

JE.

C. M. 29

287919

16



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

SNIA VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni
Viscosa S.p.A., de nacionalidad italiana, domiciliada
en MILANO (Italia) Via Cernaia, 8

por:

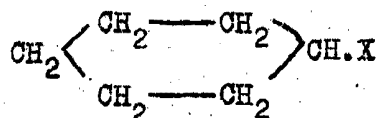
"Procedimiento para la obtención de lactama, por nitro-
sación de compuestos ciclohexílicos".

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

El presente invento se refiere a un procedimien-
to de nitrosación de compuestos ciclohexílicos, en parti-
cular del ácido hexahidrobenczoico, para preparar caprolac-
tama.



Ya se ha propuesto preparar caprolactama por nitrosación, en presencia de ácido sulfúrico concentrado o fumante, a partir de compuestos ciclohexílicos de fórmula



5 con un átomo de carbono terciario, o sea enlazado a un solo átomo de hidrógeno, y en particular del ácido hexahidrobenczoico y sus derivados. Como agentes nitrosantes pueden emplearse varios derivados del ácido nitroso, como ácido nitrosilsulfúrico, anhídrido nitrosilsulfúrico, cloruro y
10 bromuro de nitrosilo, sales del ácido nitroso, como nitrato sódico, potásico o amónico, alquilnitritos de fórmula general $\text{RO} \cdot \text{NO}$ (donde R es un radical alquílico), como nitrato de etilo, amilo, propilo o butilo, anhídrido nitroso o gases que lo contengan, y monóxido de nitrógeno. Algunos
15 de estos derivados son gaseosos.

Al efectuar la reacción, el compuesto ciclohexílico, el nitrosante y el ácido sulfúrico se pueden mezclar en cualquier sucesión. En particular, si el nitrosante es gaseoso, puede mezclarse primero el ácido sulfúrico concentrado o fumante con el compuesto ciclohexílico, por ejemplo, con el ácido hexahidrobenczoico, y tratarse luego la mezcla con el nitrosante gaseoso.

La reacción descrita no es rápida por debajo de una temperatura que varía según los reactivos empleados; por consiguiente, es posible conducirla de diversos modos,
25 ya mezclando los reactivos a temperatura de reacción, ya haciéndolo a una temperatura a la cual prácticamente no reaccionen, y calentando luego la mezcla a temperaturas

16 MAY



- 3 -

267919

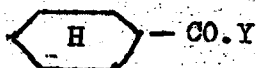
que permitan la reacción a velocidad apreciable. La reacción proporciona directamente lactama, con absorción de los iones NO y desprendimiento de CO₂.

5 La presente patente tiene por objeto un procedimiento para efectuar la reacción precitada, caracterizado porque se prepara la mezcla del compuesto ciclohexílico con ácido sulfúrico concentrado o fumante y con el agente de nitrosación a una temperatura a la cual no se produce ésta con velocidad apreciable, lo que se expresará brevemente diciendo que se hace la mezcla "en frío", y luego se calienta la mezcla obtenida en capa delgada, de manera que la reacción nitrosante con formación de lactama se realice por pequeñas porciones sucesivas de la mezcla. En particular, se puede mezclar ácido hexahidrobenczoico con óleum 10 y el agente nitrosante, a temperaturas por debajo de 35°C, y mejor de menos de 25°C, concretamente a unos 10°C, y calentar la mezcla en capa delgada a temperaturas entre 75° y 140°C, con preferencia alrededor de 90-95°C.

20 Según una forma preferida de realización del procedimiento, se emplea como nitrosante anhídrido nitroso, N₂O₃. Pueden emplearse también otros agentes, especialmente sulfato de nitrosilo.

Otros compuestos ciclohexílicos apropiados son, en particular, las cetonas de fórmula general.

25



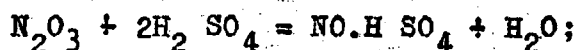
donde Y es un radical alifático, aromático, alicíclico o mixto, substituído o nó.

Empleando ácido hexahidrobenczoico, la relación mo-

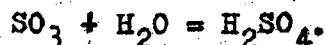


lar entre el nitrosante (calculado como NO) y el ácido hexahidrobenczoico, está comprendido con preferencia entre 1:1,2 y 1:3, pero se admiten igualmente otras relaciones entre 1:1 y 1:10. La relación molar entre el nitrosante y el ácido sulfúrico (calculado como SO₃) oscila entre 1:2 y 1:8 y mejor entre 1:3 y 1:4. Como se parte de óleum, una fracción del ácido sulfúrico se halla presente en forma de anhídrido sulfúrico.

