



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134150

(51) Int. Cl.² C 07 C 45/18

(21) Patentsøknad nr. 651/71

(22) Inngitt 23.02.71

(23) Løpedag 23.02.71

(41) Alment tilgjengelig fra 30.08.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.05.76

(30) Prioritet begjært 27.02.70, Italia, nr. 21264 A/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til fremstilling av alicykliske ketener.

(71)(73) Søker/Patenthaver
SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S.P.A.,
Via Montebello 18,
Milano,
Italia.

(72) Oppfinner
GIANCARLO SIOLI, Como,
LUIGI GIUFFRE, Milano,
FRANCO RIGHI, Milano,
GIANCARLO MATERA, Milano,
Italia.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner
BRD patent nr. 1044067
US patent nr. 3201474
Chemical Abstracts: vol. 60, 9143 f (1964) og vol. 61,
11888 h (1964).

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av alicykliske ketener med formelen:



hvor $n = 2-13$.

Slike forbindelser kan f.eks. brukes for fremstilling av laktamer som er industrielt viktige stoffer for fremstilling av polymerer som skal omdannes til fibre, plaster og lignende, og andre produkter med forskjellige industrielle anvendelser.

Tidligere har det vært beskrevet fremstilling, bare i laboratorieskala, av cyklopentametylenketen, utført ved dehydrohalogenering av heksahydrobenzoylchlorid (Journal of American Chemical Society, 75, side 2765 (1953)).

Denne fremgangsmåte er svært innvirklet og kan ikke gjennomføres på gunstig måte industrielt, videre gir den dårlige utbytter og utilstrekkelig produktrenhet.

Man har nå funnet en fremgangsmåte for fremstilling av alicykliske ketener i godt utbytte med høy renhet samt med korte reaksjonstider, hvor fremstillingsmåten er egnet for industriell tilpasning.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av de ovenfor angitte alicykliske ketener og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at en alicyklisk syre med formelen:



hvor n har den ovenfor angitte betydning, eller et anhydrid derav, oppvarmes i en metallbeholder ved en temperatur i området 400 - 900°C, fortrinnsvis 550 - 750°C, og ved et trykk under 100 mm Hg eventuelt i nærvær av en katalysator, hvorefter den dannede gass etter eventuell tilsetning av 0,05 - 1 vekt-% ammoniakk eller et alifatisk eller heterocyklisk amin, fraksjonert kondenseres i flere kondensatorer, og at det eventuelt dannede anhydrid føres til en annen reaksjonsbeholder tilsvarende den første hvori den samme reaksjon utføres.

Dampene fra behandlingen i den andre reaksjonsbeholder føres hensiktsmessig til en første kondensator som holdes ved en temperatur over 0°C, hvori uomsatt anhydrid og syre dannet under den andre behandling kondenseres, hvorefter ukondenserte gasser tilføres en annen kondensator som holdes ved en temperatur under 0°C, hvori ketenet kondenseres.

Foreliggende fremgangsmåte kan med fordel anvendes på fremstilling av cyklopentametylenketen som er en forbindelse med stor industriell betydning idet den kan overføres til det tilsvarende laktam (ϵ -kaprolaktam), som brukes for fremstilling av polykaprolaktam eller "Nylon-6" som igjen danner utgangspunkt for fremstilling av fibre, plast og lignende. Den alicykliske utgangssyre er i dette tilfelle heksahydrobenzoesyre.

Fremgangsmåten utføres som nevnt i metallreaktorer, og i alminnelighet i kobberkjeler eller kar av stål med forskjellig sammensetning (f.eks. stål som inneholder krom, mangan eller andre grunnstoffer) som kan motstå virkningen fra reaktantene og produktene, men i det vesentlige uten nikkel.

Fremgangsmåten kan gjennomføres ved hjelp av egnede katalysatorer som påskynder reaksjonen, og andre stoffer kan eventuelt tilsettes for å bedre katalysatorvirkningen ved å forskyve eventuelle sidevirkninger som er uønsket.

Som katalysator anvendes fortrinnsvis en fosforholdig katalysator og generelt brukes fosforsyreestere av typen $XP(OR)_3$ hvor substituenten X betegner oksygen, svovel, selen og R betegner et alkylradikal. Mengden av slik katalysator vil generelt ligge mellom 0,1 og 2,5 vekt-% regnet av utgangsstoffets vekt. Foretrukne mengder ligger mellom 0,3 og 1 %.

