

19



Octrooiraad
Nederland

11

Publikatienummer: **9200817**

12

A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: **9200817**

22 Indieningsdatum: **07.05.92**

51

Int.Cl.⁵:
**C07D 315/00, C07C 45/41,
C07C 47/54, B01J 23/34,
B01J 37/03**

43

Ter inzage gelegd:
01.12.93 I.E. 93/23

71

Aanvrager(s):
DSM N.V. te Heerlen

72

Uitvinder(s):
Paul Christiaan van Geem te Schinnen

74

Gemachtigde:
**Drs. W.C.R. Hoogstraten c.s.
Octrooibureau DSM
Postbus 9
6160 MA Geleen**

54

Omzetting van cycloalkanon in lacton

57

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de oxydatie van een cycloalkanon met 6-12 koolstofatomen tot het overeenkomstige lacton in aanwezigheid van een benzaldehyde met behulp van een zuurstof bevattend gas, doordat benzoëzuur dat in de oxydatie ontstaat wordt gehydrogeneerd tot benzaldehyde en doordat aldus verkregen benzaldehyde weer wordt gebruikt bij de oxydatie van cycloalkanon. Een katalysator die zeer geschikt is voor het omzetten van een benzoëzuur in overeenkomstig benzaldehyde is verkrijgbaar door coprecipitatie van een mangaanzout, een zout waaruit een zure drager wordt gevormd bij een pH tussen 7 en 10 in aanwezigheid van een zinkzout en eventueel een koperzout, door na precipitatie te calcineren bij een temperatuur tussen 300 en 700°C en door vervolgens te reduceren met een waterstof bevattend gasmengsel.

NL A 9200817

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

OMZETTING VAN CYCLOALKANON IN LACTON

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de oxidatie van een cycloalkanon met 6-12 koolstof-
5 atomen tot het overeenkomstige lacton in aanwezigheid van een benzaldehyde met behulp van zuurstof bevattend gas.

Het is reeds bekend sinds midden zestiger jaren om een cycloalkanon zoals bijvoorbeeld cyclohexanon om te zetten in caprolacton middels een Baeyer-Villiger oxidatie
10 (b.v. uit NL-A-6501332). In deze Baeyer-Villiger oxidatie wordt een aldehyde zoals bijvoorbeeld benzaldehyde als hulpstof gebruikt. Het aldehyde reageert met zuurstof tot een perzuur dat op zijn beurt weer de gewenste oxidatie tot caprolacton tot stand brengt. De omzetting van cyclohexanon
15 middels de Baeyer-Villiger oxidatie tot caprolacton, dat op zijn beurt met ammoniak kan worden omgezet in caprolactam, heeft het grote voordeel dat er in de caprolactambereiding via caprolacton geen ammoniumsulfaat ontstaat. Er wordt echter wel benzoëzuur gevormd.

20 Volgens US-A-3025306 is het voordelig dat met een Baeyer-Villiger oxidatie twee nuttige produkten worden verkregen.

Het benzoëzuur kan als zodanig wel worden opgewerkt, het is echter zeer moeilijk om het product dermate zuiver te
25 krijgen dat het bijvoorbeeld als conserveringsmiddel verkocht kan worden. Dit zuiveren brengt ook zeer hoge kosten met zich mee.

Het doel van de uitvinding is nu om een economisch aantrekkelijke route naar lacton en lactam te verschaffen
30 waarbij geen ammoniumsulfaat als bijprodukt wordt gevormd en waarbij evenmin benzoëzuur als bijprodukt afgezet hoeft te worden.

Dit doel wordt nu bereikt doordat benzoëzuur dat in de oxidatiereactie ontstaat wordt gehydrogeneerd tot

9200817

benzaldehyde en doordat aldus verkregen benzaldehyde weer wordt gebruikt bij de oxidatie van cycloalkanon.

