



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005576A3

NUMERO DE DEPOT : 09200144

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 09 Novembre 1993

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Février 1992 à 14H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : MITSUBISHI KASEI CORPORATION
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, TOKYO(JAPON)

représenté(e)(s) par : VOSSWINKEL Philippe, BUREAU GEVERS S.A., Rue de Livourne 7 -
B 1050 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE OXIME.

INVENTEUR(S) : Yu Kanda, 5-5-27, Orio, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka-ken (JP); Haruo Habu, 1-2-72-203, Aoyama, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka-ken (JP); Takeshi Matsuoka, 2-14-3, Asakawagakuendai, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka-ken (JP); Tsutomu Yonemori, 1403-43, Oaza-Korosue, Mizumaki-machi, Onga-gun, Fukuoka-ken (JP)

PRIORITE(S) 13.02.91 JP JPA 3020130

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 09 Novembre 1993
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

"Procédé de préparation d'une oxime"

La présente invention est relative à un procédé de préparation d'une oxime. Elle se rapporte plus particulièrement à un nouveau procédé de production d'une oxime, grâce auquel on peut obtenir une oxime au départ d'une cétone ou d'un aldéhyde correspondant et d'une hydroxylamine, sans créer de sous-produit d'un sel inorganique, tel que le sulfate d'ammonium.

A titre d'exemple, une oxime de cyclohexanone est intéressante industriellement à titre d'intermédiaire dans la production de caprolactame utilisable comme matière de départ pour les nylons. Elle est habituellement préparée en faisant réagir de la cyclohexanone synthétisée par divers procédés, avec de l'hydroxylamine.

Toutefois, dans un tel procédé, il est nécessaire d'utiliser l'hydroxylamine sous la forme d'un sel inorganique, tel qu'un sulfate ou un chlorhydrate, pour la stabilité de l'hydroxylamine, et il est nécessaire de neutraliser un tel sel avec un alcali, tel que de l'ammoniac dans le système de réaction. En conséquence, une quantité importante d'un sel inorganique, tel que du sulfate d'ammonium, est produite inévitablement à titre de sous-produit, en même temps que l'oxime de cyclohexanone désirée. Par conséquent, on a considéré comme désirable le développement d'un procédé de production d'une oxime de cyclohexanone sans production d'un sel inorganique, tel que du sulfate d'ammonium, à titre de sous-produit. On a présenté certaines propositions, mais aucune d'elles n'a été totalement satisfaisante.

Etant donné ces circonstances, les inventeurs ont mené des recherches poussées dans le but de maîtriser la formation de sulfate d'ammonium dans la réaction de formation d'une oxime au départ d'un sel d'hydroxylamine et d'une cétone ou d'un aldéhyde, et à la suite de leurs recherches, ils ont trouvé qu'en séparant une solution aqueuse de sel d'hydroxylamine et une cétone ou un aldéhyde

par une membrane échangeuse de cations, l'hydroxylamine se diffuse et se transfère par échange d'ions sous forme d'ions ammonium vers la phase de cétone ou d'aldéhyde, à la suite de quoi une oxime est formée dans la phase de cétone ou d'aldéhyde. La présente invention a été réalisée sur la base de cette découverte.

De ce fait, la présente invention prévoit un procédé de préparation d'une oxime, qui comprend la séparation ou le cloisonnement d'une phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine et d'une phase de cétone ou d'aldéhyde par une membrane échangeuse de cations et la possibilité ensuite pour l'hydroxylamine se trouvant dans la solution aqueuse de sel d'hydroxylamine de se diffuser et de se transférer à travers la membrane vers la phase de cétone ou d'aldéhyde et de former une oxime dans cette phase de cétone ou d'aldéhyde.

La Figure 1 est une vue schématique illustrant le procédé de production d'une oxime suivant la présente invention. Sur cette figure, le numéro de référence 1 désigne un réacteur, le numéro 1a désigne un côté à phase aqueuse du réacteur, le numéro 1b désigne un côté à phase huileuse du réacteur, le numéro 2 désigne une membrane échangeuse d'ions, les numéros 3, 4, 5, 7, 9 et 10 désignent des conduits, le numéro 6 désigne un système de synthèse de sel d'hydroxylamine et le numéro 8 désigne un système de séparation d'oxime.

