



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1999/09/20
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2000/03/21
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/04/13
(30) Priorité/Priority: 1998/09/21 (98 11734) FR

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

(72) Inventeurs/Inventors:
OLLIVIER, JEAN, FR;
DRUTEL, DAMIEN, FR

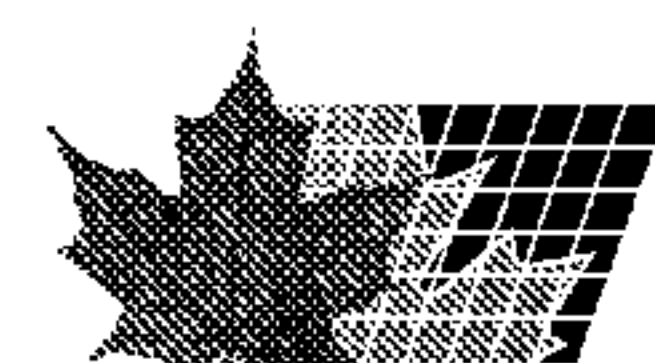
(73) Propriétaire/Owner:
ATOFINA, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE LAURYLACTAME PAR PHOTONITROSATION DE CYCLODODECANE ET TRANSPOSITION DE BECKMANN EN PRESENCE D'ACIDE METHANESULFONIQUE
(54) Title: PREPARATION OF LAURYLACTAM THROUGH CYCLODODECANE PHOTONITROSATION AND BECKMANN TRANSPOSITION IN THE PRESENCE OF METHANESULFONIC ACID

(57) **Abrégé/Abstract:**

Le lauryllactame est préparé en faisant réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans un solvant organique, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène en présence d'acide méthanesulfonique pour former l'oxime de la cyclododécane, et en soumettant l'oxime à une transposition de Beckmann en présence d'acide méthanesulfonique. L'utilisation de l'acide méthanesulfonique permet de pallier aux inconvénients reliés à l'utilisation conventionnelle de l'acide sulfurique dans les étapes de photonitrosation et de transposition de Beckmann.



**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LAURYLLACTAME PAR
PHOTONITROSATION DE CYCLODODÉCANE ET TRANSPOSITION DE
BECKMANN EN PRÉSENCE D'ACIDE MÉTHANESULFONIQUE**

ABRÉGÉ

Le lauryllactame est préparé en faisant réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans un solvant organique, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène en présence d'acide méthanesulfonique pour former l'oxime de la cyclododécane, et en soumettant l'oxime à une transposition de Beckmann en présence d'acide méthanesulfonique. L'utilisation de l'acide méthanesulfonique permet de pallier aux inconvénients liés à l'utilisation conventionnelle de l'acide sulfurique dans les étapes de photonitrosation et de transposition de Beckmann.

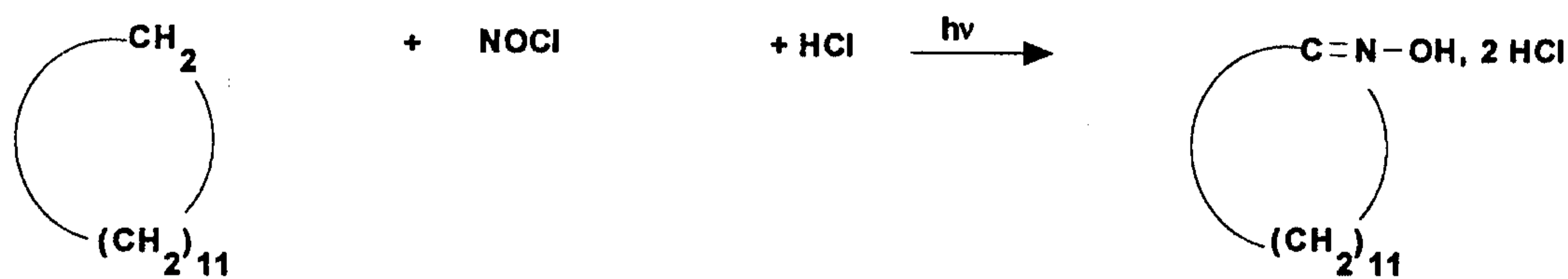
**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE LAURYLACTAME PAR
PHOTONITROSATION DE CYCLODODÉCANE ET TRANSPOSITION DE
BECKMANN EN PRÉSENCE D'ACIDE MÉTHANESULFONIQUE**

5 La présente invention se rapporte à la préparation du lauryllactame qui constitue le monomère de base du polyamide 12. Plus précisément, elle concerne un procédé de préparation du lauryllactame à partir de cyclododécane dans lequel les étapes de photonitrosation et de transposition de Beckmann sont mises en oeuvre en présence d'acide méthanesulfonique.

