

224101

P - 13.748

A 13.699

Case 2.427 F

23 SEP. 1955

224101

23 SE



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

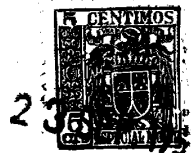
a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Ten Light Street, Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA PRODUCCION DE CICLOHEXANONA"

Este invento se refiere a la producción de ciclohexanona.

El nitrociclohexano se ha reducido de varios modos a oxima de ciclohexanona. La hidrogenación catalítica da

224101

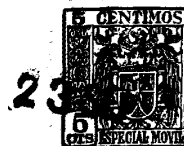


por resultado usualmente algún rendimiento del producto deseado, pero el procedimiento no es suficientemente cuantitativo para su uso comercial. Se ha usado también la reducción por sulfuro de hidrógeno de la sal de sodio de nitrociclohexano, pero la oxima va acompañada por numerosos subproductos y se requiere una purificación extensa. La oxima de ciclohexanona se obtiene también de nitrociclohexano por reducción con amonio como se describe, por ejemplo, en la patente norteamericana N° 2.638.482.

10 Al intentar reducir nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona con monóxido de carbono en presencia de catalizadores de hidrogenación, hemos encontrado sorprendentemente que el nitrociclohexano se convierte en su mayor parte en ciclohexanona. El presente invento crea, por lo tanto, un método para la producción de ciclohexanona, cuyo método comprende hacer reaccionar nitrociclohexano con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de hidrogenación.

15 según se lleva a cabo precisamente la reacción, a veces se forma la oxima de ciclohexanona hasta cierto punto como subproducto de la reacción. Esto es ventajoso cuando se va a convertir la cetona subsiguientemente en la oxima, puesto que la mezcla de reacción puede tratarse con hidroxilamina y convertirse la mezcla completamente en la oxima. Alternativamente, puede separarse la mezcla de la oxima y la cetona, 20 por ejemplo, con extracción ácida acuosa para separar la oxima como una sal soluble en agua, de la cetona. De esta manera puede recuperarse cada una por separado.

224101



5 Nuestro procedimiento puede llevarse a cabo usando una amplia variedad de condiciones de reacción. En general, sin embargo, la temperatura de reacción se mantiene dentro de la gama de 150 a 250°C y la presión de reacción dentro de la gama de 70 a 141 kgs. por cm². Se obtienen conversiones adecuadas del nitrociclohexano a la ciclohexanona en unas tres horas, pero pueden usarse periodos más largos de reacción de seis horas o más y no parecen ser perjudiciales, particularmente si la temperatura de reacción está en la zona inferior de la gama de temperatura que acaba de describirse.

10 La reacción se ejecuta con ventaja con el nitrociclohexano en mezcla con un disolvente inerte. Benceno y metanol son disolventes adecuados, pero pueden usarse en su lugar otros hidrocarburos normalmente líquidos o alcoholes que son inertes en las condiciones de reacción, o mezclas de los mismos. Así, en lugar de benceno y metanol, pueden usarse tolueno, los xilenos, etanol e isopropanol. El ciclohexano, metilciclohexano, ciclopentano, y metilciclopentano son también disolventes adecuados, particularmente en la zona inferior de la citada gama de temperatura donde no es probable que ocurra la deshidrogenación.

20 Existe una amplia variedad de catalizadores de hidrogenación útiles para llevar a cabo el procedimiento de este invento. Estos catalizadores incluyen, por ejemplo, níquel de Raney, cobalto de Raney, platino o paladio soportados sobre carbón, cromita de cobre, óxido de zinc silicatado y los catalizadores de hidrogenación de plata-zinc-calcio de Grundmann



23

224101

preparados y activados como se describe en Z. angew. Chem.,
62, 553-60 (1950-

Los siguientes ejemplos ilustran en detalle
la práctica del invento y no han de considerarse como limi-
tativos.