L'invention sera décrite ci-après de façon plus détaillée.

Le sel d'hydroxylamine à utiliser dans la présente invention peut être un sulfate, un chlorhydrate, un phosphate ou un formiate. Habituellement, on utilise couramment un sulfate. La concentration du sel d'hydroxylamine dans la solution aqueuse est habituellement de 5 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 % en poids. Si la concentration est inférieure à cette gamme, on ne peut pas s'attendre à une réaction efficace. Par contre, si la concentration est plus élevée que cette gamme, l'hydroxylamine aura tendance à précipiter, ce qui est indésirable.

D'autre part, la cétone à utiliser dans la présente invention peut être un composé aliphatique, alicyclique ou aromatique, tel que de la cyclohexanone, de la cyclododécanone, de l'acétone, de la diméthylacétone, de l'acétophénone ou de la benzophénone. L'aldéhyde peut

être, par exemple, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le butylaldéhyde, l'aldéhyde caproïque, le benzaldéhyde et l'anisaldéhyde. Du point de vue industriel, parmi ces cétones et ces aldéhydes, on préfère particulièrement la cyclohexanone qui peut être une matière de départ pour le caprolactame. La quantité de la phase de cétone ou d'aldéhyde est habituellement de 0,1 à 10 fois en volume, de préférence de 0,5 à 5 fois en volume, la quantité de la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine, bien qu'une telle quantité de la phase de cétone ou d'aldéhyde varie suivant le système de réaction.

La membrane échangeuse de cations à utiliser suivant la présente invention est une membrane comportant des groupes d'échange de cations introduits dans une membrane de résine synthétique à titre de matière de base et elle est connue sous le nom de membrane d'échange d'ions. Comme groupes d'échange de cations, on utilise couramment des groupes d'échange d'ions du type à acide fort, en particulier des groupes à acide sulfonique. Dans le cas de la présente invention, on les utilise sous la forme d'acide libre. La capacité d'échange d'ions de la membrane échangeuse de cations n'est pas particulièrement limitée mais elle se situe habituellement dans un intervalle de 0,1 à 10 méq/g de résine sèche, de préférence dans une gamme de 0,5 à 3 méq/g de résine sèche. La résine de base constituant la membrane échangeuse de cations peut habituellement être constituée par un copolymère d'acrylonitrile et de chlorure de vinyle, un copolymère de styrène et de divinylbenzène, ou un polymère de tétrafluorure d'éthylène modifié. En outre, l'épaisseur de la membrane échangeuse de cations est habituellement de 0,05 à 3 mm, de préférence de 0,2 à 2 mm. A titre de membrane échangeuse de cations de ce genre, on peut utiliser telle quelle une membrane disponible sur le marché.

La température de réaction est habituellement de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 80°C. La durée de réaction est convenablement choisie habituellement dans un large intervalle de 0,5 heure à plusieurs centaines d'heures suivant l'aire et la capacité d'échange d'ions de la membrane échangeuse de cations. En outre, la pression de réaction peut être la pression atmosphérique. Toutefois, si nécessaire,

la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine peut être maintenue sous un système à pression.

Pour la réaction suivant la présente invention, la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine et la phase de cétone ou d'aldéhyde sont séparées ou cloisonnées par une membrane échangeuse de cations, de sorte que l'hydroxylamine se diffuse et se transfère sélectivement depuis la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine vers la phase de cétone ou d'aldéhyde à travers la membrane échangeuse de cations, sous forme d'ions ammonium, et qu'elle réagit, dans la phase de cétone ou d'aldéhyde, pour former l'oxime correspondante, tandis qu'un acide est libéré dans la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine.