Man har funnet at gasser som kommer fra den første reaktor med fordel kan tilføres små mengder ammoniakk eller

alifatisk eller heterocykliske aminer (som pyridin) som vil hindre at det oppstår sidereaksjoner som virker uheldige på omsetningsgraden. Aktuelle mengder av disse nitrogenholdige stoffer ligger mellom 0,05 og 1 vekt-% beregnet på utgangssyren.

Gassene fra første reaktor innmates i et sett kondensatorer (generelt to eller tre) som arbeider ved synkende temperatur slik at man oppnår en fraksjonert kondensering av dampene. Som regel holdes første kondensator ved så høy temperatur at uomsatte utgangsstoffer og anhydridet av syren kondenseres.

Ketendampene som dannes under reaksjonen vil, i det minste delvis, passere første kondensator og deretter avkjøles og separeres. Imidlertid vil ofte ketendampene med en gang de kommer ut av den første reaktor reagere i sterk grad med en del av den uomsatte syre og således danne dennes anhydrid og kondenseres sammen med syren i første kondensator. I alike tilfeller vil dampene fra første kondensator bestå av vannet som dannes under hovedreaksjonen og av biprodukter, og føres til den andre kondensator (eller til et følgende sett kondensatorer) som holdes ved lavere temperaturer enn førstnevnte, og vanligvis ved temperaturer under 0°C , hvorved de kondenseres og tappes ut. Anhydridet kan separeres ved vanlig destillasjon fra anhydridblandingen som ble oppsamlet i første kondensator, hvorefter anhydridet mates til den andre reaktor som er av samme type eller ligner den første og holdes under samme trykk, men fortrinnsvis ved en temperatur på $500 - 700^{\circ}\text{C}$ og uten katalysator.

De utgående damper bringes til å passere en første kondensator som holdes ved en temperatur som bevirker kondensasjon av uomsatt anhydrid og av syre som dannes under reaksjonen (generelt ved temperaturer over 0°C) og dampene fra denne kondensator sendes til ytterligere kondensatorer som holdes ved lavere temperaturer, under 0°C , hvor det ønskede sluttprodukt, d.v.s. ketenet, oppsamles.

Omsetningshastighetene i første trinn (første reaktor) og eventuelt i annet trinn (annen reaktor) er som regel på 60 - 80 %, og enkelte ganger høyere (ca. 80 - 90 %). Utbyttene er generelt meget høye, ca. 85 - 95 %, og kommer meget ofte opp imot teoretiske verdier. Renheten hos ketenet fremstilt på denne måten er meget tilfredsstillende og ligger på omkring 96 - 99 %. Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres både

satsvis over to trinn og kontinuerlig etter de mest moderne teknikker på dette område.

I lys av det som er beskrevet ovenfor vil man forstå at anhydridet av den valgte alicykliske syre, eventuelt fremstilt etter andre fremgangsmåter enn ovenfor beskrevet, i seg selv kan utgjøre utgangsstoffet i foreliggende fremgangsmåte. I slike tilfeller vil driftsmåten fortrinnsvis være som beskrevet ovenfor under det andre trinn som finner sted i den andre reaktor og de følgende kondensatorer. Det er funnet at nye katalysatorer av alkylestere av selenofosforsyre har gitt særlig tilfredsstillende resultater.

Ved å bruke en slik katalysator har man oppnådd meget høye utbytter og omsetningsforhold, nemlig omsetningsforhold på 80 - 90 %.

For at oppfinnelsen skal forstås klarere beskrives i det følgende enkelte praktiske eksempler.

Eksempel 1

I et 3 meter langt kobberrør med diameter 8 mm oppvarmet til 640 - 660°C innmates under et trykk på 20 torr og strømningsmengde 300 g/time, 912 g heksahydrobenzoesyre (97,2 % renhet) sammen med 1 % trietylselefosfat som katalysator. Etter avsluttet reaksjon bringes gassene gjennom en kondensator som holder 60°C hvor man oppsamler 345,6 g heksahydrobenzoesyre og 483,26 g heksahydrobenzoesyreanhydrid sammen med små mengder biprodukter. Ved påfølgende kjølefeller som holdes ved temperaturer under 0°C oppsamles 38 g vann sammen med ca. 40 g lavt-kokende biprodukter. Omsetningsforholdet er 61 % og utbyttet av det omsatte produkt er 96 %. Anhydridet fremstilt på denne måte konsentreres ved destillasjon til man har et anhydrid med renhet 96,63 % og 2 vekt-% heksahydrobenzoesyre. 1,117 g anhydrid føres deretter inn gjennom en kobberreaktor av samme type som første reaktor, som holdes ved 525°C under en innmatningshastighet på 360 g/time og et trykk på 20 torr. Utgående gasser føres gjennom en første kondensator som holder 60°C hvor man oppsamler 326,06 g anhydrid og 427,76 g syre pluss små mengder biprodukter. I en annen kondensator som holdes ved -40°C anordnet i serie i forhold til førstnevnte, avtappes 349 g pentametylenketen, hvor omsetningsforholdet for siste trinn er så høyt som 70 %, og

utbyttet av omsatt produkt praktisk talt er kvantitativt.

