

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 Thermoelemente 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-

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].

Konzentration zu sein^{24, 25}). P. Hersch²⁶) 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]

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. Sagoschen, 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 eingeengte 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. Nunmehr ist es möglich, ohne den Stickstoff im Cyclohexylamin-Molekül zu eliminieren, aus diesem direkt das Cyclohexanonoxim herzustellen.

Zum erstenmal überführten E. Bamberger und R. Seligman²) 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 technisch keine Bedeutung. Anstatt der Caroschen Säure sind auch organische Persäuren verwendet worden³), doch wird hierbei aus Cyclohexylamin überwiegend Nitroso-cyclohexan 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 Soda-fabrik 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 Additionsverbindung 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 Additionsverbindung. 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 Ausgangsstoffsubstanz 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 Alkalosalze 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-uramat
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 Cyclohexanon (s. Abb. 1).

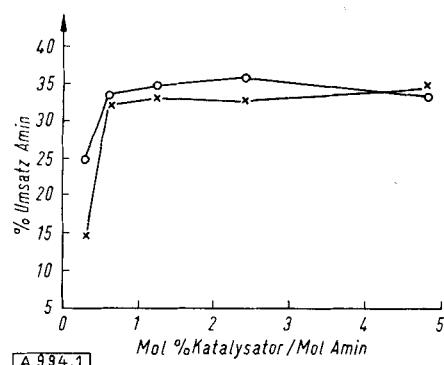


Abb. 1. Abhängigkeit des Cyclohexylamin-Umsatzes von der Menge des Natrium-wolframat (---o---o---) und Cyclohexylamin-wolframat (---x---x---) als Katalysatoren. Mol-Verhältnis Amin: $H_2O_2 = 1:0,8$; Oxydations-Temperatur 15 °C; Oxydations-Zeit 1 h

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

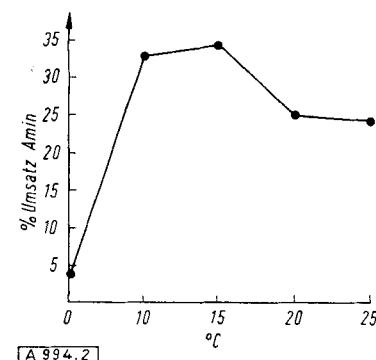


Abb. 2. Abhängigkeit des Cyclohexylamin-Umsatzes von der Temperatur. Mol-Verhältnis Amin: $H_2O_2 = 1:0,8$; Katalysator-Menge 2 Mol-% Amin-wolframat/Mol Amin; Oxydations-Zeit 1 h

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 Veränderung der Oxim-Menge zu erkennen.

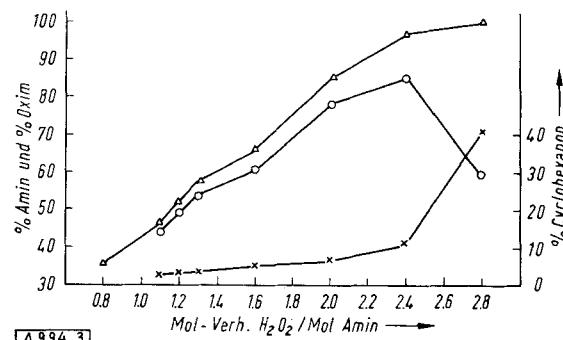


Abb. 3. Umsatz von Cyclohexylamin (---Δ---Δ---Δ---), Bildung von Cyclohexanoxim (---o---o---o---) und Cyclohexanon (---x---x---x---) in Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxyd-Menge. Katalysator-Menge 2 Mol-% Na_2WO_4 /Mol Amin; Oxydationstemperatur 15 °C; Oxydations-Zeit 1½ bis 2 h; Zusatz der erforderlichen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

Gefäß-Material	Stabilisator in Gew.-% bez. auf Amin	% Umsatz Amin	% Umsatz H_2O_2
Glas	ohne	52	86,7
Email	ohne	38	64,3
Eisen	ohne	30	50,0
V_4A	ohne	37	61,7
V_4A	0,5 % $MgSO_4$: Wasserglas = 1 : 2	52,9	88,2
V_4A	0,5 % $MgSO_4$ + Wasserglas + H_2SO_4	54,0	90,0
V_4A	1 % Metazinnsäure	35,2	58,7
V_4A	1 % Harnstoff	44,2	73,7
V_4A	1 % Gelatine	53,4	89,0
V_4A	1 % Trilon B	54,4	90,7

Tabelle 2. Wirkung von Stabilisatoren auf den Umsatz von Cyclohexylamin und Wasserstoffperoxyd. Mol-Verhältnis Amin: H_2O_2 = 1 : 1,2; Katalysator-Menge 2 Mol-% Natrium-wolframat/Mol Amin; Oxydations-Temperatur 15 °C; Oxydations-Zeit 2 $\frac{1}{2}$ h; Amin: CH_3OH = 1 : 0,4

zeigte sich, daß bei störungsfreiem Verlauf der Oxydation und einem Cyclohexanon-Spiegel von ca. 1%, bezogen auf das gebildete Oxim, keine Neubildung von Cyclohexanon mehr eintritt.