5

E J E M P L O I

Se cargó una micro bomba con 25,8 gramos (0,2
moles) de nitrociclohexano, 100 mililitros de benceno y 16,5
gramos del catalizador de plata-zinc-calcio preparado como
se describe por Grundmann (Z. angew. Chem., 62, 553-60 (1950))
Se añadió monóxido de carbono a una presión de 70 kgs. por cm²
y se balanceó la mezcla durante seis horas a una temperatura
de 175° C. La máxima presión que se desarrolló fué de 98 kgs.
por cm². se enfrió la bomba, se sangró monóxido de carbono
y se separó el catalizador por filtración. El análisis de la
solución en benceno por medio de infrarrojos demostraba la
presencia de 0,18 moles de nitrociclohexano y 0,02 moles de
ciclohexanona. La conversión fué así del 10% y el rendimien-
to basado en el nitrociclohexano consumido fué del 100%. No
había presente oxima de ciclohexanona. Puede recuperarse la
ciclohexanona del nitrociclohexano por extracción con una
sustancia cáustica usando 10% en peso de sustancia cáustica
acuosa y destilación de la solución en benceno a presión at-
mosférica.

10

15

20

224101



EJEMPLO II

5 Se cargó una micro bomba con 25,8 gramos (0,2 moles) de nitrociclohexano, 100 mililitros de benceno y 20 gramos de un catalizador de óxido de zinc silicatado preparado como sigue: una pasta espesa hecha agitando 500 gramos de
10 óxido de zinc puro con 250 gramos de una solución acuosa de 20% en peso de silicato sódico (razón de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ alrededor de 1:3,25) se secó durante la noche en un horno al vacío a 60°. El sólido se coció a 250°C, durante tres horas y entonces se pulverizó en un molino de bolas a 100-200 mallas.

La bomba se llenó con monóxido de carbono a una presión de 70 kgs. por cm^2 y se agitó durante tres horas a 175°C. La presión máxima desarrollada fué 102 kgs. por cm^2 . Se ~~enfrió~~ la bomba, se sangró el monóxido de carbono y se
15 separó el catalizador por filtración. El análisis de la solución de benceno indicaba la presencia de 0,19 moles de nitrociclohexano y 0,01 moles de ciclohexanona indicando una conversión del 5% pero un rendimiento del 100% de ciclohexanona basado en el nitrociclohexano convertido. No había presente
20 oxima de ciclohexanona. La ciclohexanona puede recuperarse por fraccionamiento de la solución a presión atmosférica.

EJEMPLO III

Se cargó una micro bomba con 25,8 gramos (0,2 moles) de nitrociclohexano, 100 mililitros de benceno y 10
25 gramos de catalizador de níquel de Raney junto con 0,5 gra-



224101

nos de cloruro de sodio como activador del catalizador. Se introdujo monóxido de carbono a una presión de 70 kgs. por cm^2 . Se cerró la bomba y se balanceó a una temperatura de 150°C . durante tres horas. se enfrió la bomba, se sangró
5 el monóxido de carbono y se separó el catalizador por filtración. El análisis de la solución de benceno mostraba la presencia de 0,16 moles de nitrociclohexano y 0,03 moles de ciclohexanona. La conversión fué del 20% y el rendimiento de ciclohexanona basado en el nitrociclohexano convertido
10 fué del 75%. La oxima de ciclohexanona estaba ausente. La ciclohexanona puede recuperarse por fraccionamiento de la solución a presión atmosférica.

EJEMPLO IV

Se cargó una microbomba con 25,8 gramos (0,2
15 moles) de nitrociclohexano, 100 mililitros de benceno y 4 gramos de cobalto de Raney. Se introdujo monóxido de carbono a una presión de 35 kgs. por cm^2 . Se cerró la bomba y se agitó durante tres horas a una temperatura de 250°C . La presión máxima alcanzada fué de 79 kgs. por cm^2 . Se enfrió
20 la bomba, se sangró monóxido de carbono y el catalizador se separó por filtración. El análisis de la solución resultante en benceno indicaba la presencia de 0,17 moles de nitrociclohexano, 0,0054 moles de oxima de ciclohexanona y 0,025 moles de ciclohexanona. La conversión fué así del 15%, el rendimiento de ciclohexanona fué 83% y el rendimiento de oxima de
25

224101



5 ciclohexanona fué del 18%. La oxima de ciclohexanona puede separarse por extracción con 10% en peso de ácido sulfúrico para formar una sal de oxima solubles en agua y la solución residual en benceno puede fraccionarse a presión atmosférica para recuperar el nitrociclohexano y el producto de ciclohexanona.

