



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1998/07/02
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1999/01/14
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2007/09/18
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1999/12/30
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1998/001415
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1999/001424
(30) Priorité/Priority: 1997/07/02 (FR97.08357)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07C 249/06* (2006.01),
C07C 251/44 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
OLLIVIER, JEAN, FR;
DRUTEL, DAMIEN, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ATOFINA, FR
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : PHOTONITROSATION DE CYCLODODECANE DANS LE CHLOROFORME EN MILIEU QUASI ANHYDRE
(54) Title: PHOTONITROSATION OF CYCLODODECANE IN CHLOROFORM IN QUASI-ANHYDROUS MEDIUM

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un procédé de préparation d'oxime de la cyclododécane qui consiste à faire réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans le chloroforme, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène en milieu quasi-anhydre, c'est-à-dire dans des conditions telles que la teneur en eau dans le milieu réactionnel n'excède pas 1000 ppm.

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07C 249/06, 251/44	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/01424 (43) Date de publication internationale: 14 janvier 1999 (14.01.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01415 (22) Date de dépôt international: 2 juillet 1998 (02.07.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/08357 2 juillet 1997 (02.07.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): OLLIVIER, Jean [FR/FR]; Croix de Busy, F-64260 Arudy (FR). DRUTEL, Damien [FR/FR]; 3, place de la Libération, F-64000 Pau (FR). (74) Mandataire: CHOSSON, Patricia; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris-La Défense Cedex (FR).		(81) Etats désignés: CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PHOTONITROSATION OF CYCLODODECANE IN CHLOROFORM IN QUASI-ANHYDROUS MEDIUM (54) Titre: PHOTONITROSATION DE CYCLODODECANE DANS LE CHLOROFORME EN MILIEU QUASI-ANHYDRE		
(57) Abstract		
<p>The invention concerns a method for preparing cyclododecanone oxime which consists in the photochemical reaction of cyclododecanone solubilised in chloroform, a nitrosation agent and hydrogen chloride in a quasi-anhydrous medium, i.e. in conditions such that the reaction medium water content does not exceed 1000 ppm.</p>		
(57) Abrégé		
<p>L'invention concerne un procédé de préparation d'oxime de la cyclododécane qui consiste à faire réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans le chloroforme, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène en milieu quasi-anhydre, c'est-à-dire dans des conditions telles que la teneur en eau dans le milieu réactionnel n'excède pas 1000 ppm.</p>		

PHOTONITROSATION DE CYCLODODÉCANE DANS LE CHLOROFORME
EN MILIEU QUASI ANHYDRE

La présente invention a trait au domaine des polymères du type polyamide 12 obtenus par polymérisation du lauryllactame. Elle concerne plus particulièrement un procédé de préparation de l'oxime de la cyclododécanone (intermédiaire réactionnel du lauryllactame) qui consiste à effectuer la photonitrosation du cyclododécanone dans le chloroforme en milieu quasi-anhydre.

La production d'oximes cycloaliphatiques par la voie photochimique est connue depuis de nombreuses années. De manière classique, on fait réagir photochimiquement un cycloalcane avec un agent nitrosant, en particulier le chlorure de nitrosyle, en présence d'un excès de chlorure d'hydrogène, à des températures variant de -30°C à $+40^{\circ}\text{C}$. L'oxime ainsi formée, sous forme de chlorhydrate, est extraite du milieu réactionnel par exemple au moyen d'un acide minéral fort. Cette oxime est ensuite soumise à une étape de transposition par réaction de Beckmann pour former le lactame correspondant.

La production de lauryllactame dans un procédé industriel fonctionnant en continu est sous la dépendance de plusieurs facteurs limitants.

Au niveau de l'étape de photonitrosation, les paramètres importants directement liés à la réaction photochimique sont

- la nature du milieu dans lequel le cyclododécanone est nécessairement solubilisé puisqu'à la température normale de réaction ce dernier est solide (voir par exemple la demande allemande publiée sous le No. 1 240 074 et la demande britannique publiée sous le No. 1 095 916),

- la nature du solvant à introduire dans le milieu de réaction pour augmenter la solubilité de l'oxime et prévenir ainsi son dépôt sur la paroi des lampes d'irradiation (voir par exemple les demandes françaises publiées sous les Nos. 1 335 823 et 1 553 268 et la demande britannique publiée sous le No. 1 136 747), et

- l'influence des solvants précités sur l'homogénéité et la transparence du milieu réactionnel qui agissent directement sur l'efficacité des photons lumineux.