Die Menge der Katalysatorlösung bei der Oxydation betrug 3 Vol. Teile/1 Vol. Teil Cyclohexylamin, die Katalysatormenge 2 Mol-% Natriumwolframat/1 Mol Amin, der Methanol-Zusatz 0,4 Vol. Teile/1 Vol. Teil Amin. Das Molverhältnis von Wasserstoffperoxyd war 1,2 Mol/1 Mol Amin; Stabilisator-Zusatz bezogen auf Amin 0,5 Gew.-% $MgSO_4$ + 2 Äqu. Wasserglas + 1 Äqu. H_2SO_4 ; Oxydationstemperatur 17 °C. Abb. 4 zeigt ein Schema der Anlage.

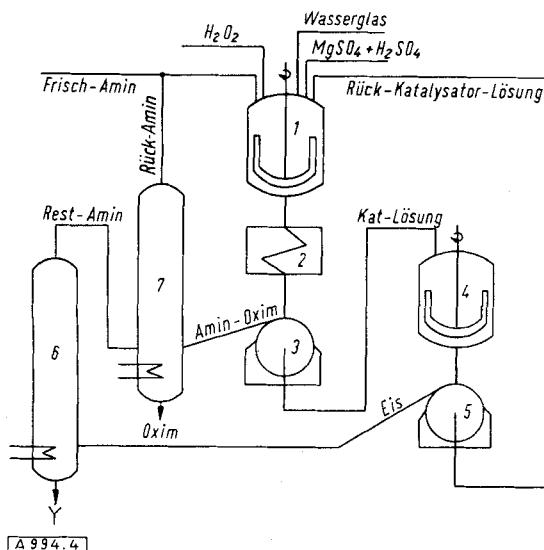


Abb. 4. Schema der Oxydations-Anlage. Oxydations-Rührwerk (1), Kühlung (2), Zentrifuge (3), Ausfrierfährwerk (4), Zentrifuge (5), Eiswasser-Destillationskolonne (6), Amin-Oxim-Destillationskolonne (7)

Das Rührwerk (1) hatte 75 l Inhalt, 50 cm Durchmesser und bestand aus V_4A -Material. Im Doppelmantel konnte Kühlsole mit einer Pumpe umgewälzt werden. Die beste Rührung wurde mit einem Blattrührer nach System Blanché aus V_4A erzielt, dessen Durchmesser nahezu die Hälfte des Rührwerk-Durchmessers hatte; Tourenzahl 90–100/min.

Der Rührer sollte die Reaktionsmischung von oben nach unten gut umwälzen. Bei geringer Tourenzahl entstanden in den unteren und oberen Schichten Temperatur-Differenzen. Bei hoher Tourenzahl trat Schäumen unter Zersetzung des Wasserstoffperoxyds ein. Alle Lösungen der Reaktionskomponenten ließ man getrennt in das Reaktionsgefäß von oben in den Rührerwirbel der Lösung einfließen. Die Wasserstoffperoxyd-Lösung tropfte man durch eine Vielzahl von Kapillaren ein.

In einer Charge wurden ca. 14 l Cyclohexylamin mit 45 l Katalysatorlösung und 2 l Stabilisatorlösung umgesetzt. Aus dieser Charge wurden ca. 7 kg Oxim in Form der kristallisierten Amin-Oxim-Additionsverbindung gewonnen. Die Amin-Oxim-Kristalle haben feucht einen Schmelzpunkt von etwa 30 °C. Mit dem als Nebenprodukt in der Oxydationslösung entstandenen Cyclohexanon kann der Schmelzpunkt des Amin-Oxims bis auf 19 °C sinken. Unterhalb 15 °C geht die Oxydation träge und stoßweise vor sich. Der verbleibende Temperaturbereich liegt demnach

zwischen 15 und 18 °C. Die Reaktionswärme stammt aus der exothermen Reaktion der Oxydation und der Kristallisationswärme der Amin-Oxim-Additionsverbindung. Gute Umsätze werden nur dann erhalten, wenn Oxydation und Kristallisation nicht zum Stillstand kommen. Eine Erhöhung der Konzentration des Cyclohexylamins und die des Wasserstoffperoxyds bei Oxydations-Stillstand muß vermieden werden, da sonst ein Teil der Amin-Oxim-Kristalle aufgelöst wird. Beim Wiedereinsetzen der Oxydation steigt dann die Temperatur sprunghaft durch die plötzliche Kristallisation größerer Mengen des Amin-Oxims. Es folgt ein Schäumen unter Zersetzung des Wasserstoffperoxyds und erhöhte Bildung von Cyclohexanon. Für einen gleichmäßigen Anfall der Amin-Oxim-Kristalle ist es zunächst notwendig, eine gewisse Menge derselben jedem Ansatz vorzulegen, um die Katalysatorlösung damit zu sätigen und zu impfen. Die Katalysatorlösung muß in bestimmter Weise und Zeit mit dem Cyclohexylamin und mit der 35-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung umgesetzt werden.

