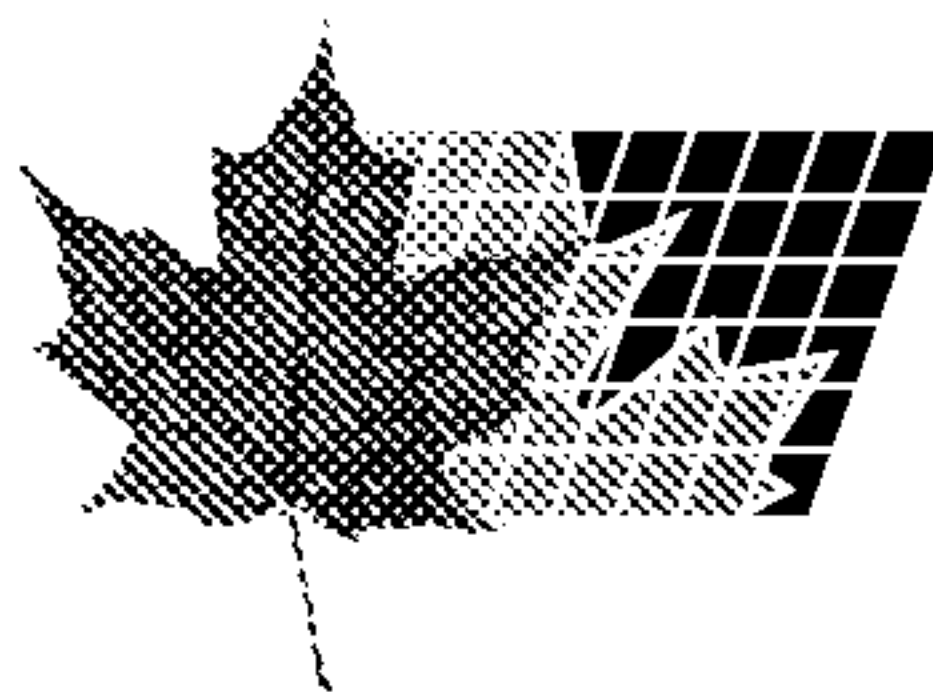




(72) OLLIVIER, JEAN, FR

(71) ELF ATOCHEM S.A., FR

(51) Int.Cl.⁷ C07D 225/02, C07D 223/10, C07D 201/04

(30) 1998/09/21 (98 11733) FR

(54) **PROCEDE DE PREPARATION DE LACTAMES A PARTIR DES
CYCLOALCANONE OXIMES CORRESPONDANTES**

(54) **LACTAM PREPARATION METHOD USING CORRESPONDING
CYCLOALCANON OXIMES**

(57) L'invention concerne un procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des oximes de cycloalcanone correspondantes par transposition de Beckmann en présence d'acide. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'acide utilisé est l'acide méthanesulfonique. L'utilisation d'un tel acide permet de pallier aux inconvénients reliés à l'utilisation conventionnelle de l'acide sulfurique pour effectuer la transposition de Beckmann.

**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LACTAMES À PARTIR DES
CYCLOALCANONE OXIMES CORRESPONDANTES
ABRÉGÉ**

L'invention concerne un procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des oximes de cycloalcanone correspondantes par transposition de Beckmann en présence d'acide. Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que l'acide utilisé est l'acide méthanesulfonique. L'utilisation d'un tel acide permet de pallier aux inconvénients reliés à l'utilisation conventionnelle de l'acide sulfurique pour effectuer la transposition de Beckmann.

- 1 -

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LACTAMES À PARTIR DES CYCLOALCANONE OXIMES CORRESPONDANTES

La présente invention se rapporte à la préparation de lactames qui sont utilisés comme monomères de base des polyamides. Plus
5 précisément, elle concerne un procédé de préparation de lactames à partir des cycloalcanone oximes correspondantes par transposition selon la réaction de Beckmann, dans lequel on utilise l'acide méthanesulfonique.

La réaction de transposition selon Beckmann qui consiste à
10 convertir des cétoximes en amides substitués correspondants au moyen de réactifs acides est connue depuis fort longtemps.

Cette réaction est mise à profit pour la production industrielle de lactames à partir de cétoximes cycliques, plus particulièrement pour former le caprolactame et le lauryllactame qui sont les monomères de
15 base des polyamides 6 et 12 respectivement.

