

# KAPROLAKTAM

## 1. Wprowadzenie

Kaprolaktam jest to cykliczny amid kwasu  $\epsilon$ -aminokapronowego ( $\epsilon$ -kaprolaktam lub 6-heksanolaktam). Klasyczna metoda otrzymywania kaprolaktamu na skalę przemysłową jest dwuetapowym procesem, w wyniku którego następuje przekształcenie cykloheksanonu w cykliczny amid kwasu  $\epsilon$ -kapronowego. W niniejszym opracowaniu zawarte zostaną podstawowe informacje związane z produkcją kaprolaktamu.

## 2. Produkcja kaprolaktamu

Produkcja kaprolaktamu może być realizowana na drodze wielu syntez, z których większość przebiega wieloetapowo i niejednokrotnie z tworzeniem dużych ilości produktów ubocznych. W tabeli 1 przedstawiono wybrane przemysłowe procesy w syntezie kaprolaktamu [1]. Omówienie procesów zostało zawarte w dalszej części pracy.

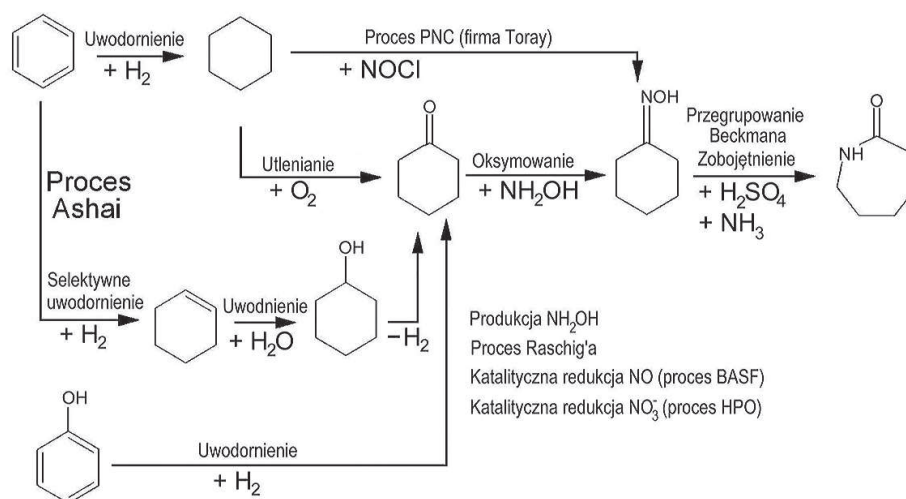
**Tabela 1.** Niektóre przemysłowe procesy w syntezie kaprolaktamu [1].

Proces	Produkcja $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ton/tonę produktu)	Zalety	Wady
klasyczny	4,5	Duża ilość instalacji, możliwość optymalizacji procesów	Duża ilość $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , niska konwersja amoksydacji
BASF/Inventa	1,9	Tworzenie niewielkich ilości $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w czasie amoksydacji	Etap klasycznego przegrupowania
HPO	1,8	W czasie amoksydacji nie powstaje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Etap klasycznego przegrupowania
PNC	1,55	Jednoetapowa reakcja w kierunku oksymu	Wysoki koszt materiałowy, wysokie zużycie energii

<sup>1</sup> Magistrant w Zakładzie Technologii Chemicznej Wydziału Chemii UMCS (2007).

SNIA	0,0	W czasie amoksydacji nie powstaje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , niższa cena toluenu niż cykloheksanu, niszczenie produktów ubocznych	Wysoka cena paliwa (kraking termiczny)
$\text{H}_2\text{O}_2$	0,0	W czasie amoksydacji nie powstaje $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Wysoka cena $\text{H}_2\text{O}_2$ i zeolitów

Ogólny schemat aktualnie stosowanych procesów w produkcji kaprolaktamu przedstawiono na poniższym schemacie (rysunek 1).



Rys. 1. Aktualnie stosowane procesy przy produkcji kaprolaktamu [2].

Polski proces, którego produktem jest wysoko jakościowy, kaprolaktam, obejmuje następujące etapy:

- wytwarzanie kwasu siarkowego(VI) i oleum,
- otrzymywanie siarczanu(VI) hydroksylaminy,
- oksymowanie cykloheksanonu,
- przegrupowanie Beckmanna,
- neutralizacja produktu przegrupowania,
- ekstrakcja kaprolaktamu z oleju laktamowego i roztworu siarczanu amonowego,
- krystalizację kaprolaktamu z roztworu wodnego,
- destylację kaprolaktamu,
- wydzielenie siarczanu(VI) amonu w postaci krystalicznej.

#### Wytwarzanie kwasu siarkowego i oleum:

Surowcem do produkcji kwasu siarkowego jest stała (krystaliczna) lub ciekła siarka. Bogate doświadczenia w zakresie wytwarzania  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umożliwiają również oparcie jego produkcji na pirytach bądź siarce odzyskanej z gazów technologicznych.

Otrzymywany kwas siarkowy ma następujące właściwości:

- stężenie – 94-99%,
- pozostałości po prażeniu – maks. 0,03%,
- zawartość Fe – maks. 0,0002%,
- gęstość w temp. 20°C – 1,836 kg/dm<sup>3</sup>.

Produkowany oleum charakteryzuje się:

- stężeniem wolnego  $\text{SO}_3$  – 18-36%,

- pozostałością po prażeniu – maks. 0,05%,
- gęstość w temp. 20°C (oleum zawierające 30% wolnego SO<sub>3</sub>) – 11,93 kg/dm<sup>3</sup>.

### Otrzymywanie siarczanu hydroksyloaminy

- Siarczan hydroksyloaminy jest wytwarzany przez heterokatalityczne uwodornienie tlenu azotu.

Proces obejmuje następujące stadia:

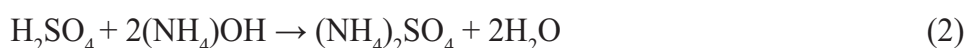
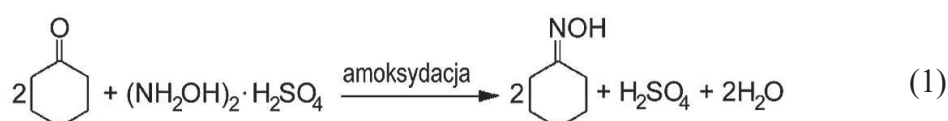
- utlenianie amoniaku,
- oczyszczanie kwasu siarkowego,
- redukcję tlenu azotu,
- utylizację gazów odlotowych.

Utlenianie amoniaku. Gazowy amoniak zmieszany z tlenem i parą wodną spala się na siatkach platynowo-rodowych. Gazy poreakcyjne, stanowiące mieszaninę tlenu azotu i pary wodnej, najpierw oddają ciepło w kotle-utylizatorze, gdzie produkuje się parę wodną, a następnie są schładzane w odparowniku kolumny destylacyjnej. Po usunięciu zanieczyszczeń i produktów ubocznych z ochłodzonych par, kieruje się je do węzła redukcji NO.

Redukcja tlenków azotu. Mieszanina gazów, składająca się z tlenu azotu i wodoru, jest kierowana do wielostopniowych układów reakcyjnych. Reakcja przebiega między pęcherzykami gazu i kwasem siarkowym (poddawanym wcześniej oczyszczeniu), otrzymuje się roztwór siarczanu hydroksyloaminy. Jest on poddawany filtracji w celu oddzielenia katalizatora, który wraz ze świeżym kwasem siarkowym ponownie kieruje się do układu reakcyjnego. Część katalizatora wycofuje się okresowo z procesu i przeprowadza jego regenerację, polegającą na spalaniu nośnika węglowego, rozpuszczaniu platyny, oczyszczeniu otrzymanego kwasu chloroplatynowego oraz sporządzeniu zawiesiny świeżego katalizatora. Roztwór siarczanu hydroksylaminy, po neutralizacji wodnym roztworem amoniaku i zateżeniu, stanowi surowiec do produkcji laktamu. Część gazów reszkowych z węzła redukcji NO ponownie kieruje się do procesu (recykl), natomiast resztę wraz z gazami z węzła spalania NH<sub>3</sub> poddaje się niszczeniu przez spalanie. Ciepło spalania tych gazów jest wykorzystywane do produkcji pary wodnej.