Am zweckmäßigsten wird in zwei Stufen bzw. zwei Rührwerken gearbeitet. In der ersten Stufe setzt man in 2 h $\frac{4}{5}$ der erforderlichen Amin-Katalysator-Lösung und die gesamte Stabilisatorlösung mit $\frac{2}{3}$ der Wasserstoffperoxyd-Lösung um. In der zweiten Stufe folgt der Rest. Nach beendigter Reaktion läßt man die Mischung mit den Amin-Oxim-Kristallen noch eine halbe Stunde bei 17 °C ausreagieren und kühlte dann auf -2 °C ab. Die Katalysatorlösung wird von den Amin-Oxim-Kristallen abgetrennt.

Die auf -2 °C abgekühlte Kristallmischung aus der Oxydation zentrifugiert man in der mit Sole gekühlten Zentrifuge (3) ab, bedeckt sie mit ca. 15 % des Volumens mit Eiswasser und destilliert anschließend. Als Filtrat erhält man eine klare Katalysatorlösung mit dem Waschwasser.

Um aus der filtrierten Lösung den Katalysator wieder zu gewinnen, muß man das durch die Wasserstoffperoxyd-Lösung und das durch die Reaktion eingebrachte Wasser entfernen. Günstig erwies sich das Ausfrieren der Katalysatorlösung. Zusatz von 0,4 Vol.-Teilen Methanol auf 1 Vol.-Teil Cyclohexylamin zur vollständigen Bildung des Amin-Oxims bei der Oxydation reguliert die Abscheidung des Eises. Das Ausfrieren wird in dem mit Sole gekühlten Rührwerk (4) (bis -6 °C) in zwei Portionen vorgenommen. Wenn die Eiskristalle abzentrifugiert sind, ist die Katalysatorlösung nach Ergänzung des Verlustes wieder brauchbar.

In dem Eis der ausgefrorenen Katalysatorlösung befinden sich noch geringe Mengen Cyclohexylamin und Oxim, die durch die Kolonnen-Destillation (6) als Wasser-Azeotrop im Kopfprodukt zurückgewonnen werden.

Die Trennung des Amin-Oxims in seine Komponenten geschieht durch Wasser-Azeotrop-Destillation in einer Füllkörperkolonne, wobei das Amin als leichter siedendes Azeotrop rektifizierend als Kopfprodukt der Kolonne abgenommen wird, während das Oxim im Sumpf der Kolonne bleibt.

Die Amin-Oxim-Kristalle werden noch feucht mit soviel Wasser der Kolonne (7) zugeführt, daß das Cyclohexylamin quantitativ als ca. 35-proz. wäßrige Lösung am Kopf der Kolonne abgetrennt werden kann und das Oxim mit ca. 5% Wasser als Sumpfprodukt ausgetragen wird. Man destilliert bei 400 mm Hg; Kopftemperatur 77 °C, Sumpftemperatur 83 °C; Rücklaufverhältnis 3:1. Die Destillationszeit soll so kurz wie möglich sein. Es wird ein helles, sehr reines Oxim erhalten. Das überdestillierte Amin-Azeotrop enthält noch ca. 1% Cyclohexanon.

Nach dem Waschen und Trocknen hat das Oxim den Fp 88 °C. Die Beckmannsche Umlagerung mit Schwefelsäure ergibt nach dem Aufarbeiten ein ϵ -Caprolactam, das sich nicht von dem technisch bisher gewonnenen unterscheidet.

Bei dem hälftigen Umsatz des Cyclohexylamins zum Amin-oxim wurde eine 98- bis 99-proz. Ausbeute an Cyclohexanon-oxim und eine Wasserstoffperoxyd-Ausbeute von 91% erreicht. Der Katalysatorverlust betrug 3,3% WO_3 , dessen Wiedergewinnung möglich ist. Das Wasserstoffperoxyd wurde in der Katalysatorlösung kolorimetrisch mit Titansulfat und das Wolframat in der Katalysatorlösung und im ausgefrorenen Eis bzw. Eiswasser mit Zinn(II)-chlorid-Kalium-rhodanid nach *Freund* bestimmt.

Die Wirtschaftlichkeit des Cyclohexylamin-Oxydationsverfahrens⁵⁾ ist in großem Maße von den Kosten des Wasserstoffperoxyds abhängig.

Eingegangen am 18. August 1959 [A 994]

⁵⁾ K. Kahr, Inventa, DBP. 939808 (1952); (Schweiz. Prior. 1951).