

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegnings-skrift nr. 118433

Int. Cl. C 07 c 131/02 Kl. 12 o-25

Patentsøknad nr. 153.935 Inngitt 7.VII 1964

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.VII 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 29.XII 1969

Prioritet begjært fra: 8.VII-63 Italia,
nr. 14.086/63

SOCIETA' Edison S.p.A.,
Foro Buonaparte 31, Milano, Italia.

Oppfinnere: Giuseppe Caprara, Via Tolentino 17/1, Milano,
Marcello Ghirga, Viale Teodorico 19/2, Milano,
Guidobaldo Cevidalli, Viale Garibaldi 79,
Seveso-Milano, Italia.

Fullmektig: Dr. ing. K. O. Berg.

Fremgangsmåte for fremstilling av cykloalkanonoksimer.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av cykloalkanonoksimer ved reaksjon mellom cykloalkaner med nitrogenoksyder i nærvær av halogener eller gassformige, halogenholdige forbindelser.

Fremgangsmåter for fremstilling av cykloalkanonoksimer eller stoffer, hvorfra cykloalkanonoksimer lett kan fremstilles, slik som nitroso-cykloheksan og bis-(nitroso-cykloheksan), er kjente, og de består i å la cykloheksan reagere enten med nitrogenoksyd og halogener eller med nitrosylklorid under bestråling med ultrafiolett lys.

118433

2

Imidlertid utviser de kjente prosesser av denne art adskillige ulemper, som f.eks. et stort elektrisk energiforbruk, som kreves til drift av kvikksølvbuelampene, det kraftige slit på disse lamper samt nødvendigheten av å måtte anvende et temmelig innviklet utstyr, som er svært dyrt i anskaffelse, særlig når fremgangsmåten anvendes i forbindelse med masseproduksjon.

Oppfinnelsens formål er å angi en fremgangsmåte for fremstilling av sykloalkanonoksimer, hvilken fremgangsmåte ikke krever energitilførsel av ultrafiolett bestråling og således ikke krever anvendelse av en bestrålingsgenerator, som f.eks. kvikksølvdamplamper, og å angi en lett gjennomførlig fremgangsmåte, som bare krever enkelt utstyr, og som således kan anvendes i forbindelse med masseproduksjon.

Ifølge oppfinnelsen fremstilles sykloalkanonoksimer ved å la et usubstituert sykloalkan med 5 - 8 C-atomer reagere med et nitrogenoksyd eller med nitrogenoksydholdige gass-arter i nærvær av halogener og/eller nitrosylhalogenider og eventuelt også i nærvær av hydrogenhalogenider og vanndamp, og den er karakterisert ved at reaksjonen utføres ved temperaturer mellom 150 og 650°C, og ved reaksjonstider i intervallet fra 0,1 til 10 sekunder.

Den fremgangsmåte som er gjenstand for den foreliggende oppfinnelse, består således i det vesentlige i at sykloalkaner og nitrogenoksyd bringes til å reagere med hverandre i nærvær av halogener og/eller nitrosylhalogenider, under slike reaksjonsbetingelser at den energi, som kreves til systemets omsetning, leveres i form av termisk energi i stedet for strålingsenergi, som anvendes ved de hittil kjente fremgangsmåter. Den hovedsakelige fordel, som karakteriserer fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, ligger faktisk i erstatningen av strålingsenergien, som anvendes ved de kjente fremgangsmåter, og hvilken er en energiform, som er temmelig dyr, og som involverer betydelige vedlikeholdsproblemer, med den termiske energi, som er meget lettere tilgjengelig, og hvis

anvendelse ikke frembyr noen vanskeligheter.

Denne fremgangsmåte, hvorpå denne ansökning er rettet, kan bringes til anvendelse overfor alle hydrokarboner av cykloalkantypen, hvilke besitter en ring, i hvilken antallet av karbonatomer er fra 5 - 8.

Eksempler på hydrokarboner av cykloalkantypen er cykloheptan, cykloheksan, syklooktan, osv. Som en kilde for nitrogenoksyd kan man bekvemt anvende de nitrogenholdige gasser, som fremkommer ved forbrenningen av ammoniakk med luft. Slike gasser, som inneholder nitrogenoksyd, nitrogen og vanndamp, blandes derefter med halogener og/eller nitrosylklorid og bringes derefter til å reagere med hydrokarbonet med et cykloalkylradikal.