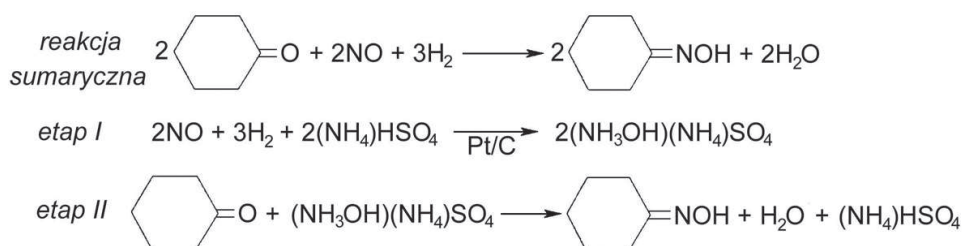
### Otrzymywanie oksymu cykloheksanonu

Oksym otrzymuje się w reakcji cykloheksanonu z wodnym roztworem siarczanu hydroksyloaminy. Proces przebiega w dwóch stopniach. Do reaktora pierwszego stopnia doprowadza się świeży roztwór siarczanu hydroksyloaminy oraz mieszaninę cykloheksanonu i oksymu cykloheksanonu. Po rozdzieleniu mieszaniny w zbiorniku rozdzielczym, oksym cykloheksanonu odprowadza się do węzła przegrupowania. Roztwór siarczanu amonowego, zawierający nie przereagowany siarczan hydroksyloaminy, kieruje się do drugiego stopnia, do którego jest doprowadzany cykloheksanon (w tej fazie procesu stosuje się jego nadmiar). Produkty reakcji z tego stopnia – rozdziela się, a następnie warstwę organiczną ponownie kieruje się do pierwszego stopnia oksymowania, natomiast wodny roztwór siarczanu amonowego przepuszcza się przez kolumnę odpędową w celu odzyskania zawartych w nim związków organicznych, po czym wprowadza się go do węzła produkcji siarczanu amonu.



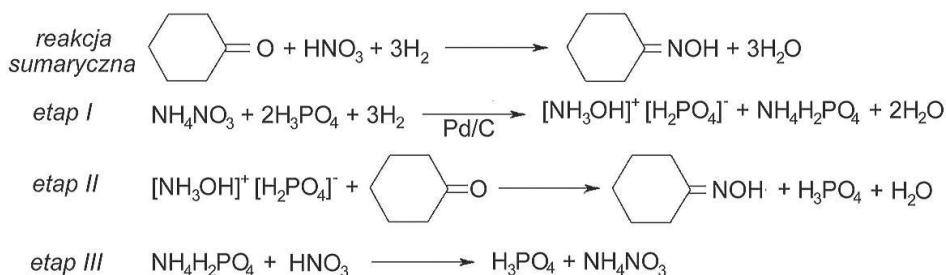
Reakcja cykloheksanonu z hydroksyloaminą (w postaci siarczanowej lub fosforanowej) jest dobrze znaną metodą otrzymywania oksymu cykloheksanonu (np. reakcja 8). Produktem ubocznym tej reakcji jest siarczan(VI) amonu, którego powstawanie jest niepożądane zarówno z eko-

nomicznego jak i ekologicznego punktu widzenia. Dlatego też opracowano szereg rozwiązań, których celem jest ograniczenie powstawania  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  w czasie amoksydacji. Jednym z nich jest proces firmy BASF i Inventa, w którym produktem ubocznym jest siarczan(VI) hydroksyamonowy [1]. Kolejny proces opracowany przez firmę BASF to kwasowa oksymacja, w której w znacznym stopniu ograniczono powstawanie uciążliwego produktu ubocznego (rysunek 2).



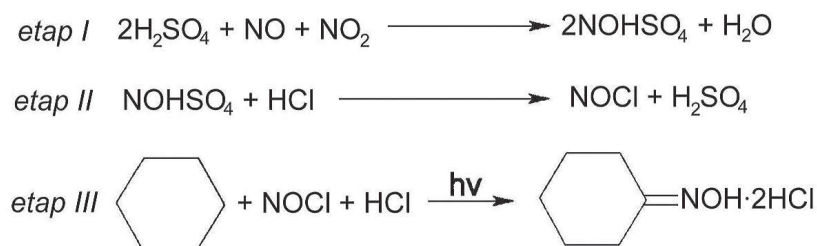
Rys. 2. Proces kwasowej oksymacji [1].

Firma DSM opracowała proces HPO (*hydroxyloamine-phosphate-oxime* - hydroksyloaminafosforan-oksym), w którym produktem ubocznym jest azotan(V) amonu (rysunek 3).



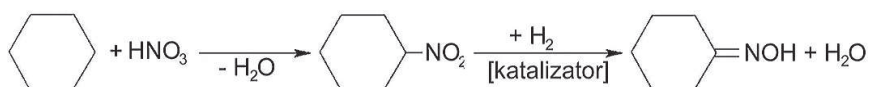
Rys. 3. Proces HPO [1].

Kolejnym rozwiązaniem jest proces PNC (*photonitrosation* - fotonitrozowanie) firmy Toray (rysunek 4).



Rys. 4. Schemat procesu PNC [1].

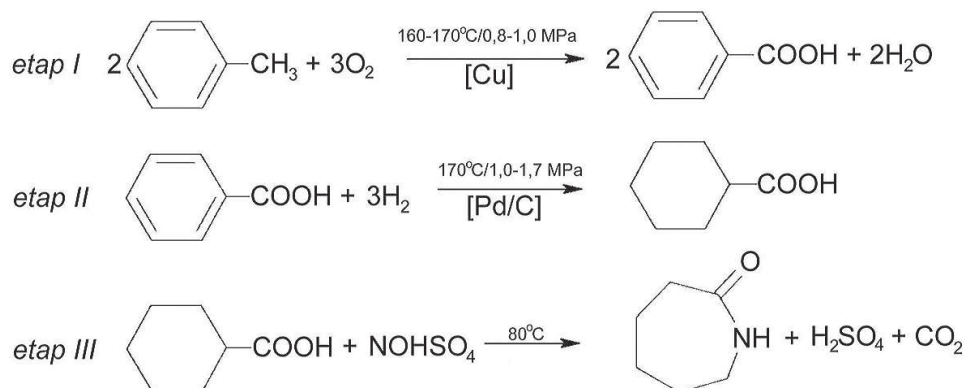
Firma DuPont opracowała proces Nixan (rysunek 5), który stosowała w latach 60-tych XX wieku.



Rys. 5. Proces Nixan firmy DuPont [1].

Ze względu na rosnące koszty usuwania  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wiele firm poszukiwało nowych możliwości w produkcji kaprolaktamu. Jednym z rozwiązań jest produkcja kaprolaktamu z pominię-

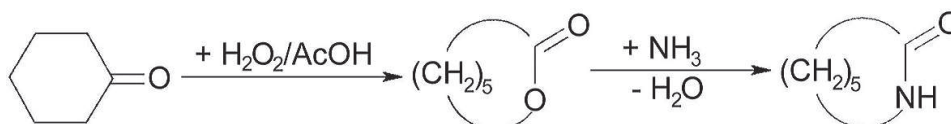
ciem oksymu jako produktu pośredniego. Takie procesy zostały opracowane przez firmy: Snia, UCC (*Union Carbide Co.*), TechniChem i BP. (rysunki 6-8) [1].



Rys. 6. Schemat procesu Snia Viscosa [1].

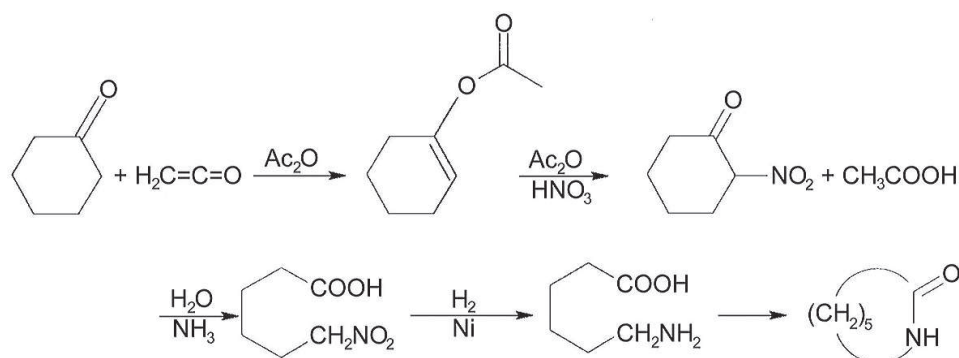
W procesie Snia Viscosa toluen w fazie ciekłej ulega konwersji do kwasu benzoowego, który po uwodornieniu przechodzi w kwas cykloheksanowy, a w etapie końcowym powstaje kaprolaktam (rysunek 6).