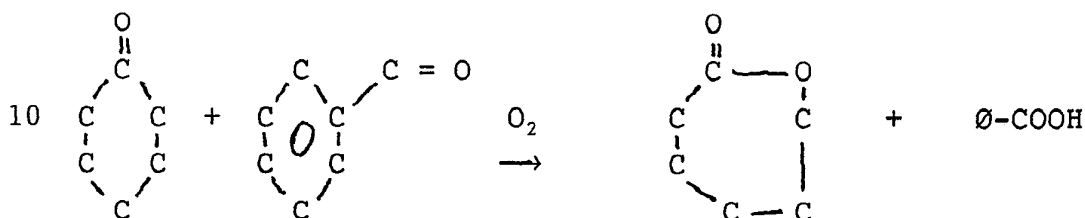
- 5 In NL-A-6501332 staat weliswaar beschreven dat het benzoëzuur dat ontstaan is na omzetting van cyclohexanon in caprolacton, kan worden omgezet in fenol, dat vervolgens weer wordt omgezet in cyclohexanon. Het nadeel is hier echter dat niet zulke hoge opbrengsten aan cyclohexanon
10 kunnen worden verkregen vergeleken met de opbrengsten aan benzaldehyde. Bovendien zijn er meerdere processtappen nodig. Het is belangrijk dat er voldoende benzaldehyde selectief wordt geproduceerd gezien het feit dat er een 1:1 verhouding nodig is ten opzichte van het cyclohexanon. De
15 werkwijze als beschreven in NL-A-6501332 kan dit niet bewerkstelligen. Voorts is het nadelig dat in een dergelijke werkwijze grote hoeveelheden benzaldehyde worden verbruikt. Ten opzichte van NL-A-6501332 heeft de werkwijze volgens de uitvinding dus het grote voordeel dat het benzaldehyde/
20 benzoëzuur in een kleine kringloop wordt gehouden, zodat een economische procesvoering mogelijk is.

- In de werkwijze volgens de uitvinding, kan als benzaldehyde ongesubstitueerd benzaldehyde worden toegepast, maar ook met halogeen of met alkylgroepen met 1-4
25 koolstofatomen mono- en di-gesubstitueerd benzalhyde. Voorbeelden van geschikte benzaldehydeverbindingen zijn o-Cl-benzaldehyde, m-Cl-benzaldehyde, p-Cl-benzaldehyde, 2,6-dimethylbenzalhyde en p-t.butyl-benzaldehyde. In de aanvraag zal met benzaldehyde tevens gesubstitueerd
30 benzaldehyde bedoeld worden.

- Als cycloalkanon met 6 tot 12 koolstofatomen wordt bij voorkeur een cycloalkanon toegepast met 6, 8 of 12 koolstofatomen. Geschikte cycloalkanonen zijn cyclohexanon, cyclooctanon en cyclododecanon. In het bijzonder zijn
35 cyclohexanon en cyclooctanon geschikt, waarmee ϵ -caprolacton en capryllacton kunnen worden bereid.

 Het lacton kan worden bereid door oxydatie van cycloalkanon in de vloeistoffase met behulp van moleculair zuurstof bevattend gas in aanwezigheid van een benzaldehyde

onder invloed van een katalysator, waarbij tevens een
overeenkomstig benzoëzuur wordt gevormd. Als voorbeeld wordt
5 de reactievergelijking van cyclohexanon tot ϵ -caprolacton
met behulp van ongesubstitueerd benzaldehyde gegeven.



15 Het moleculaire zuurstof bevattend gas, lucht
bijvoorbeeld, kan op eenvoudige wijze door het
reactiemengsel worden geleid. De reactie wordt bij een
temperatuur beneden de 100°C uitgevoerd, bij voorkeur tussen
20 en 50°C. De reactie vindt onder atmosferische druk
20 plaats, maar verhoogde drukken van 5, 10, 25, 50 atm zijn
ook mogelijk.

Als katalysatoren kunnen verbindingen van metalen
van groep VIII van het Periodiek Systeem worden gebruikt,
zie ook Chemical Letters 1991, pag. 641-644 van "the
25 Chemical Society of Japan".

Geschikte oplosmiddelen waarin de reactie plaats
kan vinden zijn koolwaterstoffen, gechlореerde koolwater-
stoffen, bijvoorbeeld chloorbenzeen, of esters, bijvoorbeeld
ethylacetaat.

30 Het reactieproduct van de oxydatie kan op de
gebruikelijke wijze worden opgewerkt, bijvoorbeeld door
destilatie of extractie.

Het ruwe benzoëzuur aldus verkregen wordt bij
voorkeur eerst gedestilleerd alvorens het naar een
35 hydrogeneringsreactor wordt gevoerd. Deze destillatie wordt
bijvoorbeeld met een partiële condensor bedreven.