Blandinger av nitrogenoksyd og halogener og/eller nitrosylklorid, som er velegnede til utövelse av oppfinnelsen, kan med fordel f.eks. oppnås ved at en blanding av oksyden av nitrogen, som foruten NO også inneholder NO_2 og N_2O_3 , bringes til å reagere med hydrogenhalogenid eller at en blanding av nitrogenoksyd og salpetersyre bringes til å reagere med et hydrogenhalogenid eller ved å la en gassformig blanding av NO og NO_2 reagere med metallhalogenider, og især med klorider. Sakkyndige vil kunne forestille seg det enorme anvendelsesområde og tilpasningsevnen av fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen. Den temperatur, ved hvilken fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen utöves, ligger i intervallet mellom 150 og 650°C, selv om de beste resultater oppnås, når det arbeides i det foretrukne intervall mellom 200 og 450°C.

Oppholdstiden av gassartene i reaksjonssonen ligger i intervallet fra 0,1 - 10 sekunder, de beste resultater oppnås imidlertid ved å arbeide med en oppholdstid, som ligger mellom 0,1 og 5 sekunder.

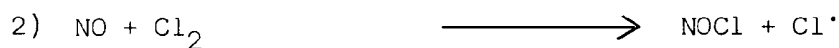
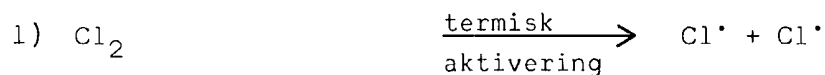
118433

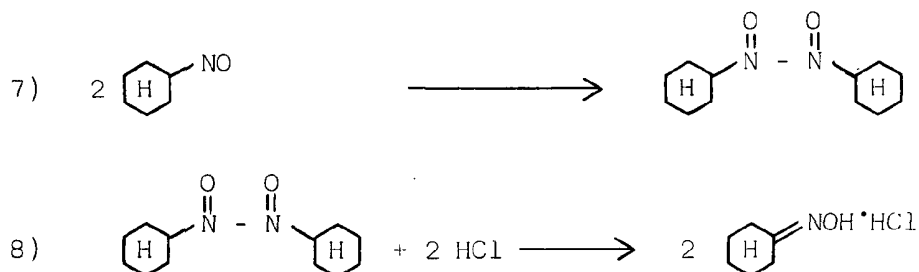
Reaksjonssonen består i alminnelighet av en reaktor, som enten er tom eller som inneholder indifferente fyllstoffer som f.eks. glass, keramikk, pimpsten osv., hvilke er anbragt på en slik måte at det enten arbeides efter prinsippet "fast sjikt" eller "fluidisert sjikt".

De foretrukne molare forhold mellom reaksjonskomponentene, det vil si halogen og/eller nitrosylklorid, nitrogenoksyd og cykloalkan, ligger mellom 1:2:2 og 1:40:20.

Det har vist seg at nærværet i reaksjonsblandingen av andre stoffer som f.eks. hydrogenhalogenider som hydrogenklorid eller hydrogenbromid, vandndamp har en gunstig virkning på reaksjonens forløp.

En hypotese, forklarer reaksjonsmekanismen med henblikk på cykloheksan ved følgende delreaksjoner:





Reaksjonene 1, 2 og 3 representerer den termiske aktivering eller kjemiske aktivering av klore, mens reaksjonene fra 4 til 8 gjør regnskap for dannelsen av cykloheksanonoksim.

Reaksjonene 1 og 2 angir den reaksjon som utføres ved hjelp av nitrogenoksyd og klor, mens reaksjon 3 angir reaksjonen med nitrosylklorid.

Som det fremgår av det ovenfor anførte reaksjonsskjema er tilstedeværelsen av hydrogenklorid særlig velegnet til å fremme isomeriseringen av nitroso-cykloheksan, både den monomere og den dimere, i overensstemmelse med reaksjonene 6 og 8.

De følgende eksempler anføres for på tydeligere måte å illustrere oppfinnelsens idé.

