

223652

223652

F - 13.606

23 AGO. 1955

A.12627- Case 2434 F



223652

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Ten Light Street, Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE CICLOHEXANONA"

Nuestro invento se refiere a la fabricación de ciclohexanona.

La ciclohexanona es un importante disolvente y producto químico intermedio. Se usa mucho en la formula-

223652



ción de concentrados para las plagas y en la fabricación de la oxima de ciclohexanona. La oxima puede ser reagrupada a caprolactama, que es una materia fácilmente polimerizable para dar un excelente polímero formador de fibra.

5 La ciclohexanona ha sido preparada anteriormente de varios modos, entre ellos la oxidación con aire de ciclohexano y la oxidación del ciclohexanol resultante de la hidrogenación de fenol. La ciclohexanona ha sido producida también por acidificación de soluciones acuosas de las sales
10 del nitro-ciclo-hexano usando ácidos minerales fuertes. Por consiguiente, una solución acuosa de la sal sódica del nitro-ciclo-hexano puede acidificarse con ácido sulfúrico para producir ciclohexanona y otros productos con rendimientos de
15 como base la sal sódica cargada del nitro-ciclo-hexano.

El procedimiento de nuestro invento comprende la adición de una solución acuosa de una sal por lo menos del nitro-ciclo-hexano a un medio acuoso mantenido a un pH de 1 a 2 por la adición de dióxido de azufre, compuesto que
20 tiene propiedades reductoras así como propiedades ácidas. La ciclohexanona producida puede recuperarse luego de la mezcla acuosa de reacción. El procedimiento es adaptable a funcionamiento continuo, siendo muy rápida la reacción y sin que se requiera tiempos de contacto prolongados.

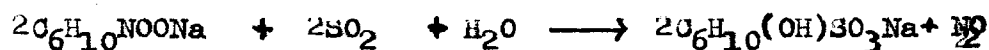
25 En el procedimiento de nuestro invento, se obtienen rendimientos sustancialmente cuantitativos del producto deseado. Nuestro procedimiento produce ciclohexanona de alta

223652

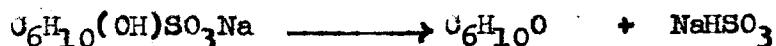


pureza; cuando la ciclohexanona se convierte por medio de hidroxil-amina en la oxima de la ciclohexanona y la oxima se reagrupa para formar caprolactama, a la caprolactama tiene un alto grado de estabilidad frente a la oxidación en reposo y es especialmente conveniente para la polimerización para dar un polímero formador de fibras.

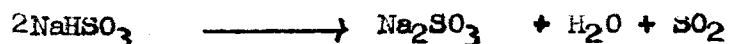
La primera etapa del procedimiento parece ser la formación de un compuesto de adición ciclohexanona-bisulfito. Por consiguiente, cuando se usa la sal sódica del nitro-ciclo-hexano, la primera reacción parece ser como sigue:



El compuesto de adición puede descomponerse por cualquiera de diversos medios para la recuperación de la ciclohexanona. Puede descomponerse por ejemplo por calentamiento, principalmente según la ecuación:



Se forma algo de dióxido de azufre por descomposición térmica del bisulfito según la ecuación:



Más adelante se describen otros métodos de recuperación del producto.

223652

23



Los siguientes ejemplos explican en detalle la práctica de nuestro invento y no se deben considerar en sentido limitativo.

E J E M P L O I

Se preparó una solución de la sal sódica del
5 nitro-ciclo-hexano por disolución de 0,25 moléculas-gramo
de nitro-ciclo-hexano destilado en 100 ml. de agua que conte-
nían 0,275 moléculas-gramo de hidróxido sódico. Esta solución
se añadió a gotas durante un período de 35 minutos a 200ml.
de agua contenida en una vasija de resina dentada de 1500 ml.
10 Durante esta adición, se introdujo simultáneamente dióxido de
azufre gaseoso debajo de la superficie del líquido de la vasi-
ja a través de un difusor de vidrio fritado. La temperatura
de la mezcla de reacción se mantuvo entre 20 y 30° C, y el
pH entre 1,5 y 2. La mezcla de reacción se destiló a la pre-
15 sión atmosférica y fueron recogidos en la cabeza 474 gramos
de destilado, compuesto de una capa superior de ciclohexanona
y una capa acuosa inferior.

Para el objeto de determinar si se formó o no
oxima de ciclohexanona, se neutralizó el destilado con un 10%
20 de sosa cáustica acuosa y se extrajo con ciclohexano. No se
encontró en el extracto nada de oxima de ciclohexanona, pero
fué extraída aproximadamente un 30 por 100 de la ciclohexanona
producida. La porción ulterior acuosa remanente de la extrao-

223652



23 AGO 1957

ción se hizo fuertemente alcalina por ulterior adición de caústico y luego fué extraída de nuevo con ciclohexano. La cantidad total de ciclohexanona recuperada en ambas extracciones correspondió a un rendimiento del 98,2% tomando como base el nitro-ciclo-hexano cargado.

