

Temperaturerhöhung kann mittels einer Thermokette gemessen werden. Diese Methode ist sehr empfindlich, allerdings muß die Absorptionsflüssigkeit von Zeit zu Zeit erneuert werden. Analog kann z. B. die Wärmetönung bei der Verbrennung von Wasserstoff in Gasphase mittels mehrerer in Serie geschalteter Thermolemente quantitativ erfaßt werden²⁰⁻²²). Nach diesem Prinzip arbeitet z. B. der sog. Deoxo-Indicator¹), in dem der Sauerstoff mit Wasserstoff an einem Palladium-Tonerde-Katalysator umgesetzt wird²³). Störend wirken alle im Abschnitt 2c angeführten Verunreinigungen.

Das aussichtsreichste Verfahren zur kontinuierlichen Messung kleinster Sauerstoff-Mengen (einiger ppm) scheint jedoch das der elektrochemischen Messung der Sauerstoff-

Konzentration zu sein^{24, 25}). *P. Hersch*²⁶) beschreibt eine Zelle, bei welcher der Sauerstoff an einer aus Alkalilauge herausragenden Platin-Kathode elektrochemisch reduziert wird. Schon geringste Spuren Sauerstoff lassen sich auf diese Weise kontinuierlich bestimmen.

Die galvanische Zelle des verbesserten „Hersch Oxygen-Meters“¹) enthält eine Silber-Kathode und eine besonders präparierte Cadmium-Anode^{27, 28}). Das Gerät erreicht eine extrem hohe Anzeigeempfindlichkeit (Normalmeßbereich 0 bis 10 ppm O₂). An Stelle der Anzeige kann ein Schreiber oder ein Regler angeschlossen werden.

Eingegangen am 1. Juni 1959 [A 993]

²¹) *P. Gmelin* in *Eucken-Jakob: Der Chemie-Ingenieur*, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1933, Bd. 2, Teil 4, S. 324.

²²) *A. T. Larsen* u. *E. C. White*, *J. Amer. chem. Soc.* 44, 20 [1922].

²³) *G. Cohn*, USP. 2631925 [1947].

²⁴) *F. Tödt*, diese Ztschr. 67, 266 [1955].

²⁵) *F. Tödt: Elektrochemische Sauerstoff-Messungen*, W. de Gruyter, Berlin 1958.

²⁶) *P. Hersch*, *Nature [London]* 169, 792 [1952].

²⁷) *P. Hersch*, EP. 707323 [1954]; EP. 750254 [1956].

²⁸) *J. Sagošchen*, *Chem. Rdsch. [Solothurn]* 10, 418 [1957]; *Prakt. Chem. [Wien]* 8, 321 [1957].

Cyclohexanon-oxim durch katalytische Wasserstoff-peroxyd-Oxydation von Cyclohexylamin

Von Dr. K. KAHR*)

Forschungslaboratorium der Holzverzuckerungs AG. Domat/Ems, Schweiz

Cyclohexylamin läßt sich durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von löslichen Salzen der Wolfram-, Molybdän- und Uransäure, insbes. von Alkali- und Cyclohexylamin-Wolframat, als Katalysatoren zu 98% in das Cyclohexanon-oxim überführen. Als Zwischenprodukt wurde die feste Additions-Verbindung von 1 Mol Cyclohexylamin und 1 Mol Cyclohexanon-oxim isoliert, aus welcher durch Wasserdampfdestillation das Oxim und Amin getrennt, und letzteres sowie die durch Ausfrieren eingeeengte Katalysator-Lösung wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Eine technische Herstellung wird beschrieben und die Bedeutung für ein neues Verfahren zur Herstellung von ε-Caprolactam und Nylon 6 bei Verwendung eines billigen Wasserstoffperoxyds dargelegt.