A titre de système de réaction de base, on utilise un réacteur qui comporte deux compartiments cloisonnés par la membrane échangeuse d'ions, et une solution aqueuse de sel d'hydroxylamine est chargée dans un compartiment, tandis qu'une cétone ou un aldéhyde liquide est chargé dans l'autre compartiment, les phases respectives étant mises en circulation et retirées dans un système discontinu ou dans un système continu. Il est à part cela possible d'utiliser un système de fonctionnement de circulation englobant un réacteur comportant plusieurs compartiments séparés par des membranes échangeuses d'ions renforcées par des matières de support en forme de mailles.

A la fin de la réaction, l'oxime peut être facilement séparée et récupérée à partir du mélange contenant cette oxime du côté de la phase de cétone ou d'aldéhyde, et ce par distillation, cristallisation ou extraction. En outre, la cétone ou l'aldéhyde peut être, après la séparation, recyclé au système de réaction. Dans le cas où une petite quantité d'un acide a pénétré dans la phase de cétone ou d'aldéhyde, l'acide peut être traité par neutralisation par exemple, avant la récupération de l'oxime.

D'autre part, l'acide libéré dans la phase aqueuse de solution de sel d'hydroxylamine est de préférence récupéré et réutilisé sans neutralisation. Cela signifie que, sans isoler l'acide, la solution aqueuse de sel d'hydroxylamine, comportant la concentration accrue

de l'acide libre, tel que de l'acide sulfurique, est récupérée, et la solution récupérée peut être utilisée à titre de solvant, telle quelle ou avec une addition supplémentaire d'acide sulfurique concentré, si nécessaire, pour la réaction de monoxyde d'azote avec l'hydrogène en vue de produire un sel d'hydroxylamine à titre de matière de départ.

Pour mettre en oeuvre le procédé de préparation de l'oxime de la présente invention à une échelle industrielle, on peut employer, par exemple, un procédé tel qu'illustré par le dessin.

Si on se réfère au dessin, le réacteur 1 est subdivisé en deux compartiments par une membrane échangeuse d'ions 2. Au compartiment 1a, on alimente une solution aqueuse de sel d'hydroxylamine par un conduit 3, tandis qu'à l'autre compartiment 1b, on alimente une cétone ou un aldéhyde par un conduit 4. Du côté de la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine (côté de la phase aqueuse) 1a, il se forme un acide libre, et une partie de la solution aqueuse contenant l'acide libre et un sel d'hydroxylamine n'ayant pas réagi est renvoyée par un conduit 5 vers un système de synthèse de sel d'hydroxylamine 6. Pour la synthèse d'un sel d'hydroxylamine, on peut mentionner un procédé dans lequel du monoxyde d'azote est réduit catalytiquement avec de l'hydrogène dans une solution aqueuse diluée d'un acide minéral, tel que de l'acide sulfurique, en présence d'un catalyseur à support de platine dans un état en suspension. Cette réaction est menée habituellement à une température de 40 à 80°C à la pression atmosphérique ou sous une pression élevée. Le sel d'hydroxylamine produit dans ce système de synthèse peut être alimenté par un conduit 3 vers le côté à phase aqueuse 1a du réacteur.

D'autre part, du côté de la phase de cétone ou d'aldéhyde (côté à phase huileuse) 1b, il se forme une oxime, et une partie d'un mélange comprenant l'oxime et une cétone ou un aldéhyde n'ayant pas réagi est enlevée par un conduit 7, puis l'oxime est séparée dans un système de séparation 8 et récupérée par un conduit 9. A titre de dispositif de séparation particulier pour le système de séparation 8, on peut mentionner un système de distillation sous pression réduite. En outre, pour séparer une très petite quantité d'un acide qui peut

peut avoir pénétré dans la phase huileuse, il est préférable de neutraliser le mélange avec une petite quantité d'un alcali avant de réaliser la distillation (non illustrée). Après la séparation de l'oxime, la cétone ou l'aldéhyde restant est recyclé par un conduit 4 vers le côté à phase huileuse 1b du réacteur. A ce stade, la cétone ou l'aldéhyde correspondant à l'oxime formée et récupérée peut être alimenté à l'état frais par un conduit 10.

La présente invention sera décrite de façon plus détaillée ci-après grâce aux Exemples présentés. Toutefois, il doit être étendu que l'invention n'est nullement limitée à ces Exemples particuliers.