De hydrogenering van benzoëzuur tot benzaldehyde
kan op op zich bekende wijze onder invloed van een
hydrogeneringskatalysator en een waterstof-bevattend

9200817

gasmengsel plaatsvinden.

De hydrogenering van het benzoëzuur vindt bij
5 voorkeur plaats in de gasfase bij een temperatuur tussen
250°C en 600°C. Meer in het bijzonder vindt de hydrogenering
plaats in aanwezigheid van een mangaan bevattende
katalysator op een zure drager zoals beschreven in
NL-A-8701063. Deze katalysator is bereid door coprecipitatie
10 van een mangaanzout en een zout waaruit een zure drager
wordt gevormd bij een pH tussen 7 en 10, door vervolgens te
calcineren bij een temperatuur tussen 300 en 700°C en door
in een laatste stap te reduceren met een waterstof bevattend
gasmengsel. Door een hydrogenering volgens NL-A-8701063
15 wordt bereikt dat met een zeer hoge opbrengst benzaldehyde
in de gasfase bereid kan worden.
De katalysator die wordt toegepast is een oxide van mangaan
op een zure drager in oxide vorm.

Als zout waaruit een zure drager wordt gevormd, kan
20 een zout worden toegepast waaruit bij coprecipitatie
bijvoorbeeld oxiden van aluminium, zirkoon, titaan, cerium,
hafnium en/of niobium ontstaan. Bij voorkeur wordt een
nitraat van een dergelijk element toegepast. Een geschikte
coprecipitator is bijvoorbeeld NH_4OH of K_2CO_3 .

25 De katalysatoren bevatten in het algemeen 5-50
gew.% mangaan, berekend als metaal. Bij voorkeur bevat de
katalysator 10-35 gew.% mangaan.

De hydrogenering vindt in dit geval bij voorkeur
plaats bij een temperatuur van 400-500°C.

30 Uit energiebesparend en daardoor ook kosten-
besparend oogpunt is het wenselijk om de hydrogenering bij
lagere temperaturen uit te voeren.

Om dit te bereiken blijkt zink geschikt als
promotor. De aanwezigheid van koper versterkt bovendien nog
35 eens de effecten van zink. De selectiviteit en de activiteit
ten opzichte van het benzaldehyde nemen toe bij lagere
reactietemperaturen, dit is belangrijk in verband met
voorkomen van ongewenste vorming van nevenproducten zoals
tolueen, benzeen en benzylalcohol. Indien zink en/of koper

als promotoren worden toegepast wordt de hydrogenerings-
reactie bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur tussen
5 300 en 400°C.

De werkwijze voor het bereiden van de katalysator
met zink en eventueel koper wijkt niet wezenlijk af van de
werkwijze zonder deze promotoren. De oplosbare zouten worden
toegevoegd aan een oplossing van mangaanzout, waarna
10 metaalhydroxiden worden gecoprecipiteerd.

Geschikte zinkverbindingen zijn met name oplosbare
zinkzouten zoals bijvoorbeeld zinknitraat, zinksulfaat,
zinkchloride, zinkacetaat.

Geschikte koperverbindingen zijn met name oplosbare
15 koperzouten zoals bijvoorbeeld kopernitraat, kopersulfaat,
koperchloride.

Dergelijke met promotoren gemodificeerde
mangaanoxide katalysatoren zijn geschikt om allerlei
benzaldehyden te bereiden door hydrogenering van een
20 benzoëzuur. Benzoëzuur kan bijvoorbeeld in de aromatische
ring op een of meer plaatsen gesubstitueerd zijn met een
alkylgroep met 1-6 C-atomen, een alkoxygroep met 1-6
C-atomen, een hydroxygroep en een halogeenatoom. Andere
substituenten zijn ook nog mogelijk. De substituenten kunnen
25 zowel op de ortho-, meta- als paraplaats zitten.

Na de hydrogenering wordt het gasmengsel gekoeld en
overmaat waterstof gerecirculeerd. Het bij de hydrogenering
gevormde water en benzeen wordt in een azeotropische
droogkolom verwijderd, waarna een destillatie van
30 benzaldehyde volgt.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van de
volgende niet beperkende voorbeelden.