W procesie UCC cykloheksanon utleniany jest kwasem nadoctowym (rysunek 7).



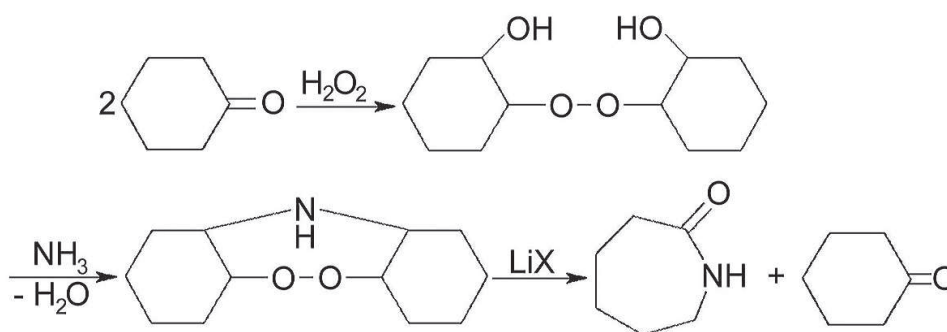
Rys. 7. Schemat procesu UCC [1].

Procesem, w którym nie występują żadne produkty uboczne jest proces **TechniChem**. Cykloheksanon ulega konwersji do octanu cykloheksenu w obecności mieszaniny ketenu i bezwodnika octowego. Kolejne etapy procesu przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Schemat procesu TechniChem [1].

Główną wadą tego procesu jest wysoka cena ketenu. Ostatni z procesów, w którym produkcja kaprolaktamu przebiega z pominięciem produktu pośredniego (oksymu) jest proces zaproponowany przez BP (rysunek 9). Podobnego opracowania dokonały firmy Degussa, Inventa i Toa Gosei. Ze względu na dominującą rolę w procesie rynkowych cen nadtlenku wodoru proces ten nie został wprowadzony do praktyki przemysłowej.

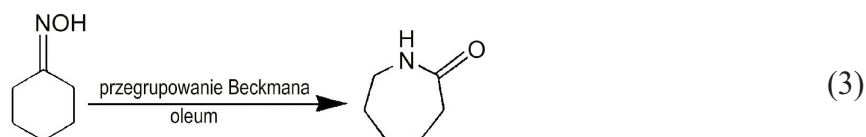


Rys. 9. Schemat procesu BP nadtlenu 1,1-dihydrooksydicykloheksylowego [1].

### Przegrupowanie Beckmanna

Przegrupowanie oksymu cykloheksanonu do estru kaprolaktamu jest prowadzone w reaktorze z zewnętrznym obiegiem wymuszonym, w środowisku oleum. Powstałe ciepło reakcji jest odbierane w chłodnicy wodnej, zabudowanej w obiegu.

Wytworzony ester kaprolaktamu poddaje się dodatkowej obróbce, a następnie – po ochłodzeniu – kieruje się go do procesu neutralizacji.



### Neutralizacja produktu przegrupowania

Surowy laktam, zwany olejem laktamowym, otrzymuje się w wyniku neutralizacji produktu przegrupowania Beckmanna za pomocą wody amoniakalnej. W tym celu doprowadza się do reagenty do reaktora, w którym utrzymuje się stałe pH przez recyrkulację przepływu wody amoniakalnej. Ciepło wydzielające się w wyniku reakcji neutralizacji jest odbierane w zewnętrznej chłodnicy obiegowej. W wyniku separacji mieszaniny poreakcyjnej oddziela się olej laktamowy od roztworu siarczanu amonowego. Rozdzielone produkty neutralizacji są następnie oczyszczone metodą ekstrakcji.

### Ekstrakcja kaprolaktamu z oleju laktamowego i roztworu siarczanu amonowego

Ekstrakcję kaprolaktamu z oleju laktamowego i innych strumieni zawierających kaprolaktam prowadzi się w kolumnie ekstrakcyjnej za pomocą toluenu. Ekstrakt zawierający kaprolaktam kieruje się do kolumny destylacyjnej, natomiast rafinat – po dodatkowej operacji mającej na celu zmniejszenie w nim zawartości kaprolaktamu, siarczanu amonowego i toluenu – odprowadza się do kanalizacji.

Ekstrakcję kaprolaktamu z roztworu siarczanu amonowego prowadzi się w osobnej kolumnie ekstrakcyjnej, również za pomocą toluenu. Ekstrakt, będący roztworem kaprolaktamu w toluenie, kieruje się do węzła ekstrakcji kaprolaktamu z oleju laktamowego, natomiast rafinat – roztwór siarczanu amonowego przesyła się do dalszego przerobu w węzle produkcji siarczanu amonowego.

Rozpuszczalnik wydzielony w wyniku destylacji ekstraktu jest ponownie używany w procesie, natomiast ciecz wyczerpana (zateżony wodny roztwór kaprolaktamu) kieruje się do węzła oczyszczania przez krystalizację.

### Krystalizacja kaprolaktamu

Kaprolaktam surowy, wstępnie oczyszczony w procesie ekstrakcji, poddaje się dalszemu oczyszczaniu przez krystalizację z wodnego roztworu. Przeprowadza się ją w krystalizatorach

pracujących pod zmniejszonym ciśnieniem, w układzie dwustopniowym z wymuszonym obiegiem. Na skutek odparowania części wody następuje zateżenie i schłodzenie roztworu oraz wykrystalizowanie kaprolaktamu. Zawiesina ciała stałego w wodzie jest poddawana wirowaniu.

Wydzielone na wirówkach kryształy kaprolaktamu kieruje się do procesu destylacji. Ługi macierzyste z wirówek są oczyszczane i ponownie kierowane do procesu krystalizacji.

### Destylacja kaprolaktamu

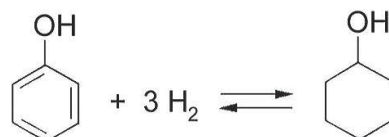
Stopiony kaprolaktam pochodzący z węzła krystalizacji jest poddawany końcowemu oczyszczeniu metodą trójstopniowej destylacji w wyparkach filmowych. Proces prowadzi się w obecności wodorotlenku sodowego, pod zmniejszonym ciśnieniem, zapewniając możliwie najniższą temperaturę oraz krótki czas przebywania kaprolaktamu w wyparce. Destylat będący końcowym produktem procesu jest – po wykropleniu – kierowany do magazynu. Pozostałość z destylacji ponownie wprowadza się do węzła syntezy kaprolaktamu. Produkt końcowy może być dostarczony odbiorcom w formie ciekłej lub krystalicznej.

### Wydzielanie siarczanu amonowego w postaci krystalicznej

Zmieszane roztwory siarczanu amonowego pochodzące z węzłów oksymowania i neutralizacji poddaje się zateżaniu i krystalizacji w trójstopniowym układzie wyparnym ogrzewanym parą wodną o ciśnieniu 0,25 MPa. Otrzymana zawiesina jest następnie odwirowywana w celu oddzielenia kryształów siarczanu amonowego od ługów macierzystych. Kryształy suszy się i w postaci gotowego produktu wysyła do odbiorców, a ługi pokrystaliczne ponownie kieruje się do procesu. Zanieczyszczenie organiczne gromadzące się w układzie ługów macierzystych są z niego usuwane w postaci umożliwiającej ich zniszczenie [3].

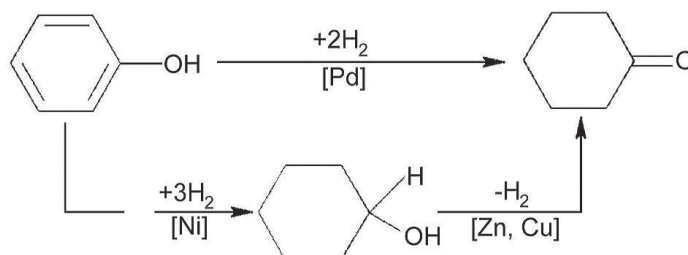
#### 2.1. Metoda „fenolowa”

W metodzie tej cykloheksanon otrzymuje się poprzez uwodornienie pierścienia aromatycznego fenolu do cykloheksanolu (rysunek 10), a następnie cykloheksanol poddaje się odwodornieniu do cykloheksanonu.