E K S E M P E L 1

I et glassreaksjonsapparat, som består av en rørformet Pyrexglass-reaktor med en indre diameter på 25 mm og en høyde på 300 mm og som inneholder 100 cm³ glassand med en kornstørrelse mellom 48 og 300 mesh og egnet til å fungere som en indifferent, fluidisert masse, og oppvarmet av eksterne motstandselementer, ble det innført en gassformet blanding, som var fullstendig homogen, og som bestod av klor, nitrogenoksyd, cykloheksandamper og vanndamp, med en strømningshastighet pr. time på henholdsvis 5 l (0,20 mol/h), 50 l (2,08 mol/h), 260 g (3,09 mol/h) og 13 g (0,722 mol/h).

118433

6

Reaktoren ble holdt ved en temperatur på ca. 300°C under hele forsøket.

Idet man omhyggelig sørget for å unngå stagnasjon, ble de gasser, som kom ut av reaktoren, hurtig kjølt ned for å sørge for at de fleste av de kondenserbare gasser ble kondensert, mens de ikke kondenserte gasser derefter ble underkastet en vask med vann for å fjerne de siste spor av hydrogenklorid og cykloheksan.

Efter to timers reaksjon ble den væske tilsatt, som ble oppnådd ved nedkjøling av de gasser, som kom fra reaktoren, til den væske som ble oppnådd ved vask med vann av de samme gasser, derefter ble det organiske lag separert og behandlet separat, mens det vandige lag ble nøytralisert opp til pH = 6 ved tilsetning av natriumbikarbonat.

Likeledes ble et halvfast, brunt produkt fraskilt, som ble ekstrahert sammen med de samlede moderlutvæsker med fire efter hverandre påfølgende porsjoner av 30 - 40 cm³ metylenklorid.

Efter fordampning av metylenkloridet ble det efterlatt 17 g av en fast, krystallinsk rest, som efter krystallisasjon fra lett-bensin ga 15 g cykloheksanonoksim som utbytte.

Den infrarøde analyse av en prøve av dette produkt bekrefter at det var cykloheksanonoksim. En prøve som ble krystallisert en gang til, og som ble blandet med en prøve av cykloheksanonoksim, som var fremstilt efter en annen metode, bevirket ingen senkning av smeltepunktet.

Beckmann-reaksjonen ble utført med en annen prøve hvorved man fikk kaprolaktam med et smeltepunkt på 69 - 69,2°C.

Det organiske lag, som ble separert fra den vandige, sure fase som beskrevet ovenfor, ble konsentrert til tørrhet ved fordampning under vakuum av cykloheksanet (utbytte 472 g)

og de andre flyktige produkter, som var tilstede i dette. Som rest fremkom 17 g av et krystallinsk produkt, som viste seg å være bis-(nitrosocykloheksan), både ved en infrarød analyse og ved smeltepunktsprøven i blanding med bis-(nitrosocykloheksan) fremstilt på annen måte.

Dette stoff ble derefter omdannet til sykloheksanonoksim ved kjente metoder, som f.eks. ved å mette en oppløsning av dette i sykloheksan med gassformet hydrogenklorid under påvirkning av ultrafiolett bestråling.

Det viste seg at det i reaksjonsvæskene fantes klorcykloheksan og en mindre mengde av andre produkter, som ble identifisert ved infrarød analyse, og som viste seg å være: nitrocykloheksan, alkanderivater inneholdende alkylgrupper og spor av kaprolaktam.

E K S E M P E L 2

Idet det ble arbeidet efter samme fremgangsmåte og med den samme apparatur som det i eksempel 1 beskrevne, som inneholdt 50 cm³ glassand av en størrelse tilsvarende mellom 48 og 100 mesh, og hvorved temperaturen ble opprettholdt ved 350°C, ble det innført nitrosylklorid, sykloheksandamp, vanndamp og hydrogenklorid med en strømningshastighet pr. time på henholdsvis 11,1 liter (0,458 mol/h), 290 g (3,45 mol/h), 13 g (0,722 mol/h) og 10 liter (0,416 mol/h). Efter to timers reaksjon ble den væske som ble oppnådd på denne måte ved nedkjøling av gassartene som kommer fra reaktoren, blandet med den væske som ble oppnådd ved å vaske de resterende gasser med vann, og det organiske lag ble fraskilt fra det vandige lag.

Ved fraksjonering av det organiske lag ble oppnådd: 530 g sykloheksan, klorcykloheksan og mindre mengder nitrocykloheksan.