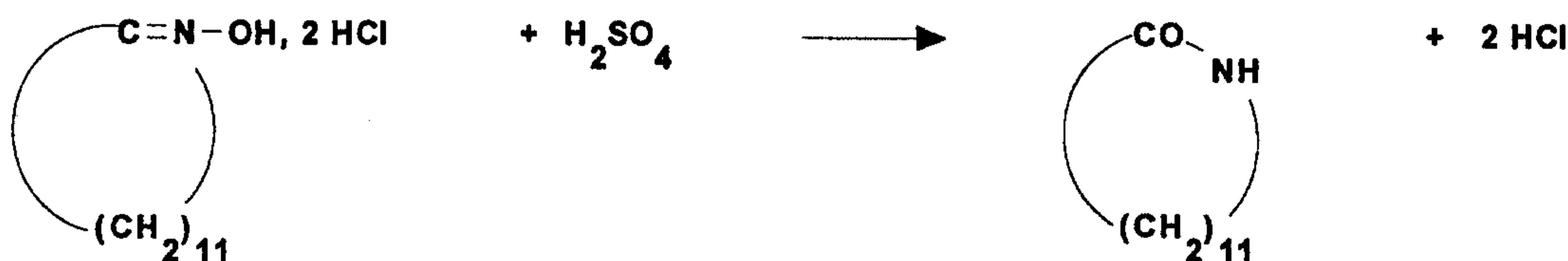
10 Le lauryllactame est largement utilisé pour la préparation du polyamide 12. Sa production à une échelle industrielle est bien connue (voir par exemple "Procédé de Pétrochimie", tome 2, pp.316-322, Édition Technip, 1986). On peut par exemple fabriquer le lauryllactame à partir de cyclododécane (procédé HÜLS et Ato Chimie), de cyclododécanone (procédé UBE) ou encore de monoozonide
15 du cyclododécatriène (procédé Snia Viscosa).

Dans le procédé développé par Ato Chimie, on obtient le lauryllactame en deux étapes:

- dans la première étape, on forme le chlorhydrate de l'oxime de la cyclododécanone par photonitrosation du cyclododécane solubilisé dans un
20 solvant chloré selon la réaction suivante :



- et, dans la deuxième étape, on soumet le produit de réaction à une transposition de Beckmann en présence d'acide sulfurique :



25 Le chlorhydrate d'oxime de la cyclododécanone formé au cours de la photonitrosation est solide et très stable, et il se dépose sur les parois des lampes

d'irradiation en contact avec le milieu réactionnel. Sous l'effet de la lumière, le dépôt se transforme progressivement en une substance goudronneuse qui, à plus ou moins long terme, entraîne l'arrêt de la réaction photochimique.

Pour surmonter cette difficulté, il est connu d'ajouter de l'acide sulfurique dans le mélange réactionnel (voir par exemple les brevets français Nos. 1.335.822 et 1.553.268).

De cette manière, l'acide sulfurique extrait le chlorhydrate d'oxime de la cyclododécanone au fur et à mesure de sa formation. Tout risque de dépôt étant ainsi écarté, il devient possible d'effectuer la réaction en continu.

L'emploi de l'acide sulfurique présente cependant des inconvénients, tant au niveau de la première que de la deuxième étape du procédé.

Dans l'étape de photonitrosation, l'acide sulfurique :

- colore le milieu réactionnel provoquant ainsi une perte du nombre des photons indispensables à la réaction,
- se disperse difficilement dans le milieu réactionnel du fait de sa viscosité élevée et de son caractère ionisé,
- réagit avec le chlorure de nitrosyle pour former du sulfate acide de nitrosyle, lequel sulfate contribue à dégrader le chlorhydrate de l'oxime,
- hydrolyse le chlorhydrate de l'oxime en cyclododécanone et hydroxylamine, et
- réagit avec l'agent nitrosant ce qui a pour effet de retarder le démarrage de la réaction et, par voie de conséquence de réduire la production.