Rys. 10. Uwodornienie fenolu do cykloheksanolu [4].

Reakcja ta przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie uwodornienia benzenu do cykloheksanolu reakcja przebiega na katalizatorze niklowym, w temperaturze 160°C i przy ciśnieniu 1,5 MPa (rysunek 11) [1]. W drugim etapie cykloheksanol ulega katalitycznemu odwodornieniu do cykloheksanonu w temperaturze 400-450°C przy konwersji ok. 90% i selektywności 95%.

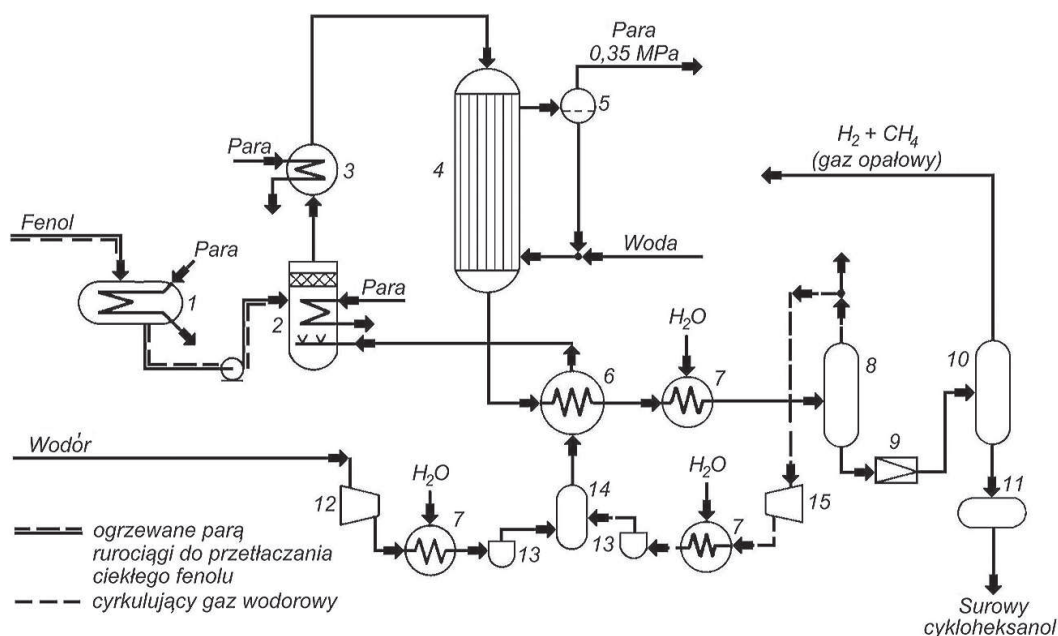


Rys. 11. Synteza cykloheksanonu z fenolu [1].

Zastosowanie katalizatorów palladowych (np. Pd-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) umożliwia selektywne, jednoetapowe uwodornienie fenolu do cykloheksanonu. Warunki tego procesu są następujące: temperatura 140-170°C, ciśnienie 0,1-0,2 MPa. Selektwność selektywnego uwodornienia wynosi powyżej 95%.

Uproszczony schemat technologiczny instalacji uwodornienia fenolu przedstawia rysunku 12. W przemysłowej realizacji tego rodzaju uwodornienia jest nieodzowne prowadzenie następujących pięciu procesów podstawowych:

- sprężania wodoru i cyrkulującego gazu wodorowego,
- nasycanie wodoru parami związku organicznego, który ma być uwodorniany,
- wstępne ogrzewania mieszaniny kierowanej do reaktora,
- chłodzenia mieszaniny poreakcyjnej w celu skroplenia surowego produktu końcowego,
- dwustopniowego oddzielania tego produktu od wodoru i gazowych produktów reakcji ubocznych.



**Rys. 12.** Uproszczony schemat instalacji uwodornienia fenolu do cykloheksanolu: 1 - zbiornik fenolu z wężownicą grzewczą, 2 - odparowywacz-saturator z nasadką z ceramicznych pierścieni Raschiga w górnej części, 3 - podgrzewacz parowy, 4 - rurowy reaktor uwodornienia, 5 - zbiornik para-kondensat, 6 - wymiennik ciepła, 7 - chłodnice, 8 - separator wysokiego ciśnienia, 9 - zawór rozprężający, 10 - separator niskiego ciśnienia, 11 - zbiornik surowego cykloheksanolu, 12 - sprężarka świeżego wodoru, 13 - oddzielacz oleju, 14 - zbiornik pośredni (mieszalnik wodoru) [4].

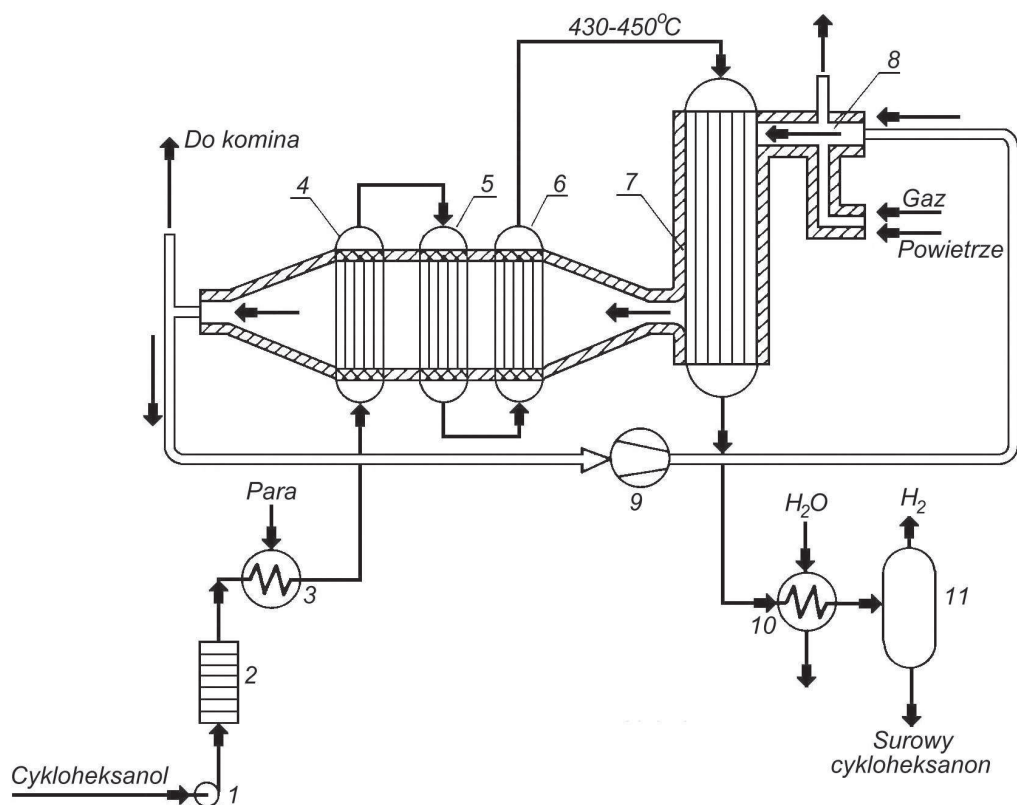
Drugi z wymienionych procesów podstawowych realizuje się w ciśnieniowym aparacie 2 odgrywającym rolę odparowywacza fenolu i jednocześnie saturatora. Do aparatu tego wprowadza się ciekły fenol tłoczony pompą wysokociśnieniową ze zbiornika 1. Parowe ogrzewanie tego zbiornika (oraz rurociągów) zapobiega wykrystalizowaniu fenolu następującemu już w 40°C.

Do odparowywacza-saturatora 2 tłoczy się przez bełkotkę mieszaninę świeżego wodoru oraz cyrkulującego gazu wodorowego. Mieszanina ta dopływa ze zbiornika 14 przez wymiennik ciepła 6, w którym jest ogrzewana strumieniem produktów reakcji opuszczającym reaktor 4. Świeży wodór jest sprężany do ciśnienie 1-2 MPa sprężarką 12, a cyrkulujący gaz wodorowy za pomocą sprężarki 15.