E J E M P L O V

10 Se cargó una micro bomba con 25,8 gramos (0,2 moles) de nitrociclohexano, 100 mililitros de benceno y 2,6 gramos de un catalizador preparado reduciendo cloruro de paladio sobre carbón con hidrógeno para obtener un catalizador soportado que contenía el 10% de metal de paladio. Se introdujo monóxido de carbono a una presión de 35 kgs. por cm^2 . Se cerró la bomba y se agitó a una temperatura de 250° C durante tres horas. Se desarrolló una presión máxima de 85 kgs. por cm^2 . Se enfrió la bomba, se sangró el monóxido de carbono y la solución de benceno fué filtrada para separar el catalizador. El análisis del filtrado resultante demostraba la presencia de 0,15 moles de nitrociclohexano, 0,003 moles de oxima de ciclohexanona y 0,036 moles de ciclohexanona. La conversión fué así del 25% y el rendimiento de ciclohexanona fué del 72%. Se obtuvo también un rendimiento del 6% de oxima de ciclohexanona. Al quitar el benceno por destilación a presión atmosférica, el producto era adecuado para el trata-

15

20



miento con hidroxilamina para producir oxima de ciclohexanona.

EJEMPLO VI

Se cargó una micro bomba con 54 gramos (0'42 moles) de nitrociclohexano, 100 mililitros de metanol y 20 gramos del catalizador de plata-zinc-calcio descrito por Grundmann y empleado en el Ejemplo I. Se introdujo monóxido de carbono a una presión de 70 kgs. por cm^2 y se cerró la bomba. Se balanceó a una temperatura de 175°C durante seis horas. La presión máxima desarrollada fué de 113 kgs. por cm^3 . Se enfrió la bomba, se liberó monóxido de carbono y se filtró la solución para separar el catalizador. Se añadieron 157 ml. de ciclohexano y se separó metanol por destilación a presión atmosférica. La solución residual de ciclohexano en el análisis mostraba 0,32 moles de nitrociclohexano, 0,03 moles de oxima de ciclohexanona y 0,03 moles de ciclohexanona. La conversión fué así del 24% y el rendimiento de oxima de ciclohexanona y de ciclohexanona fué cada uno del 30%. Después de separar el disolvente la mezcla era adecuada para la oximación a oxima de ciclohexanona.

El catalizador usado en los Ejemplos I y VI se preparó sustancialmente como se describe por Grundmann (Z. angew. Chem., 62, 558-60 [1950]). Se disolvieron treinta y cuatro gramos de nitrato de plata (AgNO_3), 47 gramos de nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 470 gramos de nitrato de

23



224101

5 zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) en 2000 mililitros de agua. Se filtró y calentó la solución. Se añadió una solución de 252 gramos de bicromato de amonio y 300 mililitros de amoniaco acuoso concentrado en 1500 mililitros de agua en una corriente fina de un embudo de separación a la primera solución, agitada en un vaso de 4 litros. Se filtró el precipitado y se lavó con tres partes de agua destilada. Se secó en un horno de mufla a 375°C durante un fin de semana. Se molió el producto con 1000 mililitros de ácido acético 2N y se filtró. Se repitió esta operación tres veces. El sólido resultante se lavó con agua destilada hasta que se hizo incoloro el filtrado y se secó entonces en un horno durante la noche a 100°C. Se pulverizó el producto seco y se embotelló. Rendimiento 189.7 gramos.

10

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Los Estados Unidos de América el 24 de Septiembre de 1954, bajo el número 458.267, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

20

=oOo= N O T A =oOo=

Los puntos de invención propia y nueva que



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

5 1^a. - Un método para la producción de ciclohexanona, caracterizado porque se hace reaccionar nitrociclohexano con monóxido de carbono en presencia de un catalizador de hidrogenación.

10 2^a. - Un método según se reivindica en el punto 1, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la reacción a una temperatura de 150 a 250°C.

3^a. - Un método según se reivindica en el punto 1 o en el punto 2, caracterizado por el hecho de que se lleva a cabo la reacción a una presión de 70 a 141 kgs. por cm.².

15 4^a. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador de hidrogenación es de níquel de Raney o cobalto de Raney.

20 5^a. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador de hidrogenación es platino o Paladio soportado sobre carbón.

25 6^a. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador de hidrogenación es un catalizador de Plata-zinc-calcio.

224101



7º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador de hidrogenación es óxido de zinc silicatado.

5 8º. - Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por el hecho de que se mezcla un disolvente inerte tal como benceno o metanol con el nitrociclohexano durante la reacción.

9º. - Un método para la producción 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 once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 SEP. 1935

F. A.
Alberto de Euzabert
Por Poder