Pour effectuer la transposition de Beckmann, on a proposé d'utiliser différents réactifs acides.

On a décrit l'utilisation d'acide sulfurique seul (voir le brevet allemand No. 1.545.653 et la demande française publiée No. 2.417.501)
20 ou en mélange avec de l'acide trifluoroacétique (voir la demande japonaise publiée No. 51.034.185) ou du trioxyde de soufre et de l'acide chlorosulfonique (voir la demande japonaise publiée No. 57.031.660).

On a proposé d'employer l'acide phosphorique (voir la demande suisse publiée No. 530.402 et la demande japonaise publiée No.
25 62.149.665) ou l'acide polyphosphorique (voir le brevet allemand No. 1.545.617).

On a aussi décrit l'usage d'acide acétique (voir la demande suisse publiée No. 394.212), d'un mélange d'acide acétique et d'acide cyanurique (voir le brevet japonais No. 71.023.740), d'un mélange d'acide acétique et

- 2 -

d'acétone (voir la demande japonaise publiée No. 51.004.163), d'un mélange d'acide acétique, d'acétone et d'un catalyseur fluoré (voir la demande japonaise publiée No. 51.004.164) et d'un mélange d'acide acétique ou d'anhydride acétique et d'acide fluorhydrique (voir le brevet
5 américain No. 3.609.142).

Enfin, on a proposé d'utiliser de l'acide chlorhydrique conjointement avec un solvant organique polaire (voir la demande allemande publiée No. 1.620.478) ou avec un catalyseur, par exemple, un sel métallique (voir le brevet américain No. 3.904.608) ou un mélange de silice et d'alumine.

10 L'acide le plus largement employé sur le plan industriel est de loin l'acide sulfurique. Ce dernier n'est cependant pas exempt d'inconvénients.

Il est connu que, dans les conditions de température de la transposition (supérieure à 135°C), l'acide sulfurique est un facteur favorisant l'apparition de réactions parasites d'hydrolyse. Cette hydrolyse
15 se produit sur la cycloalcanone oxime de départ qu'elle transforme en cétone d'une part, et sur le lactame final qu'elle convertit en acide aminé, d'autre part. Il en résulte une diminution de la production de lactame et des difficultés supplémentaires dans les étapes subséquentes de séparation et de purification du lactame.

20 Lorsque l'oxime à traiter renferme un solvant chloré résiduel venant de l'étape précédente, comme c'est notamment le cas lorsqu'on procède par photonitrosation de cycloalcane, deux réactions parasites apparaissent.

La première réaction induit une décomposition partielle de l'acide
25 sulfurique avec libération de dioxyde de soufre. Au cours des différentes opérations de recyclage de la phase organique contenant le cycloalcane n'ayant pas réagi, la teneur en dioxyde de soufre augmente ce qui a pour effet de ralentir la réaction de photonitrosation.

La deuxième réaction parasite provoque une décomposition du
30 solvant chloré résiduel en phosgène toxique pour l'homme.

- 3 -

Enfin, tous les effluents contenant de l'acide sulfurique générés par le procédé industriel ne peuvent être recyclés qu'au prix d'un traitement long, difficile et coûteux.

Il a maintenant été trouvé que l'on peut pallier les inconvénients précités, et contribuer ainsi à améliorer la rentabilité de l'installation industrielle, en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide méthanesulfonique.

L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de préparation de lactames contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir des cycloalcanone oximes correspondantes par transposition selon la réaction de Beckmann en présence d'un acide, ce procédé étant caractérisé en ce que l'acide mis en œuvre est l'acide méthanesulfonique.

La transposition de Beckmann est généralement mise en œuvre dans un réacteur opérant à chaud et sous une agitation vigoureuse.

La cycloalcanone oxime est généralement introduite dans le réacteur sous la forme d'une solution contenant 10 à 40 % en poids d'oxime, de préférence 25 à 35 % en poids, dans l'acide méthanesulfonique.

Pour des raisons évidentes de sécurité liées à la très forte exothermicité de la réaction, on préfère introduire la solution d'oxime dans un réacteur qui contient un volume adéquat d'acide méthanesulfonique maintenu à la température requise pour effectuer la transposition. Ce volume peut, comme le sait l'homme du métier, varier dans une large mesure selon que la réaction est mise en œuvre de manière continue ou discontinue.