Praca aparatu 2 ma kluczowe znaczenie dla należytej pracy całej instalacji. Poziom ciekłego fenolu i temperaturę w tym aparacie (ok.  $120^{\circ}\text{C}$ ) reguluje się automatycznie, tak, aby mieszanina par fenolu i wodoru odbierana z jego górnej części miała optymalny skład, a zwłaszcza by nadmiar wodoru był ok. dziesięciokrotny w stosunku do jego objętości zużywanej w reakcji uwodorniania. Mieszaninę tą kieruje się przez podgrzewacz 3 do rur z katalizatorem w reaktorze 4. Wydzielające się ciepło reakcji odbiera się za pomocą wrzącego kondensatu wodnego, cyrkulującego w przestrzeni, międzyrurowej reaktora. Wytworzoną parę 0,35 MPa odprowadza się do zbiornika 5. Uzyskiwany stopień przereagowania fenolu przekracza 90%.

Gazy poreakcyjne chłodzi się w wymienniku 3 (podgrzewanie wodoru) i chłodnicy 7. Wykroplony produkt oddziela się następnie od gazu wodorowego w wysokociśnieniowym separatorze 8, po czym rozpręża się go na zaworze 9 do ciśnienia blisko atmosferycznego panującego w separatorze 10. Surowy cykloheksanol gromadzi się w zbiorniku 11, z którego tłoczy się go do nie uwidoczniionych na schemacie kolumn rektyfikacyjnych. W kolumnach tych oddziela się nie przereagowany fenol (zawracany do procesu) oraz tworzące się ubocznie cykloheksan i cykloheksen. W surowym cykloheksanolu zawarty jest również tworzący się ubocznie cykloheksanon. Jego usuwanie nie jest jednak konieczne.



**Rys. 13.** Uproszczony schemat instalacji odwodornienia cykloheksanolu do cykloheksanonu: 1 - pompa, 2 - filtr, 3 - podgrzewacz parowy, 4, 5 i 6 - odparowalniki-przegrzewacze, 7 - reaktor rurowy ogrzewany gazami spalinowymi, 8 - komora spalania, 9 - dmuchawa powietrza, 10 - chłodnica wodna, 11 - separator [4].

Otrzymany cykloheksanol tłoczy się przez podgrzewacz 3 (rysunek 13), następnie przez układ trzech odparowywaczy-przegrzewaczy (4,5,6), w których jego pary przegrzewają się do ok.  $450^{\circ}\text{C}$  dzięki ciepłu gazów spalinowych opuszczających przestrzeń międzyrurową reaktora 7.

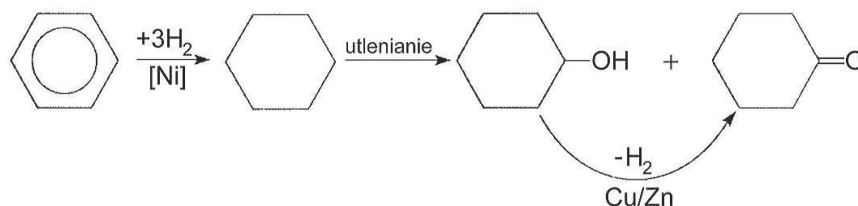
Pary te przepływają następnie przez rury reaktora wypełnione katalizatorem (miedź, tlenek cynku, kształtki blaszane z ocynkowanego żelaza). Endotermiczna, wysokotemperaturowa reakcja odwodornienia przebiega dzięki przepływom, współprądowemu ogrzewaniu rurek ga-

zami spalinyowymi mającymi temperaturę ok. 600°C. Obniżenie temperatury gazów spalinyowych z ok. 1000°C (przy palniku) do 600°C osiąga się, stosując odpowiednią krotność cyrkulacji gazów spalinyowych (dmuchawa 9) [4].

## 2.2. Metoda „benzenowa”

Głównymi procesami składającymi się na cykl produkcji są (rysunek 14) [1]:

- uwodornienie benzenu do cykloheksanu,
- utlenianie cykloheksanu do mieszaniny cykloheksanolu-cykloheksanonu,
- odwodornienie cykloheksanolu do tzw. cykloheksanonu surowego,
- destylacja mieszaniny cykloheksanon- cykloheksanol i cykloheksanonu surowego.



Rys. 14. Synteza cykloheksanonu z benzenu [1].

Pierwszym procesem w ciągu technologicznym i ciągu technologicznym jest uwodornienie benzenu do cykloheksanu. Na świecie stosuje się kilka sposobów jego realizacji, różniącym się rodzajem użytego katalizatora, parametrami technologicznymi (ciśnieniem, temperatura i jednostkowe obciążenie katalizatora), a także rozwiązaniami aparaturowymi. Proces prowadzi się w fazie gazowej bądź ciekłej. Główne procesy technologiczne uwodornienia benzenu do cykloheksanu stosowane na świecie zostały opisane w rozdziale 4 i 5 niniejszej pracy. Uzyskany cykloheksan poddaje się utlenianiu tlenem z powietrza lub gazami zawierającymi tlen cząsteczkowy, w temperaturze 150–170°C, pod ciśnieniem 0,9 – 1,2 MPa.

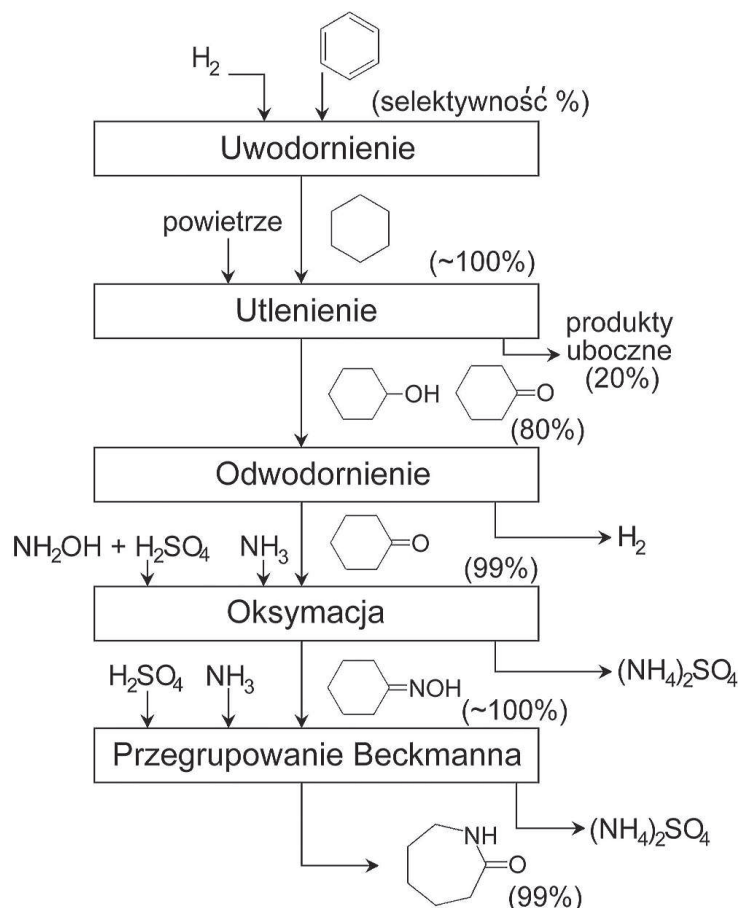
W procesie utleniania cykloheksanu najczęściej stosowany katalizator są sole kobaltu (nfteniany lub stearyniany) rozpuszczalne w cykloheksanie. W procesie tym oprócz głównych produktów, jakimi są cykloheksanol i cykloheksanon, powstaje wiele produktów ubocznych, takich jak: kwasy jednokarboksylowe, hydroksykwas, kwasy dwukarboksylowe i ich estry oraz inne związki o wyższym stopniu utleniania niż pożądane produkty. Ilość produktów ubocznych w stosunku do ilości produktów głównych szybko rośnie wraz ze zwiększeniem stopnia prze-reagowania cykloheksanonu, dlatego też utrzymuje się stosunkowo mały stopień przereagowania (5-6%). W skali przemysłowej proces utleniania cykloheksanu jest realizowany w systemie kaskady, na ogół składającej się z trzech szeregowo połączonych reaktorów, bądź w reaktorze komorowym. Opuszczający układ produkt reakcji poddaje się obróbce z użyciem wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie oddestylowuje cykloheksan. W następnej operacji od wodnego roztworu soli sodowych ubocznych produktów reakcji utleniania cykloheksanu oddziela się mieszaninę zawierającą jako główne składniki cykloheksanol i cykloheksanon. Roztwór soli sodowych związków organicznych poddaje się spalaniu w piecach o specjalnej konstrukcji.