Ut fra det vandige lag ble 6 g (0,053 mol) sykloheksanonoksim fremstilt efter nøytralisering og ekstraksjon med oppløsningsmidler.

118433

E K S E M P E L 3

Inn i en spiralreaktor på 35 cm³, som ble oppvarmet eksternt av et varmebad til en konstant temperatur på 300°C, ble det innført en gassformet blanding, som bestod av cykloheksan, nitrogenoksyd, klor og hydrogenklorid, med en strømningshastighet pr. time på henholdsvis 105 g (1,25 mol/h), 60 l (2,5 mol/h), 8,9 g (0,125 mol/h) og 12 l (0,50 mol/h). De molare forhold var således C₆H₁₂/NO/Cl₂/HCl = 10/20/1/4.

De gassarter som kom ut av reaktoren, ble nedkjølet til 10°C med vann, hvorved cykloheksanonoksim-hydrokloridet og en del av cykloheksanet ble kondensert. Cykloheksanet ble derefter kondensert fullstendig ved ytterligere avkjølning i tre etter hverandre følgende kjølekar ved -80°C.

Efter 3 timers reaksjonstid ble det oppnådd en krystallinsk og en cykloheksanholdig fase, idet denne siste var et resultat av den første avkjølning med vann og nedkjølning i de tre kar. Den krystallinske fase, som viste seg å bestå nesten utelukkende av cykloheksanonoksimhydroklorid, ble oppløst i eddiksyre og titrert potentiometrisk.

På denne måte ble 19,2 g (0,170 mol) cykloheksanonoksim utvunnet. Ytterligere ble det fra den cykloheksanholdige fase utvunnet 288,5 g (3,435 mol) cykloheksan og 2,3 g (0,010 mol) bis-nitroso-cykloheksan, ved kromatografisk analyse ble det funnet 9,3 g (0,079 mol) klor-cykloheksan, 3,6 g (0,025 mol) cykloheksylnitrat og 0,6 g (0,005 mol) nitrocykloheksan.

Omdannelsen av cykloheksan viste seg å være 8,4% med et nettoutbytte av cykloheksanonoksim pluss bis-nitroso-cykloheksan på 60,4%, av klorcykloheksan på 25,1%, av cykloheksylnitrat på 8% og av nitro-cykloheksan på 1,7%.

E K S E M P E L 4

Den anvendte apparatur bestod av fire like, tomme reaktorer, som var forbundet til hverandre i serie, idet hver av dem hadde en kapasitet på 50 cm³ (se fig. 1.).

Den ytre temperatur ble holdt ved ca. 250°C ved hjelp av varmekapper, mens den indre temperatur varierte fra et minimum på 240°C til maksimum på 280°C .

Gjennom røret ble det ført en gassformet strøm av cykloheksan med en strømningshastighet på 210 g/h (2,5 mol/h) og av HCl med en strømningshastighet på 24 l/h (1 mol/h), gjennom røret 19 ble det ført nitrogenoksyd med en strømningshastighet på 120 l/h (5,0 mol/h), mens det ble tilført klor gjennom rørene 14, 15, 16 og 17 med en total strømningshastighet, målt i røret 13, på 1.7.8 g/h (0,250 mol/h).

Reaksjonsproduktene, som kom ut av reaktorene 1, 2, 3 og 4 ble nedkjølt til henholdsvis $45 - 55^{\circ}\text{C}$ i kjøleorganene 5, 6, 7 og 8 ved hjelp av et eksternt kjølebad, slik at alt cykloalkanonoksimhydrokloridet ble kondensert, mens samtidig alt cykloheksan ble holdt i gassfase. De gassarter, som kom ut av hver reaktor, ble derefter forenet med det nettopp innstrømmende klor i blandere 10, 11 og 12. Ved utgangssiden av reaktoren 4 ble reaksjonsgassene nedkjølet med vann til 10°C for å kondensere det meste av cykloheksanet. Cykloheksanet ble derefter kondensert fullstendig ved ytterligere nedkjøling i tre etter hverandre følgende kar til -80°C . De ikke-kondenserbare gasser ble derefter vasket med en vandig oppløsning av NaOH for å absorbere det dannede HCl, og det overskytende nitrogenoksyd ble resirkulert.