I. Einleitung

Das großtechnische Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanonoxim, vom Anilin ausgehend, über die katalytische Hydrierung zum Cyclohexylamin führt durch Hydrolyse des letzteren unter Ammoniak-Abspaltung zunächst zu einem Gemisch von Cyclohexanol/Cyclohexanon¹). Durch Umsetzung des Cyclohexanons mit Hydroxylamin oder dessen Salzen wird das Cyclohexanonoxim erhalten. Nuncmehr ist es möglich, ohne den Stickstoff im Cyclohexylamin-Molekül zu eliminieren, aus diesem direkt das Cyclohexanonoxim herzustellen.

Zum erstenmal überführten *E. Bamberger* und *R. Seligman*²) aliphatische Amine vom Typ >CH₂NH₂ durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäure oder Caroscher Säure in die Ketoxime. Die Methode gibt durch Weiteroxydation viele Nebenprodukte und hat technische keine Bedeutung. Anstatt der Caroschen Säure sind auch organische Persäuren verwendet worden³), doch wird hierbei aus Cyclohexylamin überwiegend Nitroso-cyclohexanon erhalten, das zum Cyclohexanonoxim erst noch umgelagert werden muß. Auch ist ein Verfahren zur Oxydation von Cyclohexylamin mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ameisensäureestern⁴) bekannt geworden. Nach diesem Verfahren wird das Cyclohexyl-hydroxylamin neben anderen Oxydationsprodukten, aber kein Cyclohexanonoxim, erhalten.

*) Neue Anschrift: Badische Anilin- und Sodafabrik AG., Ludwigshafen/Rh.

¹) *W. Schmidt, K. Seydel* u. *H. Kröper*, I.G. Farbenindustrie, DRP. 725083 [1938]; DRP. 727626 [1939]; DRP. 872342 [1940]; *G. Pöhler* u. *O. Stichnoth*, BASF, DBP. 1008730 [1955].

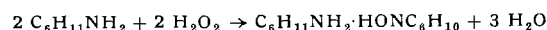
²) *Ber. dtsch. chem. Ges.* 36, 701 [1903].

³) *H. Krimm* u. *K. Hamann*, Farbenfabriken Bayer, DBP. 953069 [1952].

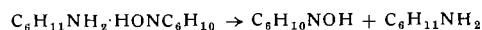
⁴) *W. Ruppert*, BASF, DBP. 1004191 [1955].

II. Reaktionsverlauf

Die katalytische Oxydation von Cyclohexylamin mit Wasserstoffperoxyd verläuft exotherm und in vorwiegend wäßriger Phase nicht vollständig. Sie kommt bei einem hälftigen Umsatz zum Stillstand, wobei sich eine Additions-Verbindung vom gebildeten Cyclohexanonoxim und dem nicht umgesetzten Cyclohexylamin in stöchiometrischem Verhältnis abscheidet:



Die Amin-Oxim-Additionsverbindung kristallisiert in feinen Nadeln, spaltet sich wieder durch Auflösen oder höhere Temperatur und kann durch Destillation getrennt werden:



Führt man die katalytische Oxydation des Cyclohexylamins in genügender Menge wasser-mischbarer, einwertiger Alkohole, wie Methanol oder in Gemischen desselben mit Wasser aus, so gelingt die vollständige Oxydation zum Cyclohexanonoxim ohne Abscheidung der Additions-Verbindung. Nebenprodukte sind nur Cyclohexanon und Spuren des Nitrils. Sie werden bei hälftiger Oxydation nur in geringer, bei vollständiger Umsetzung in größerer Menge erhalten.

1. Reaktionsbedingungen

Zur Oxydation des Cyclohexylamins vermischt man die Ausgangssubstanz mit der wäßrigen Katalysatorlösung, setzt ca. 10% Methanol zu und läßt die Wasserstoffperoxyd-Lösung unter langsamem Rühren und Kühlen zulaufen.

Das Cyclohexylamin soll in der Reaktionslösung in 20- bis 25-proz. Lösung vorliegen. Vorteilhaft verwendet man die handelsübliche konzentrierte, ca. 35-gew.-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung. Die günstigste Oxim-Ausbeute konnte bei fast genau 50-proz. Umsatz des Cyclohexylamins zur Additionsverbindung erreicht werden.