Mieszaninę cykloheksanolu i cykloheksanonu poddaje się rektyfikacji. Wydzielony cykloheksanon kieruje się do węzła oksymacji (do produkcji kaprolaktamu), a cykloheksanol poddaje się katalitycznemu odwodornieniu do cykloheksanonu. Produkty odwodornienia są rektyfikowane razem z mieszaniną cykloheksanolu i cykloheksanonu, uzyskiwaną w procesie utleniania cykloheksanu.

Odwodornienie cykloheksanolu do cykloheksanonu prowadzi się z zastosowaniem różnych katalizatorów, najczęściej zawierających tlenki miedzi i chromu, a także w obecności kataliza-

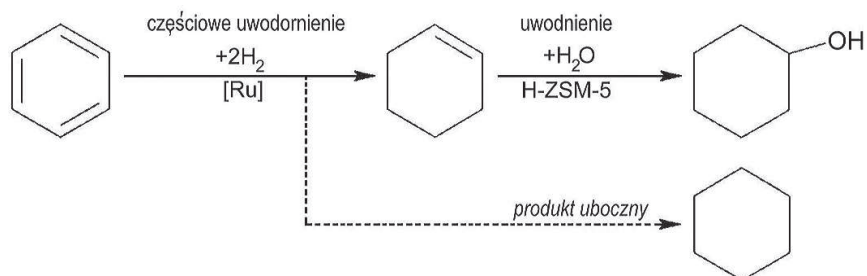
torów zawierających żelazo i cynk, w temperaturze 250–420°C, pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego [5].

Schemat etapów pośrednich stosowanych przy produkcji kaprolaktamu, w których wykorzystane są procesy BASF i Raschiga do produkcji hydroksyloaminy, przedstawiono na rysunku 15.



Rys. 15. Schemat powszechnie stosowanych procesów przy produkcji kaprolaktamu [6].

Warto wspomnieć o nowym procesie firmy Asahi Kasei, która zaproponowała produkcję cykloheksanolu na drodze selektywnego uwodornienia benzenu (rysunek 16) [1].

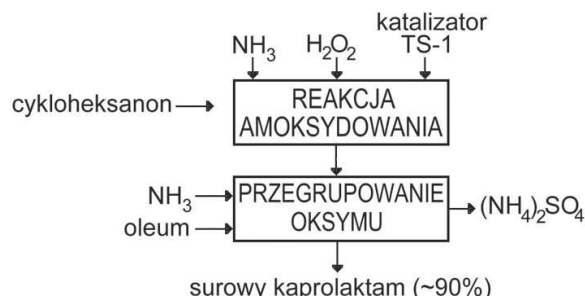


Rys. 16. Proces Asahi Kasei [1].

### 2.3. Technologia otrzymywania kaprolaktamu firmy EniChem

Włoska firma EniChem uruchomiła instalację pilotową w celu wypróbowania nowego usprawnionego procesu otrzymywania kaprolaktamu (rysunek 17). Różni się on od procesów konwencjonalnych mniejszą liczbą etapów, a ilości ubocznego produktu, jakim jest siarczan amonu są o dwie trzecie mniejsze. Nowa technologia jest także czystsza i bardziej ekonomiczna,

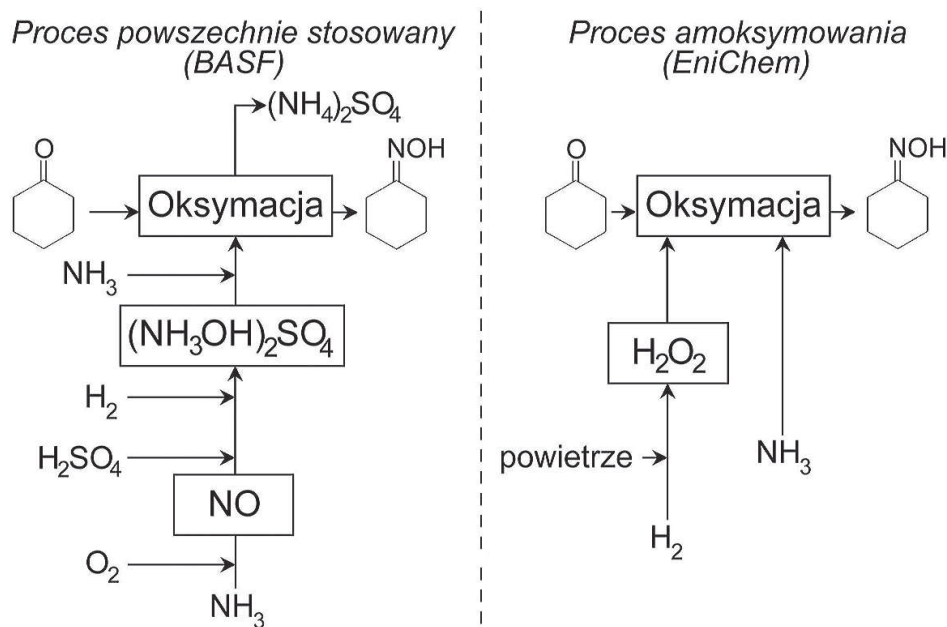
gdyż nie prowadzi do emisji tlenków azotu. W procesie tym nie stosuje się hydroksyloaminy. Nowy proces otrzymywania oksymu cykloheksanonu polega na bezpośredniej reakcji cykloheksanonu z amoniakiem i nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora tytanowo-krzemianowego (TS-1; jest to nowy typ zeolitu o budowie podobnej do ZSM-5, w którym część atomów Si zastąpiono atomami Ti) [7]. Reakcja przebiega w fazie ciekłej, w temperaturze poniżej 100°C i pod normalnym ciśnieniem.



Rys. 17. Schemat produkcji kaprolaktamu firmy EniChem [8].

Wydatność tego procesu zwanego też amoksymowaniem przekracza 99% w przeliczeniu na cykloheksan i 92% w przeliczeniu na nadtlenek wodoru. Koszty techniczne otrzymywania oksymu cykloheksanonu tą metodą są o ok. 20% mniejsze (w wypadku produkcji  $H_2O_2$  na miejscu). Nowy proces może być prowadzony w konwencjonalnych instalacjach przeznaczonych do produkcji kaprolaktamu. Zakłada się, że nowa technologia umożliwi powiększenie skali produkcji o 15 tys. ton na rok (do 145 t/rok) oraz przyczyni się do obniżenia technicznych kosztów wytwarzania kaprolaktamu o 15%. Szacuje się, że technologia ta może być zastosowana w 90% wszystkich konwencjonalnych instalacji przeznaczonych do produkcji kaprolaktamu [8].

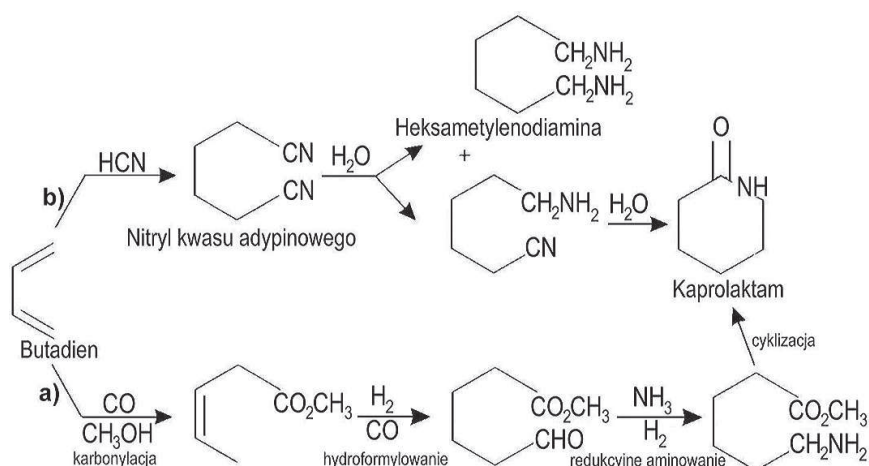
Na rysunku 18 przedstawiono schemat, na którym porównano produkcję oksymu cykloheksanonu według procesów BASF i EniChem.



Rys. 18. Porównanie produkcji oksymu cykloheksanonu w procesie BASF i EniChem [6].