Efter 2 timers drift ble det oppnådd en krystallinsk og en cykloheksanholdig fase, som stammet fra den første vannavkjøling og fra de tre kar. Den krystallinske fase bestod hovedsakelig av cykloheksanonoksimhydroklorid. Efter å ha blitt oppløst i eddiksyre ble det titrert potentiometrisk, hvorved nærværet av 22,6 g (0,201 mol) cykloheksanonoksim ble påvist.

Fra den cykloheksanholdige fase ble det utvunnet 394 g (4,69 mol) cykloheksan og 2,3 g (0,010 mol) bis-nitrosocykloheksan, ved kromatografisk analyse ble det funnet ytterligere 3,9 g (0,033 mol) klor-cykloheksan, 3,8 g (0,025 mol) 1,1-diklor-

118433

cykloheksan og spor av cykloheksylnitrat (0,007 mol) og nitro-cykloheksan (0,005 mol). Omdannelsen av cykloheksan andro seg derfor til 6,2% med et nettoutbytte av cykloheksanonoksim + bis-nitroso-cykloheksan på 71,0%, av klor-cykloheksan på 10,6%, av 1,1-diklor-cykloheksan på 8,1%, av cykloheksylnitrat på 2,4% og av nitro-cykloheksan på 1,6%.

E K S E M P E L 5

Inn i en omvendt U-formet reaktor med en total lengde på 100 cm og en innvendig diameter på 17 mm, som inneholdt blyglassand med en kornstørrelsesdiameter på 0,1 mm, hvilken sand virket som en fortynnet fluidisert masse som ble oppvarmet ved hjelp av eksterne oppvarmingsorganer, ble ført en gassformet blanding, som bestod av cykloheksan, nitrogenoksyd, klor og hydrogenklorid med en strømningshastighet pr. time på henholdsvis 210 g (2,50 mol/h), 120 l (5,0 mol/h), 17,8 g (0,250 mol/h) og 24 l (1,0 mol/h), mens det gjennom en liten tilførselsskrue ble tilført 100 cm³ glassperler/h til reaktoren.

Gjennom hele forsøket var temperaturen av den oppadstigende arm av den omvendte U-reaktor 250°C, og temperaturen av den nedadgående arm av denne var 280°C. De gasser, som kom ut av reaktoren, ble avkjølt ved hjelp av cykloheksan, som stammet fra kondenseringen av reaksjonsgassene og ved den derpå følgende avkjøling i tre kjølekar ved -80°C.

Efter at reaksjonen hadde pågått i 2 timer, ble det oppnådd en cykloheksanholdig og en halvfast fase, hvorved denne siste nesten fullstendig bestod av cykloheksanonoksimhydroklorid. Denne sist anførte fase, som ble oppløst i eddiksyre, ble titrert potensiometrisk og utviste et innhold av cykloheksanonoksim på 23,6 g (0,209).

Fra den cykloheksanholdige fase ble det utvunnet 3,91 g (4,66 mol) cykloheksan og 2,3 g (0,010 mol) bis-nitroso-cykloheksan, og den kromatografiske analyse viste ytterligere nærværet av 8,4 g (0,271 mol) klorcykloheksan, 3,8 g (0,026 mol) cykloheksylnitrat og 0,7 g (0,005 mol) nitrocykloheksan.

Cykloheksanomdannelsen androg seg således til 6,8% med et nettoutbytte av cykloheksanonoksim + bis-nitroso-cykloheksan på 57,4%, av klorcykloheksan på 21,0%, av cykloheksylnitrat på 7,6% og av nitrocykloheksan på 1,5%.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av cykloalkanonoksimer ved å omsette et usubstituert cykloalkan med 5 - 8 C-atomer med et oksyd av nitrogen (eller gasser, som inneholder slike oksyder) i nærvær av halogener og/eller nitrosylhalogenider og eventuelt også i nærvær av hydrogenhalogenider og vanndamp, k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen utføres i dampfase ved temperaturer mellom 150 og 650°C og med reaksjonstider, som ligger mellom 0,1 og 10 sekunder, men fortrinnsvis mellom 0,1 og 5 sekunder.

2. Fremgangsmåte ifølge foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaksjonstemperaturen holdes mellom 200 og 450°C.

3. Fremgangsmåte ifølge foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at de molære forhold mellom halogenet og/eller nitrosylhalogenidet, nitrogenoksydet og cykloalkanet ligger mellom 1:2:2 og 1:40:20.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 789.732

118433