Voorbeelden

35

Bereiding van de katalysator

Katalysatoren werden bereid door $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ op te lossen
in water tot een 1 M oplossing (op nitraat berekend).

9200817

Hierna werd een precipitaat gevormd door een 1 M oplossing van K_2CO_3 of NH_4OH toe te voegen aan de oplossing onder de
5 in tabel 1 aangegeven omstandigheden.

Na filtratie en droging werd de katalysator verkleind en afgezeefd tot brokjes van 1-3 mm. Daarna werd de katalysator gecalcineerd bij $200^\circ C$ gedurende 2 uur, gevolgd door een calcinering bij $500^\circ C$ gedurende 3 uur.

10

Deze katalysatoren hebben een samenstelling zoals weergegeven in tabel 1, de resultaten van een metaalelement-analyse zijn gegeven in tabel 2.

15 TABEL 1

	No. katalysatorbereiding			samenstelling	
	oplossing		base		
	pH	temp.			
20					
	1	7,0	45	K_2CO_3	$MnO_2/0,1 CuO 1,1 ZnO.ZnAl_2O_4$
	2	7,0	45	K_2CO_3	$MnO_2/ZnAl_2O_4$
	3	7,0	45	K_2CO_3	$MnO_2/ZnO ZnAl_2O_4$
	4	5,0	80	K_2CO_3	$MnO_2/ZnO ZnAl_2O_4$
25	5	7,0	45	NH_4OH	$MnO_2/ZnO ZnAl_2O_4$
	6	7,0	45	NH_4OH	MnO_2/Al_2O_4

30 TABEL 2

	Kat.				
	No.				
		Mn	Zn	Al	Cu
	1	10,6	27,0	22,5	1,2
35	2	11,2	26,6	23,1	-
	3	11,2	36,0	15,8	-
	4	3,5	42,5	19,0	-
	5	13,0	31,0	19,8	-
	6	10,1	-	36,1	-
40					

9200817

Voorbeelden I-XI

Het benzoëzuur werd in een saturator gebracht die
 5 op een temperatuur van 150°C werd gehouden. Aan de
 benzoëzuur bevattende saturator werd waterstof en stikstof
 gedoseerd.

De reactor met een diameter van 8 mm werd voorzien van 5 ml
 katalysator met een deeltjesgrootte tussen 0,5 en 0,8 mm. De
 10 reactor werd op een temperatuur tussen 300 en 450°C verwarmd
 met behulp van een buisoven. De waterstofdosering bedroeg 35
 ml/hr en de stikstofdosering 4,75 ml/hr. De feitelijke
 contacttijd van het reactiemengsel bedroeg 0,2 sec bij
 350°C. Na de reactor werd de productstroom (waar na de
 15 reactie 6,9 g/h DMF aan was toegevoegd) opgevangen in twee
 koelers van 15 resp. -3°C gedurende 30 min. Vervolgens
 werden de bestanddelen geanalyseerd.

In tabel 3 staan de temperatuur waarbij de reactie
 werd uitgevoerd en de resultaten verkregen met katalysatoren
 20 1-6 vermeld.

TABEL 3

	Vb.	Kat	Temp. (°C)	selectiviteit	conversie
				benzaldehyde	benzoëzuur
25					
30	I	1	330	88,3	98,9
	II	2	350	95,2	85,7
	III	2	380	78,2	100
	IV	3	350	91,0	48,4
	V	3	380	83,8	100
	VI	4	350	95,0	53,2
	VII	4	380	74,3	100
35	VIII	5	350	96,4	70,0
	IX	5	380	79,7	100
	X	6	414	84	89
	XI	6	435	81	100

9200817

Voorbeeld XII

In een reactievat, voorzien van een toevoer-
5 inrichting, terugvloeikoeler, roerder, thermometer en
gasverdeelinrichting, worden 166,5 g (1,70 mol) cyclohexanon
en 1,5 mg cobaltnaftenaat op een temperatuur van 40°C
gebracht. Vervolgens werd onder roeren een mengsel van 114,5
g (1,17 mol) cyclohexanon, 304 g (2,87 mol) benzaldehyde en
10 4,5 mg cobaltnaftenaat langzaam, gedurende 4 uren
toegevoegd, terwijl zuurstof werd doorgeleid (200 l/h). De
temperatuur werd op 40-45°C gehouden. Daarna werd nog 30 min
geroerd en zuurstof doorgeleid.