Eksempel 2

Et rør av spesielt kromstål (fritt for nikkel) med diameter 16 mm og lengde 1 - 3 m oppvarmes til en temperatur på 640 - 660°C og tilføres under et trykk på 20 torr og strømningsmengde 300 g/time med 895 g heksahydrobenzoesyre (97,2 % renhet) inneholdende 0,5 vekt-% trietylselefosfat. Utgående gasser kjøles i en første kondensator ved 60°C og i påfølgende kjøle-feller som holdes ved temperaturer under 0°C. Man får 417,53 g heksahydrobenzoesyre, 378,10 g heksahydrobenzoesyreanhydrid, 36 g vann og resten biprodukter. Reaksjonsutbyttet er 90 %, omsetningsforhold 52 %.

Anhydridet konsentreres til 96,63 % ved destillasjon. Dette anhydrid inneholder 2 % syre og 1,108 g av anhydridet inn-mates under en hastighet på 360 g/time til en annen reaktor av samme type som den første og oppvarmes til 575°C under et trykk på 20 torr. Etter reaktoren får man fra kondensatorer som kondensatorene i eksempel 1, 287,98 g anhydrid, 426,22 g syre, 18 g biprodukter og 347,42 g pentametylenketen. Utbyttet i det andre trinn er 96 % og omsetningsforholdet 73 %.

Eksempel 3

Reaktoren beskrevet i eksempel 1 innmates under et trykk på 20 torr og en strømningshastighet på 300 g/time ved en temperatur på 700°C med 930 g heksahydrobenzoesyre (97,2 % renhet) kombinert med 1 % trietylselefosfat. Utgående gasser til-settes 0,1 % gassformig ammoniakk. Ved avslutning av dette trinn har man 114,62 g heksahydrobenzoesyre, 716,38 g anhydrid, under et omsetningsforhold på 87 % og et utbytte på 98 %. Anhydridet renses og konsentreres. Det fås i en renhet på 96,63 % og inneholder 2 vekt-% heksahydrobenzoesyre. 940 g anhydrid inn-mates under en strømningsmengde på 300 g/time i en reaktor av samme type som beskrevet i eksempel 1. Reaktoren holdes ved en temperatur på 575°C under et trykk på 20 torr. Man får 283,25 g pentametylenketen, 235 g anhydrid, 348,6 g syre og noen få gram biprodukter. Omsetningsforholdet er 74 % og utbyttet av det omsatte produkt er 91 %.

Eksempel 4

En kobberreaktor av samme type som beskrevet i

eksempel 1 innmates under en strømningshastighet på 300 g/time og ved en temperatur på 640 - 660°C og et trykk på 20 torr, 902 g heksahydrobenzoesyre (98,84 % renhet) med tilsetning av 0,3 vekt-% trietyltiofosfat. Etter reaktoren oppsamles 553,04 g syre, 287,23 g anhydrid og noen få gram biprodukter. Omsetningsforhold = 38 % og utbytte = 91 %. Syre-anhydrid-blandingen destillerer over en destillasjonskolonne hvorfra man øverst kan tappe 510 g heksahydrobenzoesyre og nederst 330 g 87 %ig anhydrid. Heksahydrobenzoesyren gjenvinnes og anhydridet mates til en annen reaktor av samme type som første, oppvarmet til 590 - 610°C og under et trykk på 40 mm Hg, i en strømningsmengde på 200 g/time. Etter avsluttet reaksjon får man 101,5 g heksahydrobenzoesyre, 139,5 g heksahydrobenzoesyreanhydrid og 41,4 g penta-metylenketen med et omsetningsforhold på 51 % og utbytte ca. 61 %. Man gjennomførte et annet forsøk med samme mengde som ovenfor, men drev destillasjonskolonnen kontinuerlig og matet anhydridet kontinuerlig inn i den andre reaktoren. Resultatene var helt ekvivalente til resultatene oppnådd satsvis. Syre-anhydrid-blandingen fra utløpet av første reaktor ble innmatet kontinuerlig i en destillasjonskolonne hvorfra man øverst kunne tappe ut syren. Denne ble resirkulert tilbake til første reaktor og bunnproduktet ført til den andre reaktor. Syre-anhydrid-blandingen ved utløpet av den andre reaktor ble resirkulert til destillasjonskolonnen i egnet tidsmengde.