Para comparación, se repitió el procedimiento de este ejemplo pero usando ácido sulfúrico como agente acidificante, y manteniendo un pH de 1,5 a 1,8. El rendimiento de ciclohexanona obtenido fué solo del 32,6 por ciento.

10

E J E M P L O I I

Se preparó una solución de la sal sódica del nitro-ciclo-hexano a partir de 0,25 moléculas-gramo de nitro-ciclo-hexano, 0,275 moléculas-gramo de hidróxido sódico y 100 ml. de agua. La solución contenía también 0,025 moléculas-gramo de nitrito sódico y 0,025 moléculas-gramo de nitrato sódico. Esta solución se añadió a gotas a 200 ml. de agua en una vasija de resina dentada de 1500 ml. Durante la adición, se introdujo simultáneamente dióxido de azufre gaseoso por debajo de la superficie del líquido de la vasija a través de un difusor de vidrio fritado. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 20 y 30° C. y el pH entre 1,5 y 1,8. Una vez que se hubo completado la adición de la solución de la sal sódica del nitro-ciclo-hexano, la ciclohexanona producida fué recogida en cabeza por destilación a la presión at-

223652



23 AGO 1953

mosférica. El rendimiento de ciclohexanona producida fué del 99,6 por ciento, tomando como base el nitro-ciclo-hexano. Este ejemplo explica que las impurezas de nitrito sódico y de nitrato sódico no tuvieron prácticamente ningún efecto sobre el
5 rendimiento del producto elaborado de acuerdo con nuestra invención.

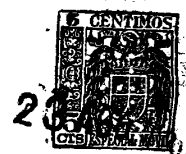
E J E M P L O III

Se preparó una solución de la sal sódica del nitro-ciclo-hexano por disolución de 0,25 moléculas-gramo de
10 nitrociclohexano bruto recuperado de la nitración de ciclohexano en 100 ml. de agua que contenía 0,275 moléculas-gramo de hidróxido sódico. Esta solución se añadió a gotas a 200 ml. de agua en una vasija de resina dentada de 1500 ml. mientras se introducía simultáneamente dióxido de azufre gaseoso debajo
15 de la superficie del líquido de la vasija a través de un difusor de vidrio fritado. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre 20 y 30° C y el pH entre 1,5 y 1,8. Una vez completada la adición de la solución de la sal sódica del
20 nitro-ciclo-hexano, se destiló la mezcla de reacción a la presión atmosférica para producir una cabeza que contenía ciclohexanona con un rendimiento del 99,0 por ciento tomando como base el nitro-ciclo-hexano cargado.

E J E M P L O IV

Se añadieron 197 gramos de una solución de la

223652



5 sal sódica del nitro-ciclo-hexano que contenía el equivalente del 22,8 por ciento de nitrociclohexano en peso a 150 ml. de agua en una vasija pequeña de resina. Se introdujo simultáneamente dióxido de azufre gaseoso a través de un difusor de gases en el líquido de la vasija para mantener el pH a 1. La temperatura se mantuvo entre -2 y -4° C. La adición de la solución de la sal sódica del nitrociclohexano requirió aproximadamente 30 minutos. Después de la adición, se destiló la mezcla de reacción a la presión atmosférica y se extrajo el
10 destilado recogido en la forma descrita en el Ejemplo I para obtener un rendimiento del 94,7 por ciento de ciclohexanona en mezcla con ciclohexano.

EJEMPLO V

15 Se preparó una solución de la sal amónica del nitro-ciclo-hexano en 2 por ciento en peso de hidróxido amónico acuoso. La solución, que representaba 380 ml. y contenía 0,24 moléculas-gramo de nitro-ciclo-hexano en su sal amónica, se añadió a gotas a 200 ml. de agua en una pequeña vasija de resina. Simultáneamente se introdujo dióxido de azufre gaseoso en la mezcla de reacción a través de un difusor de vidrio
20 frito para mantener el pH a 1,5 a 1,8. La temperatura se mantuvo entre 22 y 25° C. Se destiló la mezcla de reacción a la presión atmosférica para proporcionar un destilado compuesto de una capa superior de ciclohexanona y una capa acuosa in-



795

ferior, y este destilado fué extraído en la forma descrita en el ejemplo I para obtener una mezcla de ciclohexanona y ciclohexano que contenía 90,3 por ciento de ciclohexanona tomando como base la sal amónica del nitrociclohexano empleada en la reacción.

Se pueden hacer varias modificaciones en los procedimientos de los ejemplos específicos para proporcionar otras realizaciones que caen dentro del ámbito de nuestra invención. Así, otras sales solubles en agua del nitrociclohexano, particularmente las sales de los metales alcalinos tales como la sal potásica pueden sustituir a las sales sódicas y amónica del nitro-ciclo-hexano usadas. La sal amónica del nitrociclohexano se puede usar ventajosamente. Esta sal particular es fácilmente preparada, el amoniaco preciso es más barato por mol de base que el hidroxido sódico y el sulfato amónico obtenido como sub-producto tiene valor como fertilizante.