El nitrosante N₂O₃ reacciona con el ácido sulfúrico según el siguiente esquema:

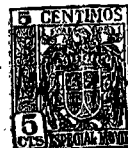


y si se actúa en presencia de anhídrido sulfúrico libre:



Así, en la mezcla de nitrosación se forma sulfato de nitrosilo, sin necesidad de prepararlo en una operación particular y con aparato adecuados.

Se forma luego, por cada molécula de N₂O₃, una molécula de agua, que con anhídrido sulfúrico libre compone ácido sulfúrico. El contenido en anhídrido sulfúrico libre del ácido desciende, por tanto, durante la reacción. Es preferible calcularlo de modo que, después de la absorción de N₂O₃, quede un óleum con 10-20% de SO₃. En la práctica se parte generalmente de un óleum con un 30% de SO₃, para encontrarlo a un 20% al final de la reacción. Sin embargo, pueden emplearse óleums con proporciones mayores de SO₃; estas proporciones mayores aumentan el rendimiento en lactama con relación al nitrosante, pero lo disminuyen con relación al ácido hexahidrobenczoico inicial. En todo caso, al calcular la proporción de SO₃ libre hay



que tener en cuenta la humedad eventual contenida en el gas nitrosante, sobre todo si éste se obtiene por combustión de amoniaco.

5 Al realizar el invento, el contenido en N_2O_3 de la mezcla de reacción preparada en frío debe ajustarse a 0,5-1,5%, referido al peso de NO , antes de calentar. Son admisibles proporciones mayores o menores; pero las primeras producirían una reacción demasiado viva, e incluso explosiva, y las segundas dan índices bajos de conversión
10 del ácido hexahidrobenczoico.

Con preferencia, la mixtura de los agentes y la reacción se efectúan en presencia de un cuerpo de fondo constituido por el producto de la misma reacción, y que por ello contiene lactama además de compuesto ciclohexílico, especialmente ácido hexahidrobenczoico, sin reaccionar, y óleum. Si se procede de modo discontinuo, repitiendo por ciclos la reacción, el cuerpo de fondo es el producto de un ciclo precedente, mientras que si el método es continuo, lo constituye una porción del producto final
15 reciclado. El empleo del cuerpo de fondo permite regular mejor la reacción absorbiendo parte de su calor, y hace posible a la vez una producción adecuada por hora, aún teniendo índices bajos de NO .
20

A continuación se describe un ejemplo de ejecución del invento, en proceso continuo, con referencia al dibujo adjunto, que muestra un esquema de instalación para la práctica del procedimiento.
25

EJEMPLO.

30 Se añaden en una hora 2 kg. de solución lactámica (preparada según uno de los dos métodos expuestos más



- 6 - 267919

adelante) a una mezcla de 384 g. de ácido hexahidrobencoi-
co y 343 g. de óleum al 35% de SO_3 libre, y se saturan a
la vez en un absorbedor 2 con 38 g. de N_2O_3 (valorados por
5 yodometria), hasta una concentración máxima (en NO) de
1,1% en peso de la masa. El calor de formación del sulfa-
to de nitrosilo en el absorbedor se elimina mediante cir-
culación de la masa que ha de saturarse, a través de un
serpentin 4 enfriado a -18°C . Al final de la saturación,
la masa se hace pasar, con ayuda de una bomba pequeña de
10 engranajes 5, a 30 cc. de velocidad y por minuto, a través
de un tubo de reacción 7 de vidrio, vertical, de superfi-
cie ondulada y 120 cm. de longitud, calentado por el ex-
terior con aceite a 100°C . En el ejemplo ilustrado, el
tubo consta de dos secciones 7a y 7b, en forma de refrige-
15 radores de bolas. En el extremo del tubo de reacción se
dispone un tubo 8 de salida del CO_2 desprendido durante
la reacción.