Dans l'état de la technique précité, on ne trouve aucune référence à l'influence de la teneur en eau dans le milieu réactionnel.

La demanderesse a maintenant trouvé que la limitation de la teneur en eau dans l'étape industrielle de photonitrosation permet d'augmenter notablement le rendement en oxime de la cyclododécanone, et, par voie de conséquence, d'augmenter la rentabilité des étapes qui se situent en aval, notamment la transposition de Beckmann et le recyclage de l'acide utilisé dans cette dernière étape.

La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'oxime de la cyclododécanone qui consiste à faire réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans le chloroforme, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène dans un milieu quasi-anhydre, c'est-à-dire dans des conditions telles que la teneur en eau dans le milieu réactionnel n'excède pas 1000 ppm.

Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre de manière conventionnelle et dans des conditions de réaction connues pour la nitrosation photochimique de composés cycloaliphatiques.

Plus précisément, pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention, on dilue le cyclododécane dans le chloroforme, on sature la solution avec du chlorure d'hydrogène gazeux, on y ajoute l'agent nitrosant et finalement on irradie avec de la lumière.

Le taux d'humidité de chaque réactif est choisi de manière à ce que la teneur globale en eau dans le milieu réactionnel soit comprise de préférence entre 50 et 1000 ppm, et plus préférablement entre 250 et 600 ppm.

La réaction est généralement réalisée dans un réacteur et l'introduction des différents réactifs est effectuée en continu.

La concentration de cyclododécane dans le chloroforme est généralement comprise entre 0,1 et 35 % en poids, et de préférence 20 et 30 % en poids.

L'agent nitrosant est généralement choisi parmi le chlorure de nitrosyle, un mélange d'oxyde nitrique et de chlore; ou des composés susceptibles de former du chlorure de nitrosyle dans le milieu réactionnel, par exemple des alkyl nitrites réagissant avec le chlorure d'hydrogène. De préférence, on utilise
5 le chlorure de nitrosyle.

On règle l'addition de l'agent nitrosant de manière que sa concentration dans le milieu réactionnel soit comprise de préférence entre 0,1 et 25 g/l, et plus préférablement entre 1 et 2 g/l.

Le chlorure d'hydrogène est généralement introduit sous la forme d'un
10 gaz anhydre, en excès par rapport à l'agent nitrosant. De préférence, il est mis en oeuvre à saturation de la solution de cyclododécane.

L'irradiation est réalisée au moyen d'une ou plusieurs lampes à vapeur de mercure ou de sodium émettant des radiations de longueur d'onde comprise entre 500 et 700 nm, et de préférence 565 et 620 nm.

15 La réaction est généralement effectuée à une température comprise entre -20 et +40°C, et de préférence +10 et +20°C.

On opère en général sous une agitation vigoureuse, par exemple au moyen d'une ou plusieurs pompes de recirculation.

20 La concentration de l'oxime de la cyclododécane dans le milieu réactionnel ne doit généralement pas dépasser 15 % en poids pendant la photonitrosation.

Le mélange réactionnel irradié est soutiré en continu et il est soumis à une extraction avec un acide fort, de préférence de l'acide sulfurique ayant une concentration supérieure à 80 % en poids, à une température comprise
25 entre 10 et 50°C, de préférence de l'ordre de 20 à 25°C.

L'oxime de la cyclododécanone ainsi formée est ensuite soumise à une étape de transposition de Beckmann en présence d'acide sulfurique pour former le lauryllactame.

Les exemples qui suivent permettent d'illustrer l'invention.

5

EXEMPLE 1

a - Photonitrosation

Dans un réacteur de deux litres (volume utile) équipé d'une lampe à vapeur de sodium ayant une puissance de 400 watts et émettant un maximum de radiations au voisinage de 595 nm, on introduit en continu une solution de cyclododécane dans le chloroforme (450 g/l ; 1 l/h), de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre à saturation et du chlorure de nitrosyle. Le débit de chlorure de nitrosyle est réglé de manière à ce que la concentration dans le réacteur soit maintenue à 2 g/l de milieu réactionnel. La teneur en eau dans le milieu de réaction est égale à 300 ppm.

15 Les effluents gazeux issus du réacteur sont dirigés vers un condenseur (récupération du solvant) et un barboteur contenant une solution de soude (piégeage de l'acide chlorhydrique).

Le milieu est soutiré en continu à raison de 1,1 l/h environ.