Dans l'étape de transposition de Beckmann, la réaction est effectuée à une température élevée, supérieure à 135°C. De ce fait, les inconvénients liés à l'emploi d'acide sulfurique sont les suivants :

- en présence de composés organiques, l'acide sulfurique se décompose en libérant du dioxyde de soufre indésirable dont la teneur augmente au cours du recyclage de la phase organique contenant le cyclododécane n'ayant pas réagi,
- une partie de l'oxime est hydrolysée en la cétone correspondante,
- une partie du lactame est hydrolysé en l'acide aminé correspondant qui, dans les conditions du procédé, ne peut être récupéré et valorisé, et
- l'acide sulfurique est susceptible de décomposer le solvant chloré de la réaction entraîné par la phase acide en phosgène toxique pour l'homme.

De plus, 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, du fait notamment qu'il est nécessaire de mettre en oeuvre des étapes de concentration de l'acide et d'élimination des composés organiques.

5 Il a maintenant été trouvé que l'on peut pallier les inconvénients précités en remplaçant avantageusement l'acide sulfurique par l'acide méthanesulfonique, sans pour autant que le rendement global du procédé en soit affecté.

L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de préparation de lauryllactame qui comprend les étapes:

10 a) on fait réagir photochimiquement le cyclododécane solubilisé dans un solvant organique, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène en présence d'un acide pour former l'oxime de la cyclododécane, et

b) on soumet l'oxime obtenue à l'étape (a) à une transposition de Beckmann en présence d'un acide,

15 et qui est caractérisé en ce que l'acide mis en oeuvre dans les étapes (a) et (b) est l'acide méthanesulfonique.

Étape de photonitrosation

Pour effectuer l'étape de photonitrosation, on procède en général dans un réacteur dans lequel on introduit un mélange comprenant du cyclododécane en solution dans un solvant organique et de l'acide méthanesulfonique, du chlorure d'hydrogène et un agent nitrosant, et on irradie avec de la lumière.

Le cyclododécane peut être obtenu selon des méthodes connues de l'homme du métier, par exemple par cyclotrimérisation du butadiène et hydrogénation du cyclotriène formé.

25 Le cyclododécane est solubilisé dans un solvant organique approprié, par exemple un hydrocarbure chloré tel que le chloroforme et le chlorobenzène. La teneur en cyclododécane dans la solution est généralement comprise entre 0,1 et 40 % en poids, et de préférence 20 et 30 % en poids, par rapport au poids total de la solution.

30 L'acide méthanesulfonique est généralement employé sous la forme d'une solution aqueuse dont la teneur peut varier entre 70 et 90 % en poids, de préférence 95 et 99 % en poids.

L'acide méthanesulfonique mis en oeuvre représente en général 6 à 12 % du volume du milieu réactionnel, et de préférence 8 à 9 %.

L'agent nitrosant est choisi de préférence parmi le chlorure de nitrosyle, un mélange d'oxyde nitrique et de chlore, et les composés susceptibles de former du chlorure de nitrosyle dans le milieu réactionnel, par exemple des alkyl nitrites qui réagissent avec le chlorure d'hydrogène. Le chlorure de nitrosyle est particulièrement préféré.

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

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

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 généralement entre 500 et 700 nm, et de préférence 565 et 620 nm.

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. L'expression "agitation vigoureuse" telle qu'utilisée dans le présent contexte s'entend d'une agitation telle que le volume réactionnel est renouvelé au moins 100 fois par heure. On peut pour cela utiliser tout moyen d'agitation comme, par exemple, une ou plusieurs turbines ou pompes de recirculation.

La photonitrosation est généralement réalisée dans un réacteur pouvant fonctionner de manière discontinue ou continue. On préfère opérer en continu.

Après l'irradiation, le mélange réactionnel est décanté et l'on récupère l'oxime de la cyclododécane dans la phase acide. La teneur en oxime de la cyclododécane dans la phase acide peut varier dans une large mesure. Toutefois, pour des raisons liées aux conditions industrielles, on préfère une teneur en oxime comprise entre 10 et 40 % en poids, et mieux encore 25 et 35 %.

Étape de transposition de Beckman

L'étape de transposition de Beckmann est généralement effectuée dans un réacteur opérant à chaud et sous une agitation vigoureuse.

La cyclododécanone oxime obtenue à l'issue de l'étape de photonitrosation est généralement introduite telle quelle dans le réacteur. 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 oeuvre de manière continue ou discontinue.

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

La transposition est mise en oeuvre dans des conditions d'agitation vigoureuse telle que définie ci-avant.

On récupère ainsi une solution de lauryllactame dans l'acide méthanesulfonique. Cette solution est généralement soumise à un ou plusieurs traitements de séparation et de purification pour obtenir le lauryllactame ayant une pureté supérieure à 99 %.