El procedimiento de nuestra invención es aplicable al tratamiento de sales derivadas del nitrociclohexano puro o de muestras menos puras. El nitrociclohexano bruto derivado de la nitración del ciclohexano puede contener cantidades apreciables de peróxido de nitrógeno. Al disolver tal nitrociclohexano en caústico, se forman nitrito sódico y nitrato sódico. Como se muestra más en detalle en el ejemplo II, las pequeñas cantidades de estas impurezas no tienen ningún efecto deletéreo sobre los rendimientos sustancialmente cuan-

223652

23 AGO



titativos obtenidos por el procedimiento de nuestra invención.

Como se explica en los ejemplos específicos, se puede llevar a cabo, el procedimiento del presente invento empleando temperaturas muy diferentes. Se obtienen resultados satisfactorios a temperaturas de hasta -5°C pero ello aumenta los gastos por requerir refrigeración y no parece que haya ninguna ventaja particular en el empleo de temperaturas de reacción por debajo de la ambiente. Si se desea, también se pueden emplear temperaturas de reacción considerablemente por encima de la ambiente, por ejemplo, 50°C .

De acuerdo con nuestro procedimiento, la solución acuosa de la sal del nitro-ciclo-hexano se acidifica por adición a un medio de reacción acuoso que esté mantenido a un pH entre 1 y 2 por adición de dióxido de azufre. El mantenimiento de un pH dentro de este margen es importante, porque se obtienen rendimientos significativamente inferiores de ciclohexanona cuando se mantiene el pH aproximadamente a 3 o más alto. Una vez que se ha completado la adición de la solución acuosa de la sal del nitrociclohexano a la mezcla de reacción, se puede recuperar la ciclohexanona por cualquiera de varios medios. Donde, por ejemplo, se emplea el calentamiento, la mezcla de reacción puede ser destilada al vapor, como se explica en los ejemplos específicos, para expulsar el agua y la ciclohexanona en cabeza. La capa acuosa que se separa se puede someter a un nuevo ciclo en el alambique y la capa de ciclohexanona puede ser recogida y purificada posteriormente, si se desea. La adición de un cáustico fuerte a la

223652



mezcla de reacción hasta terminar la adición de la solución
acuosa de la sal de nitrociclohexano sirve para retener el
dióxido de azufre en la mezcla de reacción en forma de sul-
furo sódico. Por consiguiente, en el ejemplo I se puede ha-
5 cer alcalina la mezcla de reacción antes de la destilación
para retener las colas el dióxido de azufre en forma quími-
camente combinada. Por otra parte, el Ejemplo I se podría mo-
dificar también para hacer el destilado fuertemente alcalino
antes de llevar a cabo la extracción con ciclohexano. Si se
10 desea, también se pueden añadir ácidos fuertes, tales como el
ácido sulfúrico, a la mezcla de reacción, inmediatamente an-
tes de la destilación para facilitar la recuperación de la
ciclohexanona cuando se destila la mezcla de reacción.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
15 tada en los Estados Unidos de América el 24 de Agosto de
1954, bajo el número 451.958, se acoge a los beneficios del
artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Indus-
trial.

=00= N O T A =00=

20

Los puntos de invención propia y nueva que



que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 5 1º. - Un método para la preparación de ciclohexanona, que se caracteriza por la adición de una solución acuosa de una sal por lo menos de nitrociclohexano a un medio acuoso mantenido a un pH de 1 a 2 por adición de dióxido de azufre, y recuperación de ciclohexanona de la mezcla de reacción.
- 10 2º. - Un método, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que dicha sal de nitrociclohexano es una sal sódica,
- 3º. - Un método, según la reivindicación 1, que se caracteriza por el hecho de que dicha sal de nitro-
- 15 ciclohexano es una sal amónica.
- 4º. - Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por el hecho de que la recuperación de la ciclohexanona se efectúa por destilación de la mezcla de reacción.
- 5º. - Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por el hecho de que
- 20 la temperatura de la mezcla de reacción se mantiene entre -5 grados centígrados y 50 grados centígrados durante la adición de la solución de la sal del nitrociclohexano.
- 6º. - Un método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza por el hecho de que
- 25 incluye la adición de un álcali fuerte a la mezcla de reacción

228652



después de terminar la reacción y antes de la recuperación de la ciclohexanona.

5 7º. - Un método, según la reivindicación 4, que se caracteriza por el hecho de que incluye la adición de un ácido fuerte a la mezcla reactiva después de terminar la reacción y antes de la destilación de la ciclohexanona.

8º. - Un método para la preparación de ciclohexanona.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una de sus caras.

Madrid,

23 AGO. 1958

P. A.

Alberto de Elzaburo