakcyjnej B.

Z reaktora A przewodem 8 do kolumny ekstrakcyjnej B wprowadza się oddzieloną fazę wodną, o wartości $\text{pH}=1,5$, która zawiera 40 k moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 90 k moli H_3PO_4 , 10 k moli cykloheksanonu, 1 k moli oksymu, 1060 k moli wody. Przez ekstrakcję toluenem usuwa się z fazy wodnej rozpuszczony cykloheksanon i oksym.

Roztwór odprowadzany przewodem 9 po usunięciu toluenu zawiera 40 k moli $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 90 k moli H_3PO_4 , 1065 k moli H_2O .

Roztwór ten stosuje się jako środowisko reakcyjne do katalitycznej redukcji NO do hydroksylaminy za pomocą wodoru, i następnie ewentualnie wykorzystuje do syntezy hydroksylaminy.

Przykład III. Wytwarzanie oksymu z roztworu siarczanu hydroksylaminy, zbuforowanego siarczanem amonowym i kwaśnym siarczanem amonowym oraz z cykloheksanonu prowadzi się ze względu na silniejsze właściwości kwasowe roztworu siarczanu hydroksylaminy ($\text{pH}=0-0,5$) w porównaniu do roztworów soli hydroksylaminy z dwóch poprzednich przykładów ($\text{pH}=1-2$), według schematu przedstawionego na fig. 2.

Przewodem 1 do reaktora A wprowadza się roztwór zawierający 80 k moli $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{NH}_4\text{SO}_4$, 99,2 k moli NH_4HSO_4 , 1,28 k moli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 10,4 k moli NH_4NO_3 , 960 k moli H_2O , a przewodem 15 roztwór zawierający 1 k mola $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{NH}_4\text{SO}_4$, 44,12 k mola

7

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,6 moli NH_4NO_3 , 379 k moli H_2O , a następnie przewodem 2 wprowadza się w przeciwnym kierunku 100 k moli cykloheksanonu oraz przewodem 3 roztwór zawierający 260 k moli benzenu, 10 k moli cykloheksanonu i 6 k moli wody.

Z reaktora A przewodem 4 do dodatkowego naczynia reakcyjnego D wprowadza się roztwór zawierający 260 k moli benzenu, 81 k moli oksymu, 19 k moli cykloheksanonu i 10 k moli wody, w którym to naczyniu obecny jeszcze cykloheksanon razem z roztworem soli hydroksylaminy, doprowadzonym przewodem 11 zawiera 20 k moli $\text{NH}_3\text{OH}\cdot\text{NH}_4\text{SO}_4$, 24,8 k moli NH_4HSO_4 , 0,32 k moli $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2,6 k moli NH_4NO_3 , 240 k moli NH_4NO_3 , a z wprowadzaną przewodem 12 25,6%-ową wagowo wodą amoniakalną (43,8 k moli NH_3 , 120 k moli H_2O), wykazuje $\text{pH}=4,5$ i w temperaturze 60°C przereagowuje do oksymu. Z dodatkowego naczynia reakcyjnego D mieszanina reakcyjna wpływa do rozdzielacza cieczy E. Stąd przewodem 14 odprowadza się roztwór zawierający 100 k moli oksymu, 10 k moli H_2O , 260 k moli benzenu i wprowadza go do kolumny C, w której rozdziela się oksym (100 k moli) odprowadzany przewo-

8

dem 6, a roztwór zawierający 260 k moli benzenu i 10 k moli H_2O odprowadza się przewodem 7 do kolumny ekstrakcyjnej B.

5

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania oksymów cykloheksanowych na drodze reakcji w przeciwnym kierunku wodnego, zbuforowanego do wartości $\text{pH}=0-3$ roztworu siarczanu hydroksylaminy lub soli hydroksylaminy z kwasem fosforowym, z cykloheksanonem, **znamienny tym**, że cykloheksanon wprowadza się do przestrzeni reakcyjnej w postaci roztworu w rozpuszczalniku organicznym, nie mieszającym się z wodą, takim jak toluen, przy czym z urządzenia, w którym prowadzi się reakcję, oddzielnie odprowadza się fazę wodną i oddzielnie fazę organiczną zawierającą oksym rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym, przy czym z fazy organicznej wyodrębnia się oksym na drodze odparowania rozpuszczalnika, a odprowadzany rozpuszczalnik, zawierający niewielką ilość oksymu, zawraca się do obiegu.

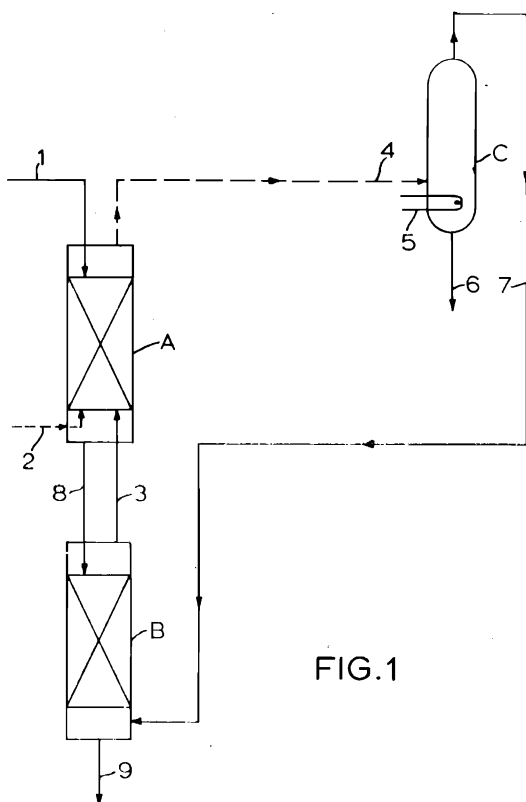


FIG. 1

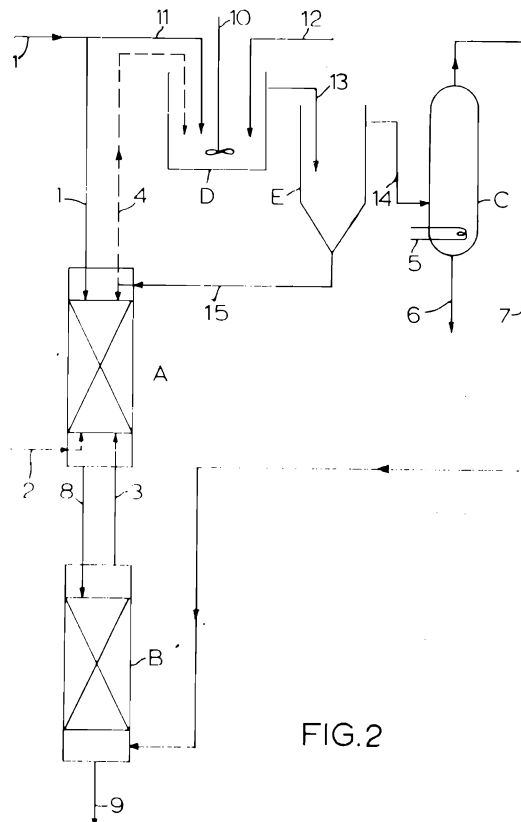


FIG. 2