Als Katalysatoren kommen die wasserlöslichen Salze der Wolframsäure, Molybdänsäure und Uransäure in Betracht, insbes. deren Alkalisalze und Cyclohexylaminsalze. Diese Salze bilden mit Wasserstoffperoxyd Peroxydsalze, die die katalytische Wirkung ausüben.

Die Wolframate sind wirksamer als die Molybdate; die Uranate haben die schlechtesten Katalysatoreigenschaften und oxydieren erst bei höheren Temperaturen (s. Tabelle 1).

| Temp. °C | % Umsatz des Amins | | |
|-------------|-----------------------|----------------------|-------------|
| | Natrium- wolframat | Natrium- molybdat | Amin-uranat |
| 15 | 44,2 | 25,4 | kein |
| 25 | — | 19,8 | geringer |
| 45 | — | 15,0 | 2,6 |
| 60 | — | — | 5,6 |

Tabelle 1. Einfluß der Katalysatoren auf den Umsatz des Cyclohexylamins bei verschiedenen Temperaturen. Mol-Verhältnis Amin: $H_2O_2 = 1:1$; Katalysator-Menge 2 Mol-%/Mol Amin; Oxydations-Zeit 1 h

Die Wirksamkeit von Natrium-wolframat und Cyclohexylamin-wolframat ist fast gleich. Bis zu einer Katalysatormenge von 1 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Cyclohexylamin, stieg der Umsatz sehr schnell an und erreichte bei 1–2 Mol-% den höchsten Wert. Eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge bewirkte eine vorzeitige Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und erhöhte die Bildung des Cyclohexanons (s. Abb. 1).

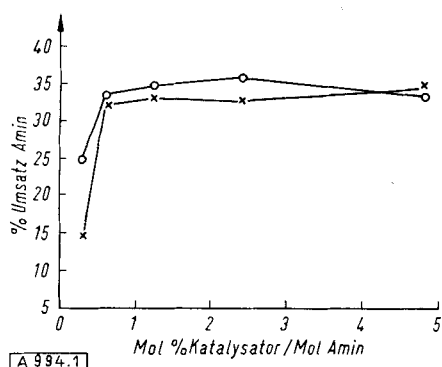


Abb. 1. Abhängigkeit des Cyclohexylamin-Umsatzes von der Menge des Natrium-wolframats (—o—o—o—) und Cyclohexylamin-wolframats (—x—x—x—) als Katalysatoren. Mol-Verhältnis Amin: $H_2O_2 = 1:0,8$; Oxydations-Temperatur 15 °C; Oxydations-Zeit 1 h

Die Oxydationstemperatur des Cyclohexylamins soll bei der Verwendung von Wolframat möglichst tief gehalten werden. Unterhalb 10 °C wird die Oxydation stark gehemmt und die Reaktion kann bei genügend hoher

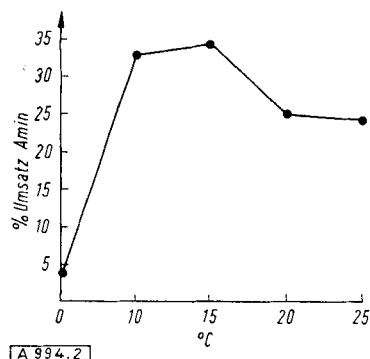


Abb. 2. Abhängigkeit des Cyclohexylamin-Umsatzes von der Temperatur. Mol-Verhältnis Amin: $H_2O_2 = 1:0,8$; Katalysator-Menge 2 Mol-% Amin-wolframat/Mol Amin; Oxydations-Zeit 1 h

Wasserstoffperoxyd-Konzentration plötzlich unter starker Wärmeentwicklung durchgehen. Oberhalb 20 °C ist die Wasserstoffperoxyd-Zersetzung schon merklich und der Umsatz des Cyclohexylamins sinkt. Die günstigste Temperatur liegt um 15 °C (s. Abb. 2).