Le titre pondéral de l'acide méthanesulfonique est généralement compris entre 70 et 90 %, de préférence 95 et 99 %.

On procède en général à une température comprise entre 120 et 180°C, de préférence 140 et 160°C, et pendant une durée telle que le

- 4 -

temps de séjour dans le réacteur varie de 2 minutes à 1 heure, de préférence 15 à 30 minutes.

La transposition est mise en œuvre sous une agitation vigoureuse. L'expression "agitation vigoureuse" utilisée dans le présent contexte s'entend d'une agitation présentant un nombre de Reynolds (Re)
5 supérieur à 10000, calculé selon la formule:

$$Re = l^2 n p / \mu$$

dans laquelle:

l est le diamètre de l'élément d'agitation,
10 n est le nombre de tours par seconde,
p est la masse volumique du milieu réactionnel, et
 μ est la viscosité du milieu réactionnel.

À l'issue de la réaction, on récupère le lactame dans l'acide méthanesulfonique. Cette solution est généralement soumise à une ou
15 plusieurs étapes de séparation et de purification bien connues de l'homme du métier. L'acide méthanesulfonique récupéré peut facilement être purifié, par exemple par simple distillation, afin qu'on puisse le recycler dans le procédé.

Les exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

20 **EXEMPLE 1**

À 100 g d'acide méthanesulfonique à 90 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation ($Re > 10000$), on ajoute en 1 heure 231 g d'une solution contenant 31 % en poids de l'oxime de la cyclododécanone (0,363 mole) dans de l'acide méthanesulfonique. Le milieu réactionnel est
25 porté à 135-140°C pendant 1 heure pour parachever la transposition.

À la fin de la réaction, on récupère 70,9 g de lauryllactame (rendement: 99 %). On ne trouve pas trace d'acide aminé résultant de l'hydrolyse du lauryllactame.

- 5 -

EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

À 100 g d'acide sulfurique à 98 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation ($Re > 10000$), on ajoute en 1 heure 250 g d'une solution contenant 30 % en poids d'oxime de la cyclododécanone (0,38 mole)
5 dans l'acide sulfurique.

Après 1 heure de réaction à 135-140°C, on récupère 73,12 g de lauryllactame (rendement: 97,5 %).

Le milieu réactionnel contient en outre 1,125 g de cyclododécanone et 0,75 g d'acide amino-12 dodécanoïque.

10 On produit 1,44 g de dioxyde de soufre. Les gaz de transposition contiennent du phosgène.

EXEMPLE 3

À 100 g d'acide méthanesulfonique à 90 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation ($Re > 10000$), on ajoute en 1 heure 225 g d'une
15 solution contenant 35 % en poids de l'oxime de la cyclohexanone (0,697 mole) dans l'acide méthanesulfonique. Le milieu réactionnel est porté à 135-140°C pendant 1 heure pour parachever la transposition.

À la fin de la réaction, on récupère 77,96 g de caprolactame (rendement: 99 %). On ne trouve pas trace d'acide aminé résultant de
20 l'hydrolyse du caprolactame.

EXEMPLE 4 (COMPARATIF)

À 100 g d'acide sulfurique à 98 % en poids, maintenu à 120°C et sous agitation ($Re > 10000$), on ajoute en 1 heure 228 g d'une solution contenant 35 % en poids d'oxime de la cyclohexanone (0,706 mole) dans
25 l'acide sulfurique.

Après 1 heure de réaction à 135-140°C, on récupère 78,2 g de caprolactame (rendement: 98 %).

- 6 -

Le milieu réactionnel contient en outre 1,125 g de cyclododécanone et 0,75 g d'acide amino-12 dodécanoïque.

On produit 1,4 g de dioxyde de soufre. Les gaz de transposition contiennent 20 ppm de phosgène.

- 7 -

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Procédé de préparation d'un lactame contenant 6 à 12 atomes de carbone à partir d'une cycloalcanone oxime correspondante par transposition de Beckmann en présence d'acide, caractérisé en ce que l'acide utilisé est l'acide méthanesulfonique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxime est utilisée sous forme d'une solution contenant 10 à 40 % en poids d'oxime dans l'acide méthanesulfonique.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la solution contient 25 à 35 % en poids d'oxime.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide méthanesulfonique a un titre pondéral compris entre 70 et 90 %.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre 120 et 180°C.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on opère sous une agitation présentant un nombre de Reynolds supérieur à 10000.