Eksempel 5

En reaktor av samme type som i eksempel 1 tilføres pr. time 300 g utgangsstoff under en temperatur på 700°C og et trykk på 20 torr, ialt 883 g heksahydrobenzoesyre (98,84 % renhet) tilsatt 0,5 vekt-% trietylfosfat. Man fikk 406,78 g syre, 369,79 g anhydrid, 45 g vann og noen få gram biprodukter, med et omsetningsforhold på 53 % og utbytte av omsatt produkt på 85 %.

Dette anhydrid kan deretter overføres til keten i henhold til en av fremgangsmåtene beskrevet ovenfor.

Eksempel 6

I en kobberørreaktor av samme type som beskrevet i eksempel 1, oppvarmet til en temperatur på 630 - 650°C, innmates under et trykk på 20 torr og under en strømningshastighet på 360 g/time, ialt 984 g heksahydrobenzoesyre (99,83 % renhet), tilsatt

0,3 % trietyltiofosfat. Ved reaktorutløpet ble gassene tilsatt 0,05 - 0,1 % gassformig ammoniakk og brått avkjølt til 75 - 80°C.

Under disse forhold kondenseres uomsatt syre sammen med små mengder anhydrid. I en annen kondensator som holdes ved temperaturer på 0°C oppsamlet man pentametylenketen sammen med vann i form av is. Man fikk 195 g syre, 50 g anhydrid, 628 g pentametylenketen og over 100 g is, idet omsetningsforholdet var 80 % og utbyttet av omsatt produkt 93 %.

Eksempel 7

En kobberørreaktor som tidligere beskrevet oppvarmet til 650 - 670°C, ble innmatet under et trykk på ca. 20 torr og strømningshastighet 400 g/time med 1200 g cyklododekankarboksylsyre (98,5 % renhet) holdt i smeltet tilstand ved hjelp av oljevarmekappe ved en temperatur på 110°C. Den smeltede syre var tilsatt 0,2 vekt-% trietyltiofosfat. Ved reaktorutløpet ble gassene tilført 1 % gassformig ammoniakk og brått avkjølt til 120°C. Uomsatt syre og anhydridet ble gjenvunnet, mens ketenet og vannet ble utkondensert ved temperaturer under 0°C. Man fikk 390 g syre, 30 g anhydrid, 610 g cykloundekametylenketen og 90 g H₂O. Omsetningsforholdet var 67 % og utbyttet av omsatt produkt 88,8 %.

Eksempel 8

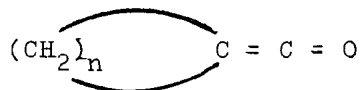
En kobberørreaktor av samme type som beskrevet i eksempel 1, oppvarmet til 650°C, ble under et trykk på 20 torr og strømningsmengde 350 g/time tilført 1000 g cyklooktankarboksylsyre (98 % renhet) holdt i smeltet tilstand ved vannvarmekappe ved temperatur 75 - 80°C. Syren ble tilsatt 0,25 vekt-% trietyltiofosfat. Ved reaktorutløpet ble gassene tilsatt ca. 1 % gassformig ammoniakk og brått avkjølt til 100°C. Uomsatt syre og -anhydrid ble gjenvunnet og ketenet samt vannet utkondensert ved frysetemperaturer. Man fikk 245 g syre, 35 g anhydrid, 575 g cykloheptametylenketen og 70 g H₂O som gir en omsetning på 75 % og utbytte av omsatt produkt på ca. 89 %.

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte til fremstilling av alicykliske ketener med formelen:

134150

8



hvor $n = 2-13$, k a r a k t e r i s e r t v e d a t e n a l i -
cyklisk syre med formelen:



hvor n har den ovenfor angitte betydning, eller et anhydrid
derav, oppvarmes i en metallbeholder ved en temperatur i området
 $400 - 900^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis $550 - 750^{\circ}\text{C}$, og ved et trykk under
100 mm Hg eventuelt i nærvær av en katalysator, hvorefter den
dannede gass etter eventuell tilsetning av 0,05 - 1 vekt-%
ammoniakk eller et alifatisk eller heterocyklisk amin, fraksjo-
nert kondenseres i flere kondensatorer, og at det eventuelt
dannede anhydrid føres til en annen reaksjonsbeholder tilsvarende
den første, hvori den samme reaksjon utføres.