Exemple 1

Un récipient en verre de 200 ml a été subdivisé, le long de son centre, par une membrane échangeuse d'ions du type à acide sulfonique (type H^+ , polymère du type copolymère d'acrylonitrile et de chlorure de vinyle, aire de la membrane : 33 cm², épaisseur de la membrane : 0,6 mm, capacité d'échange d'ions : 2,7 méq/g de résine sèche). D'un côté, on a chargé 85 ml d'une solution aqueuse de sulfate d'hydroxylamine 5,0N et, de l'autre côté, on a chargé 70,4 g de cyclohexanone, puis on a laissé les phases respectives au repos pendant 5 heures sous agitation à 15°C. Ensuite, les solutions des phases respectives ont été analysées par chromatographie gazeuse, et on a alors constaté, comme présenté par la Tableau qu'il y avait formation de 0,018 mole d'oxime de cyclohexanone dans la phase de cyclohexanone (phase huileuse) (le rendement de l'oxime formée par rapport à l'équivalent d'hydroxylamine chargé était de 4,2 %). On n'a pas observé de formation d'autres sous-produits quelconques. Par contre, dans la phase aqueuse de solution de sulfate d'hydroxylamine (phase aqueuse), on a trouvé de l'acide sulfurique libre en une quantité pratiquement équivalente à l'oxime formée.

Exemples 2 à 4

L'opération a été menée de la même manière que dans le cas de l'Exemple 1, sauf que la température de réaction ou l'épaisseur de la membrane échangeuse d'ions a été modifiée comme mentionné par le Tableau Les résultats sont présentés par ce Tableau I.

Outre l'oxime de cyclohexanone, on n'a pas observé de formation de sous-produits quelconques.

Exemple N°	Température de réaction (°C)	Epaisseur de membrane (mm)	Phase aqueuse		Phase huileuse	
			Quantité d'acide sulfurique récupéré (équivalent)	Quantité d'in- clusion d' oxime (mole)	Quantité d' oxime for- mée (mole)	Quantité d'inclusion d'acide sulfurique (équivalent)
1	25	0.6	0.020	7×10^{-4}	0.018	0.002
2	50	0.6	0.026	1×10^{-3}	0.025	0.004
3	75	0.6	0.044	5×10^{-3}	0.041	0.006
4	25	1.2	0.007	1×10^{-4}	0.008	0.001

Suivant la présente invention, simplement en séparant la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine et la phase de cétone ou d'aldéhyde par une membrane échangeuse de cations et en maintenant les phases liquides, on obtient l'oxime désirée dans la phase de cétone ou d'aldéhyde. La raison de ce qui précède est que, à partir de la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine, des ions d'hydroxyl ammonium sont amenés à traverser sélectivement la membrane par un échange d'ions et à se diffuser vers la phase de cétone ou d'aldéhyde. Il était totalement inattendu et surprenant qu'un tel phénomène puisse être provoqué par une membrane échangeuse de cations. Il en résulte que, suivant la présente invention, l'acide formé (ou libéré) par la réaction restera dans la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine, et que cet acide peut être récupéré et réutilisé sans être neutralisé. De ce fait, suivant la présente invention, il est possible d'éliminer totalement la formation d'un sel sous-produit. D'autre part, l'oxime formée n'est pas sous la forme d'un sel d'acide mais à l'état libre et, de ce fait, elle peut être séparée et récupérée sans neutralisation qui provoquerait la formation d'un sel sous-produit.