#### 2.4. Technologie otrzymywania kaprolaktamu w oparciu o butadien

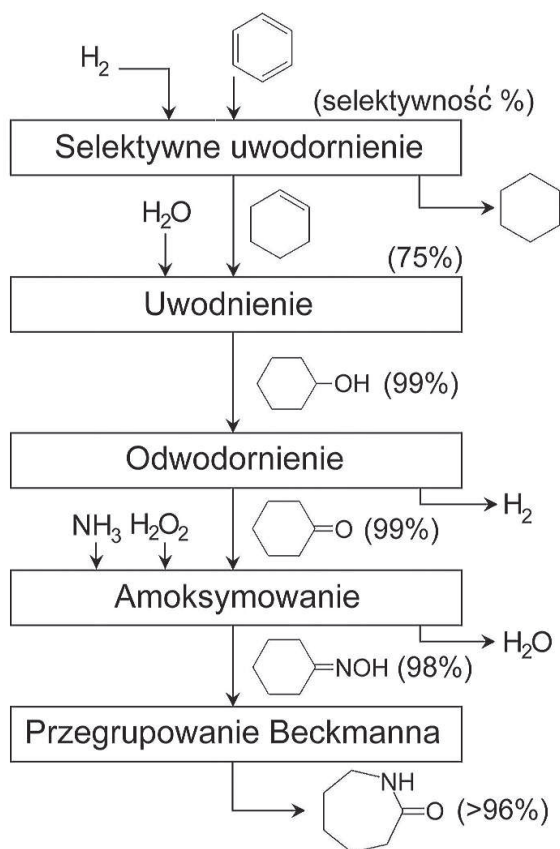
Firma DSM wspólnie z Shell Chemicals zaproponowała proces wytwarzania kaprolaktamu opartym na butadienie jako surowcu wyjściowym (rysunek 19a) [9].



**Rys. 19.** Schemat produkcji kaprolaktamu z butadienu: a) proces Altam firmy DSM, b) proces firmy Rhodia i BASF [9].

Proces obejmuje cztery etapy. Dwa pierwsze obejmują karbonylowanie i hydroformylowanie butadienu tlenkiem węgla. Następny etap to aminowanie redukcyjne amoniakiem, po czym następuje cyklizacja do kaprolaktamu. Zdaniem DSM, proces wytwarzania kaprolaktamu jest o 30% tańszy pod względem inwestycyjnym i eksploatacyjnym od starszej, konwencjonalnej technologii jego otrzymywania, a także eliminuje problem zbytu produktu ubocznego, jakim jest siarczan amonu [9]. Budowa instalacji w oparciu o proponowany proces jest opłacalna w regionach gdzie jest nadmiar butadienu i jednocześnie jest duży popyt na nylon [10].

Nową metodę wytwarzania kaprolaktamu (razem z heksylenodiaminą) z butadienu opracowały też firmy Rhodia i BASF (rysunek 19b) [9].

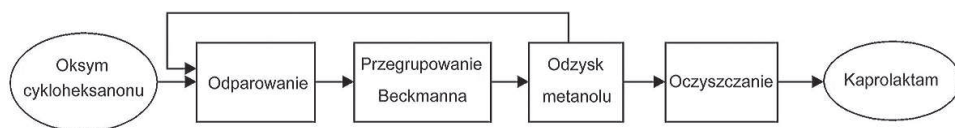


**Rys. 20.** Schemat produkcji kaprolaktamu z etapem przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej [6].

## 2.5. Technologia otrzymywania kaprolaktamu firmy Sumitomo Chemical

Japońska firma Sumitomo Chemical opracowała proces przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej [2]. Wykorzystując doświadczenia oraz opracowania włoskiej firmy Eni-Chem (amoksymowanie, zastosowanie zeolitowego katalizatora TS-1) wprowadziła w 2003 r. do praktyki przemysłowej produkcję kaprolaktamu, w której połączone zostały procesy amoksymowania i przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej (rysunek 20) [2,6,11-13].

Opracowany przez firmę Sumitomo proces przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej przedstawiono na rysunku 21.

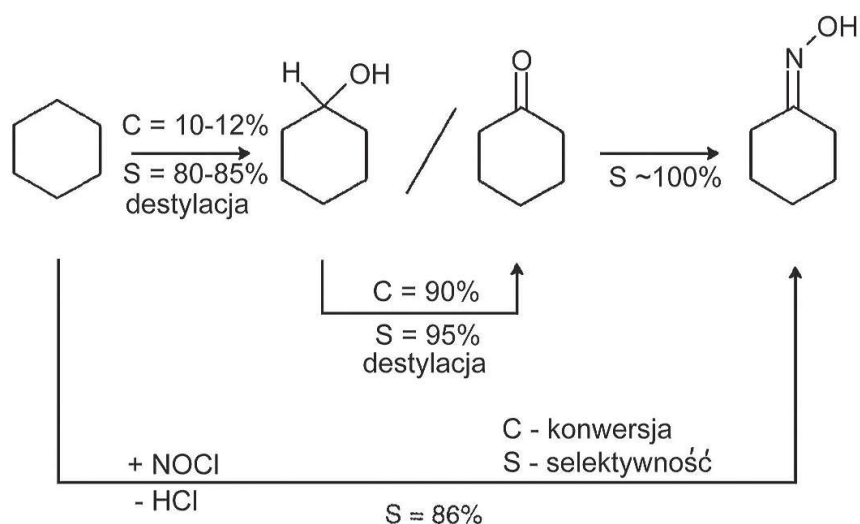


**Rys. 21.** Schemat blokowy przegrupowania Beckmanna w fazie gazowej [6].

Oksym cykloheksanonu jest odparowywany i wysycany parami metanolu, a następnie kierowany do reaktora w którym znajduje się zeolit typu MFI (o wysokiej zawartości krzemu). Temperatura reakcji mieści się w granicy 350-400°C, a ciśnienie jest bliskie atmosferycznemu. W dalszej kolejności gazowe produkty z reaktora są schładzane (pary metanolu są zawracane do reaktora). Produkty pochodzące z przegrupowania Beckmanna są oczyszczane celem wydzielania zasadniczego produktu jakim jest kaprolaktam. Stosowany katalizator ulega stopniowej dezaktywacji depozytem węglowym i dlatego też okresowo jest regenerowany (strumieniem powietrza w podwyższonej temperaturze).

## 2.6. Inne procesy w produkcji kaprolaktamu

Sattler i współpracownicy [14] zaproponowali koncepcję oraz ocenę ekonomiczną produkcji kaprolaktamu na drodze fotochemicznej. Stwierdzili, że synteza fotochemiczna jest bardziej selektywna w stosunku do klasycznej syntezy termochemicznej i charakteryzuje się mniejszą ilością etapów w produkcji kaprolaktamu (rysunek 22).



**Rys. 22.** Porównanie selektywności w syntezie oksymu cykloheksanonu na drodze termochemicznej i fotochemicznej [14].

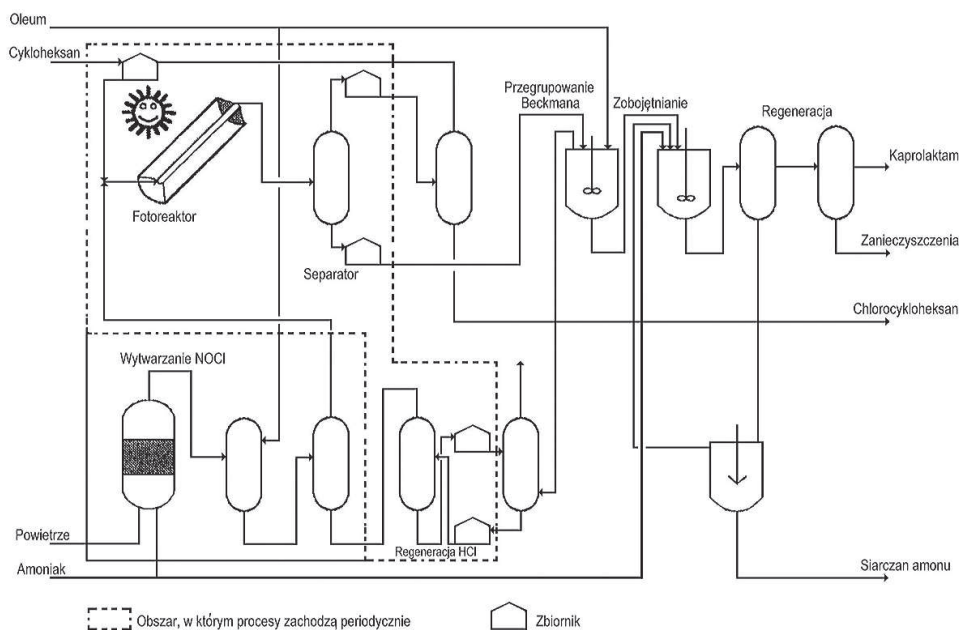
Reakcja fotochemiczna przebiega przy udziale promieniowania z zakresu 345-640 nm. Na rysunku 23 przedstawiono proponowany schemat instalacji do produkcji kaprolaktamu metodą fotochemiczną.