Die Reaktionsgeschwindigkeit soll so bemessen sein, daß das Wasserstoffperoxyd laufend durch die Reaktion verbraucht wird. Dieses wird durch die stetige Abführung der Reaktionswärme erkannt. Die Wasserstoffperoxyd-Konzentration beträgt dann 0,2 bis 0,5%. Bei einer Konzentrationserhöhung über 0,5% verläuft die Oxydation zu rasch; es wird eine gelbliche Färbung der sonst farblosen Reaktionslösung beobachtet. Im allgemeinen soll die Oxydationszeit zwischen einer und drei Stunden liegen.

Die Wasserstoffperoxyd-Menge hat den größten Einfluß auf den Umsatz des Cyclohexylamins. Aus Abb. 3 ist mit steigendem Mol-Verhältnis des Wasserstoffperoxyds und steigendem Umsatz des Cyclohexylamins die vermehrte Cyclohexanon-Bildung unter gleichzeitiger Verminderung der Oxim-Menge zu ersehen.

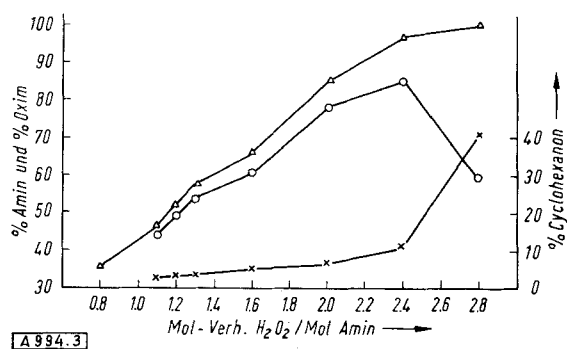


Abb. 3. Umsatz von Cyclohexylamin (—Δ—Δ—Δ—), Bildung von Cyclohexanonoxim (—o—o—o—) und Cyclohexanon (—x—x—x—) in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxyd-Menge. Katalysator-Menge 2 Mol-% Na_2WO_4 /Mol Amin; Oxydationstemperatur 15 °C; Oxydations-Zeit 1½ bis 2 h; Zusatz der erforderlichen Menge Methanol

Der höchste Cyclohexylamin-Umsatz zum Oxim wird zwar mit 2,4 Mol Wasserstoffperoxyd mit 85,7% erreicht, aber der Cyclohexanon-Anfall beträgt dann 11,2%. Mit 2,8 Mol Wasserstoffperoxyd erhält man erst einen 100-proz. Umsatz des Cyclohexylamins. Hierbei wurde die Amin-Oxim-Additionsverbindung durch vermehrte Zugabe von Methanol in Lösung gehalten.

Das optimale Mol-Verhältnis zur Herstellung der Amin-Oxim-Additionsverbindung ist 1,2 Mol Wasserstoffperoxyd auf 1 Mol Cyclohexylamin.

III. Technische Versuche

Im technischen Maßstab ergaben sich große Schwierigkeiten, da durch die Verwendung von Metallgefäßen die Oxim-Ausbeute sprunghaft sank.

Das Wasserstoffperoxyd wurde vorzeitig durch Spuren von Schwermetallen oder in Berührung mit der Metallwand zersetzt und die Oxydation des Cyclohexylamins verlief unvollständig. Durch geringe Mengen an Stabilisatoren konnte die Zersetzung jedoch vermieden werden. Als geeignet erwiesen sich 0,5% Magnesiumsulfat + 2 Äqu. Wasserglas + 1 Äqu. Schwefelsäure oder auch z. B. 1% Trilon B (bezogen auf Cyclohexylamin) (s. Tabelle 2).

Es wurde chargenweise in einem Rührwerk oxydiert und durch kaskadenförmige Nachschaltung von mehreren Rührwerken hintereinander ein kontinuierlicher Ablauf erreicht. Bei kontinuierlicher Fahrweise und Zurückführen des nicht umgesetzten Amins und der Katalysatorlösung