REVENDEICATIONS

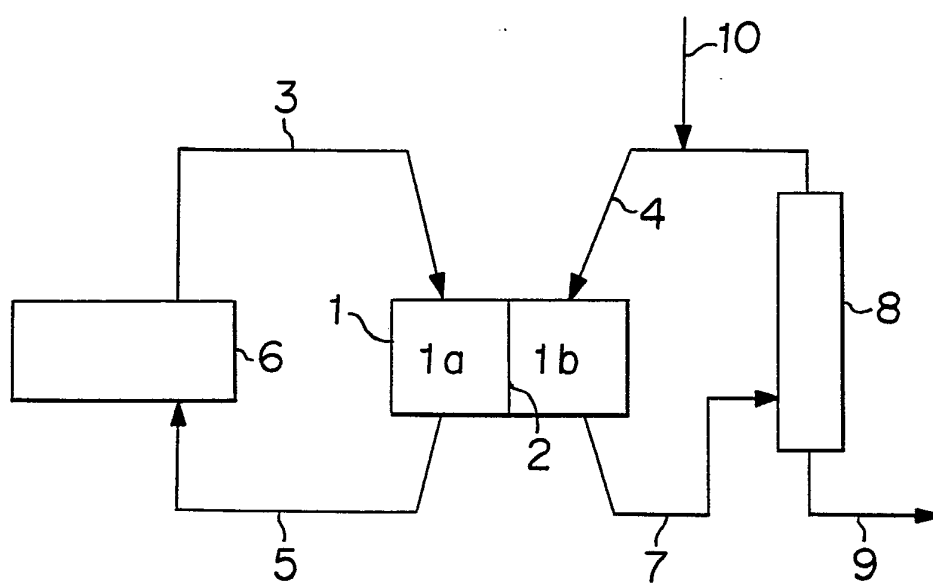
1. Procédé de préparation d'une oxime, caractérisé en ce qu'il comprend la séparation ou le cloisonnement d'une phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine et d'une phase de cétone ou d'aldéhyde par une membrane échangeuse de cations, et la possibilité pour l'hydroxylamine se trouvant dans la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine de se diffuser et de se transférer à travers la membrane vers la phase de cétone ou d'aldéhyde et de former une oxime dans cette phase de cétone ou d'aldéhyde.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la phase de cétone ou d'aldéhyde, contenant l'oxime formée, est retirée du côté de la phase de cétone ou d'aldéhyde (1b) du réacteur, et, après séparation et récupération de l'oxime, la solution résiduaire est recyclée au côté à phase de cétone ou d'aldéhyde (1b) du réacteur.
3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse de sel d'hydroxylamine est retirée depuis le côté à phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine (1a) du réacteur et alimentée au système de synthèse de sel d'hydroxylamine, et une solution de réaction provenant du système de synthèse est recyclée au côté de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine (1a) du réacteur.
4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration du sel d'hydroxylamine dans la solution aqueuse est de 5 à 60 % en poids.
5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le volume de la phase de cétone ou d'aldéhyde est de 0,1 à 10 fois le volume de la phase de solution aqueuse de sel d'hydroxylamine.
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les groupes d'échange d'ions de la membrane échangeuse de cations sont des groupes d'acide sulfonique.
7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la membrane échangeuse de cations a une épaisseur de 0,05 à 3 mm.
8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température de réaction est de 10 à 100°C.

- 10 -

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la cétone est de la cyclohexanone.

10. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le sel d'hydroxylamine est un sulfate.

- 11 -





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9200144
BO 3368

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 338 965 (H. BELDEN) * revendications *	1-10	C07C249/08
A	GB-A-1 138 750 (STAMICARBON N.V.) * revendications *	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 126 (C-699)1990 & JP-A-20 00 754 (SUMITOMO CHEM. CO. LTD.) * abrégé *	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 176 (C-707)1990 & JP-A-20 25 457 (MITSUBISHI KASEI CORP.) * abrégé *	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 421 (C-541)1988 & JP-A-63 154 653 (MITSUBISHI CHEM. IND. LTD.) * abrégé *	1-10	
A	D. KLAMANN , H. HAGEMANN 'METHODEN DER ORGANISCHEN CHEMIE (HOUBEN-WEYL)' 1990 , GEORG THIEME VERLAG , STUTTGART * page 307 - page 310 *	1-10	C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 MAI 1993		SANCHEZ Y GARCIA J.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200144
BO 3368

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10/05/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-3338965		Aucun	

GB-A-1138750		BE-A- 688260	14-04-67
		CH-A- 481888	30-11-69
		DE-B- 1272288	
		FR-A- 1496435	
		NL-A- 6513426	17-04-67