On peut facilement purifier l'acide méthanesulfonique récupéré, par exemple, par simple distillation et le réintroduire dans le procédé.

Les exemples non-limitatifs suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE

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, du chlorure de nitrosyle et une solution aqueuse d'acide méthanesulfonique à 90 %. 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. Le volume de la solution d'acide méthanesulfonique introduit représente 10 % du volume total du milieu réactionnel.

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 réactionnel est soutiré en continu à raison de 1,1 l/h environ et
5 décanté. En régime stationnaire, on récupère 0,52 mole/h de chlorhydrate d'oxime de la cyclododécanone et 0,00867 mole/h de chlorhydrate d'oxime de la chlorocyclododécanone dans la phase aqueuse, 0,0208 mole/h de monochlorocyclododécane et $8,25 \times 10^{-4}$ mole/h de dichlorocyclododécane dans la phase organique.

10 Le nombre de moles de cyclododécane converti en heure est égal à 0,55. La sélectivité molaire en chlorhydrate d'oxime de la cyclododécanone est égale à 0,928 calculée sur la base du cyclododécane ayant réagi.

b) Transposition de Beckmann

À 100 g d'acide méthanesulfonique maintenu à 120°C et sous agitation, on
15 ajoute en 1 heure 231 g de la phase acide décantée de l'étape (a) qui contient 31 % en poids d'oxime de la cyclododécanone (0,363 mole). Le milieu réactionnel est porté à 135-140°C pendant 1 heure pour parachever la transposition.

Au milieu réactionnel, on ajoute de l'eau (30 % en poids) pour faire précipiter le lauryllactame et on filtre. Le gâteau de filtration est dissous dans un
20 mélange cyclohexane/toluène (50/50 v/v) et recristallisé. L'opération est renouvelée deux fois.

On récupère ainsi 70,9 g de lauryllactame (rendement: 99 %).

Le rendement total de la synthèse du lauryllactame est égal à 91,8 % (0,928 x 99 %).

EXEMPLE COMPARATIF

On procède dans les conditions de l'exemple précédent modifiées en remplaçant l'acide méthanesulfonique par de l'acide sulfurique.

a) Photonitrosation

En régime stationnaire, on récupère 0,433 mole/h de chlorhydrate d'oxime
30 de la cyclododécanone et 0,011 mole/h de chlorhydrate d'oxime de la chlorocyclododécanone dans la phase aqueuse, 0,016 mole/h de monochlorocyclododécane et 5×10^{-4} 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 chlorhydrate d'oxime de la cyclododécanone est égale à 0,875 calculé sur la base du cyclododécane ayant réagi.

5 **b- Transposition de Beckmann**

À 100 g d'acide sulfurique à 98 % maintenu à 120°C et sous agitation, on ajoute en une heure 250 g de la phase acide décantée de l'étape (a) qui contient 30 % en poids d'oxime de la cyclododécanone (0,38 mole). Après 1 heure à 135-140°C, le milieu réactionnel contient outre le lauryllactame, 1,125 g de
10 cyclododécanone, 0,75 g d'acide 12-aminododécanoïque et environ 500 ppm de dioxyde de soufre. Les gaz de transposition contiennent du dioxyde de soufre (pour une quantité correspondant à la décomposition d'environ 1 % de l'acide sulfurique de départ) et plusieurs dizaines de ppm de phosgène.

Après extraction dans les conditions de l'exemple 1, on récupère 73,12 g
15 de lauryllactame (rendement: 97,5 %).

Le rendement total de la synthèse du lauryllactame est égal à 85 %.

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 du lauryllactame caractérisé en ce que :
 - a) on fait réagir photochimiquement du cyclododécane solubilisé dans un solvant organique, un agent nitrosant et du chlorure d'hydrogène en présence d'acide méthanesulfonique pour former l'oxime de la cyclododécane; et
 - b) on soumet l'oxime obtenue à l'étape (a) à une transposition de Beckmann en présence d'acide méthanesulfonique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant organique est un hydrocarbure chloré.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le solvant est le chloroforme ou le chlorobenzène.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide méthanesulfonique utilisé à l'étape (a) représente 6 à 12 % du volume du milieu réactionnel.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'acide méthanesulfonique représente 8 à 9 % du volume du milieu réactionnel.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'à l'étape (b), l'oxime est utilisée sous forme d'une solution contenant 10 à 40 % en poids d'oxime dans l'acide méthanesulfonique.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la solution utilisée à l'étape (b) contient 25 à 35 % en poids d'oxime.