20 En régime stationnaire, on forme 0,63 mole/h d'oxime de la cyclododécanone, 0,023 mole/h de monochlorocyclododécane, 0,0105 mole/h d'oxime de chlorocyclododécanone et 0,001 mole/h de dichlorocyclododécane.

Le nombre de moles de cyclododécane converti en une heure est égal à 0,670.

25 La sélectivité molaire en oxime de la cyclododécanone est égale à 0,94 calculée sur la base du cyclododécane ayant réagi.

Dans ces conditions, la productivité horaire en oxime est égale à 1295 g/kW (parcours optique de la lampe : 6,7 cm ; rendement énergétique = 24 %).

b - Transposition de Beckmann

30 Le milieu réactionnel soutiré à l'étape a- est traité par de l'acide sulfurique à 98,5 % pour en extraire l'oxime de la cyclododécanone. Après décantation, la solution sulfurique récupérée contient 36 % en poids de l'oxime.

Dans 100 g d'acide sulfurique à 98,5 % maintenu à 155°C et sous agitation, on introduit en une heure 200 g de la solution sulfurique d'oxime précitée. Le mélange est ensuite porté à 160°C pendant 30 minutes.

35 On récupère 71,28 g de lauryllactame (rendement molaire : 99 %).

Le rendement molaire global (photonitrosation + transposition) est égal à 93 %.

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)**a - Photonitrosation**

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que la solution de cyclododécane dans le chloroforme contient 2000 ppm d'eau. Une partie de cette eau est maintenue en suspension dans la solution par agitation dans le dispositif de mélange du cyclododécane et du chloroforme situé en amont de l'alimentation du réacteur.

En phase stationnaire, on forme 0,62 mole/h d'oxime de la cyclododécane, 0,0226 mole/h de monochlorocyclododécane, 0,0103 mole/h d'oxime de chlorocyclododécane et 0,00098 mole de dichlorocyclododécane.

Le nombre de moles de cyclododécane converti en une heure est égal à 0,667.

Le rendement molaire en oxime est de 0,929.

b - Transposition de Beckmann

On procède dans les conditions de l'exemple 1. La solution sulfurique obtenue après l'extraction contient 35 % en poids de l'oxime.

Lorsque la réaction est terminée, on récupère 67,9 g de lauryllactame (rendement molaire : 97 %).

Le rendement molaire global est égal à 90,1 %.

EXEMPLE 3 (COMPARATIF)**a - Photonitrosation**

On procède dans les conditions de l'exemple 1 modifié en ce que l'on introduit en outre dans le réacteur, en continu, une solution aqueuse d'acide sulfurique à 90 % de sorte que le volume injecté représente 10 % du volume total de milieu réactionnel.

Le milieu réactionnel soutiré en continu est décanté. On récupère 0,43 mole/h d'oxime de la cyclododécane et 0,011 mole/h d'oxime de chlorocyclododécane dans la phase aqueuse, 0,016 mole/h de monochlorocyclododécane et 0,0005 mole/h de dichlorocyclododécane dans la phase organique.

Le nombre de moles de cyclododécane converti en une heure est égal à 0,495.

La sélectivité molaire en oxime de la cyclododécane est égale à 0,875 calculée sur la base du cyclododécane ayant réagi.

Dans ces conditions, la productivité horaire en oxime est égale à 890 g/kW.

b - Transposition de Beckmann

On procède dans les conditions de l'exemple 1. La solution sulfurique obtenue après l'extraction contient 30 % en poids de l'oxime.

WO 99/01424

PCT/FR98/01415

- 5 -

A l'issue de la transposition, on récupère 68,4 g de lauryllactame (rendement molaire : 97 %).

Le rendement molaire global est égal à 84,8 %.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'oxime de la cyclododécanone qui consiste à faire réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans le chloroforme, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène dans des conditions telles que la teneur en eau dans le milieu réactionnel n'excède pas 1000 ppm.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la teneur en eau est comprise entre 50 et 1000 ppm.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel la teneur en eau est comprise entre 250 et 600 ppm.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel l'agent nitrosant est le chlorure de nitrosyle.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel la concentration en cyclododécane dans le chloroforme est comprise entre 0,1 et 35 % en poids.
6. Procédé selon l'une des revendication 1 à 3, dans lequel la concentration en agent nitrosant est comprise entre 0,1 et 25 g/l de milieu réactionnel.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le chlorure d'hydrogène est en excès par rapport à l'agent nitrosant.