Na rysunku 24 przedstawiono ogólny schemat wytwarzania kaprolaktamu z wykorzystaniem różnych surowców [15].

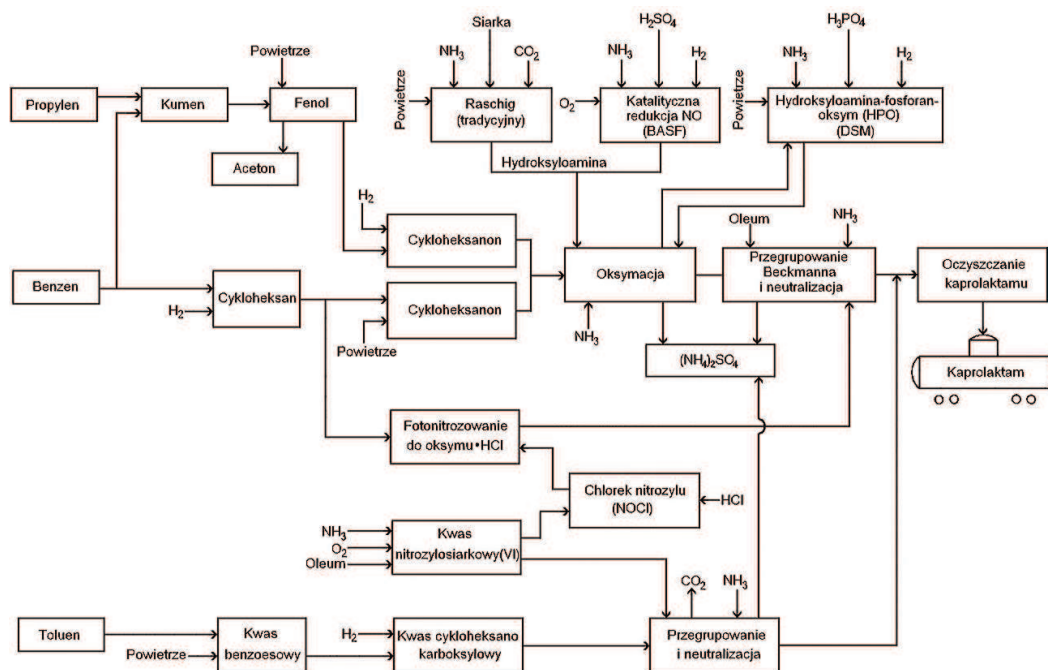
W Polsce kaprolaktam produkowany jest dwoma metodami:  
 metodą „fenolową”,  
 metodą „benzenową”.

Metody te różnią się między sobą technologią otrzymywania cykloheksanonu. W metodzie „fenolowej” fenol uwodornia się do cykloheksanolu a następnie, odwodniam do cykloheksa-

nonu surowego. W przypadku metody „benzenowej”, benzen poddaje się uwodornieniu do cykloheksanu, który następnie poddaje się utlenianiu do bezwodnej mieszaniny cykloheksanon-cykloheksanol. W obu przypadkach produkty reakcji poddaje się destylacji próżniowej, w celu wydzielenia cykloheksanonu.



Rys. 23. Diagram blokowy instalacji przemysłowej do produkcji kaprolaktamu z wykorzystaniem energii słonecznej [14].



Rys. 24. Zintegrowany schemat wytwarzania kaprolaktamu z różnych źródeł [15].

Do zalet polskiego procesu wytwarzania kaprolaktamu można zaliczyć:

- małe zużycie surowców, materiałów pomocniczych i czynników energetycznych,
- niezawodność i stabilność ruchowa oraz bezpieczeństwo pracy poszczególnych węzłów technologicznych,

- realizacji procesu, we wszystkich jego stadiach, w jednostkach o zdolności produkcyjnej do 80 tys. Mg/r. w układzie jednociągowym,
- ograniczenie do minimum zrzutu ścieków oraz emisji szkodliwych gazów odlotowych,
- możliwość zastosowania w procesie kwasu siarkowego o jakości uzyskiwanej w typowych jednostkach produkcyjnych,
- dodatkową produkcję kwasu azotowego technicznego w węźle produkcji siarczanu hydroksyloaminy oraz efektywne niszczenie gazów odlotowych w tym węźle,
- jakość kaprolaktamu odpowiada najwyższym światowym standardom jakościowym [16].

Kaprolaktam stosowany jest do produkcji tworzywa poliamidu-6 (PA6). Poliamidy są grupą związków wielkocząsteczkowych, w których występują powtarzające się wiązania peptydowe -CO-NH-. Stanowią one niezwykle ważną grupę polimerów włóknotwórczych.

Kaprolaktam wykorzystywany jest do produkcji przędzy tekstylnej i technicznej (stroje pływackie, ubrania sportowe, żyłki wędkarskie, rajstopy, guziki, dywany, wykładziny podłogowe, namioty, torby, plecaki, parasolki, tkaniny dekoracyjne) oraz żywice, które mają zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, elektrycznym i elektronicznym (różnego rodzaju plastikowe części samochodowe, zbiorniki na olej, skrzynki bezpiecznikowe, konektory do przewodów elektrycznych, pokrywy zaworów, nadkola i paski rozrządu, opony obudowy przełączników, wtyczek oprawek żarówek, obudowy silników elektrycznych). Kaprolaktam stosuje się także do formowania i pokrywania powierzchni (foliowanie, farby, lakiery), do produkcji osłonek do wyrobów spożywczych, opakowań spożywczych odpornych na wysokie temperatury, opakowań dla produktów medycznych, kamizelek kuloodpornych, sieci rybackich, sztucznych kości i ścięgien [17].

### 3. Literatura

- [1] G. Dahlhoff, J.P.M. Niederer, W.F. Hoelderich, *Catal. Rev.*, **43** (2001) 381.
- [2] H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, *Catal. Surveys from Asia*, **7** (2003) 261.
- [3] K. Stołecki, A. Gołębiowski, T. Borowiecki, *Przem. Chem.*, **83** (2004) 564.
- [4] E. Grzywa, J. Molenda *Technologia podstawowych syntez organicznych*, tom 2, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [5] S. Ciborowski, Z. Allina, I. Balcerzak, K. Balcerzak, A. Janitz, W. Kowalska, S. Szarlik, T. Vieweger, W. Wieleżyński, A. Zimowski, M. Zylbersztejn, *Przem. Chem.*, **68** (1989) 210.
- [6] H. Ichihashi, rozprawa doktorska, Waseda University, Japonia, 2003.
- [7] *Przem. Chem.*, **74** (1995) 157 (na podstawie *Europa Chemie* **27** (1994) 11).
- [8] *Przem. Chem.*, **74** (1995) 396 (na podstawie *Chem. in Britain*, **31** (1995) 94).
- [9] *Przem. Chem.*, **80** (2001) 311 (na podstawie *Chem. Eng. News*, **78**, nr 40, 2000, str. 32).
- [10] *Przem. Chem.*, **74** (1995) 318 (na podstawie *Europ. Chem. News*, **63**, nr 1653 (1995) 23).
- [11] H. Ichihashi, H. Sato, *Appl. Catal. A: Gen.*, **221** (2001) 359.
- [12] H. Ichihashi, M. Kitamura, *Catal. Today*, **73** (2002) 23.
- [13] M. Ishida, T. Suzuki, H. Ichihashi, A. Shiga, *Catal. Today*, **87** (2003) 187.
- [14] C. Sattler, F.-J. Muller, K.-J. Riffelman, J. Ortner, K.-H. Funken, *J. Phys. IV France*, **9** (1999) Pr3-723.
- [15] J.G. Speight, *Chemical and process design handbook*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [17] Praca zbiorowa, *Raport środowiskowy*, Zakłady Azotowe w Puławach S.A.
- [16] J. Wais, K. Izodarczyk, *Przem. Chem.*, **66** (1987) 338.