Vervolgens werd het reactiemengsel gefiltreerd (191
15 g benzoëzuur) en werd het filtraat, na toevoeging van 1,2 l
water, waarin 200 g natriumcarbonaat was opgelost, met ether
geëxtraheerd. Het etherextract werd gedestilleerd, waarbij
0,96 mol cyclohexanon, 0,30 mol benzaldehyde en 1,55
ε-caprolacton werden afgescheiden, terwijl 0,11 mol polymeer
20 lacton als residu achter blijft.

Uit de waterige fase werd door toevoegen van
zwavelzuur benzoëzuur neergeslagen, dat door filtratie werd
afgescheiden (107 g), zodat in totaal 298 g (2,44 mol)
benzoëzuur werd verkregen. Uit het filtraat werd door
25 extractie met butanol 10,1 g adipinezuur afgescheiden.

Op deze wijze zijn 1,91 mol (66,5%) cyclohexanon en
2,57 mol (89,5%) benzaldehyde omgezet. Het totale rendement
van lacton en polymeer lacton is 87% en het rendement van
benzoëzuur is 95%.

30 De verkregen hoeveelheid van 298 g benzoëzuur werd
samen met 50 g industrieel benzoëzuur op een wijze zoals in
voorbeeld I beschreven omgezet naar benzaldehyde. Na
zuivering was 300 g benzaldehyde beschikbaar, welke werd
gebruikt voor een volgende oxidatie van cyclohexanon naar
35 caprolacton.

C O N C L U S I E S

- 5
1. Werkwijze voor de oxidatie van een cycloalkanon met 6-12 koolstofatomen tot het overeenkomstige lacton in aanwezigheid van een benzaldehyde met behulp van een zuurstof bevattend gas, met het kenmerk, dat benzoëzuur
10 dat in de oxidatie ontstaat wordt gehydrogeneerd tot benzaldehyde en doordat aldus verkregen benzaldehyde weer wordt gebruikt bij de oxidatie van cycloalkanon.
 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de
15 hydrogenering van benzoëzuur tot benzaldehyde plaatsvindt in de gasfase in aanwezigheid van een mangaan bevattende katalysator op een zure drager, verkrijgbaar door coprecipitatie van een mangaanzout en een zout waaruit een zure drager wordt gevormd bij een pH tussen 7 en 10, door vervolgens te calcineren bij een
20 temperatuur tussen 300 en 700°C en door in een laatste stap te reduceren met een waterstof bevattend gasmengsel.
 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat zink en eventueel koper als promotor aanwezig is in de
25 katalysator.
 4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, met het kenmerk, dat cyclohexanon of cyclooctanon als cycloalkanon toegepast wordt.
 5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het
30 kenmerk, dat als benzaldehyde, ongesubstitueerd benzalhyde of met halogeen of alkyl met 1-4 koolstofatomen, mono- of di-gesubstitueerd benzaldehyde wordt toegepast.
 6. Katalysator geschikt voor het omzetten van een
35 benzoëzuur in overeenkomstig benzaldehyde verkrijgbaar door coprecipitatie van een mangaanzout, een zout waaruit een zure drager wordt gevormd bij een pH tussen 7 en 10 in aanwezigheid van een zinkzout en eventueel een koperzout, door na precipitatie te calcineren bij

9200817

een temperatuur tussen 300 en 700°C en door vervolgens te reduceren met een waterstof bevattend gasmengsel.

- 5 7. Werkwijze voor het hydrogeneren van benzoëzuur tot benzaldehyde door ongesubstitueerd benzoëzuur of een benzoëzuur die in de aromatische ring op een of meer plaatsen gesubstitueerd is met een alkylgroep met 1-6 C-atomen, een alkoxygroep met 1-6 C-atomen, een
10 hydroxygroep of een halogeenatoom in de gasfase te hydrogeneren met behulp van een katalysator volgens conclusie 6.
8. Toepassing van een katalysator volgens conclusie 6 voor de hydrogenering van benzoëzuur, of derivaten daarvan.
- 15 9. Werkwijze, katalysator en toepassing zoals in hoofdzaak is beschreven in de beschrijving en de voorbeelden.