El producto de la reacción atraviesa un refrige-
rador 9 enfriado a -18°C (también de dos secciones en el
20 ejemplo ilustrado), y se recoge en un matracito redondo
10, del que, mediante un rebosadero 11, se asegura la des-
carga de la porción del producto de reacción que exceda de
la cantidad restituida al ciclo como cuerpo de fondo. En
el presente ejemplo, por 11 se descargan 710 g. en una ho-
25 ra. La diferencia entre la cantidad de mezcla de ácido
hexahidrobencoiico y oleum cargada al principio y la de
producto de reacción así descargada en igual lapso de una
hora proviene de pérdidas mecánicas (material que queda
30 en los tubos) y químicas (CO_2 y también SO_2 , que se pier-
den en la reacción lactamizante). Los 2000 g. restantes



del producto de reacción se hacen pasar por medio de una bomba 12, también en una hora, al absorbedor 2, donde se juntan, asimismo en una hora, con otros 727 g. de mezcla fresca de ácido hexahidrobenczoico y óleum al 35%, en iguales proporciones de 384:343 g., preparada en el mezclador 1, se resaturan en el mismo intervalo de tiempo con una nueva corriente de unos 38 g. de N_2O_3 , y luego se hacen pasar al aparato de reacción. De este modo se repite el ciclo precedente tantas veces como se quiera.

La masa de reacción separada cada hora por el rebosadero, unos 715-720 g. cada vez, se hidroliza con agua y hielo, se extracta con éter para separar el ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar, el cual se reintegra al ciclo, se neutraliza a un pH 7, y se trata por último con cloroformo, para extraer la lactama.

Así se obtienen en promedio 88 g. de lactama cruda, que representan la producción del aparato por hora, y se recuperan 268 g. de ácido hexahidrobenczoico, lo que corresponde a un rendimiento en lactama cruda equivalente a 86%, referido al ácido hexahidrobenczoico consumido, y a 78% del N_2O_3 absorbido. El producto de reacción tenía una concentración de 20,1% de lactama en H_2SO_4 , calculada teniendo en cuenta solo estos dos componentes.

La mezcla que al principio sirve de "cuerpo de fondo" para iniciar el primer ciclo puede prepararse de diversos modos, de los que se exponen dos ejemplos:

1) Se mezclan 282 g. de óleum (al 40% de SO_3) y 960 g. de ácido hexahidrobenczoico, lentamente y enfriando a 20-25°C. A esta mezcla se añaden poco a poco, agitando a 80-85°C, 695 g. de $NOHSO_4$ en H_2SO_4 (al 47% del primero).



La mezcla, después de reaccionar, contiene 20,5% de lactama en H₂SO₄.

2) Se mezclan, a 30-32°C, 1152 g. de ácido hexahidrobenzoico y 927 g. de óleum al 27% de SO₃. Se agita continuamente la masa, enfriándola a unos 25° (temperatura interna). Se introducen luego en frío (a 12-16°C) 28g. de N₂O₃, y se hace pasar la masa al tubo de reacción 7. Se agregan de nuevo 28 g. de N₂O₃, y se repite la reacción.

Se vuelven a añadir 60 g. de óleum al 60% de SO₃ y 28 g. de N₂O₃, y se repite la reacción. Se agregan 33 g. más de óleum al 60% de SO₃ y 28 g. de N₂O₃, y se repite la reacción. Al final de estas cuatro operaciones, la masa tiene una concentración de 20,2% de lactama en H₂SO₄.

El ejemplo descrito no es limitativo pudiéndose introducir diversas modificaciones por los entendidos en la materia. Los rendimientos y las concentraciones obtenidas son regularmente del mismo orden que las del ejemplo.

Del mismo modo, con las debidas modificaciones pueden producirse otros compuestos ciclohexílicos. Si se emplean cetonas, por ejemplo, la temperatura de mezcla de los reactivos y de adición del nitrosante es de -5° a -20°C, con preferencia de alrededor de -10°C, y la reacción se desarrolla a +20-30°C.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la obtención de lactama por nitrosación de compuestos ciclohexílicos, caracterizado porque el compuesto ciclohexílico inicial se mezcla con óleum y con el nitrosante en frío, o sea a una tempe-



ratura a la que la nitrosación no se desarrolla a velocidad apreciable, y luego se calienta la mezcla en capa delgada, de modo que la nitrosación con formación de lactama se efectúe en pequeñas porciones de la mezcla cada vez.

5 2) Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se opera en presencia de un cuerpo de fondo constituido por el producto de reacción de los mismos compuestos.

10 3) Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que se emplea como nitrosante anhídrido nitroso, N_2O_3 , que se añade en frío a la mezcla de compuestos ciclohexílico, óleum y cuerpo de fondo.

15 4) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que se opera de modo discontinuo, y se repite por ciclos la reacción, utilizando cada vez como cuerpo de fondo parte del producto obtenido en un ciclo precedente.

20 5) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que se opera de modo continuo, utilizando como cuerpo de fondo parte del producto de reacción que se recicla continuamente.

 6) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplea como compuesto ciclohexílico ácido hexahidrobenczoico.

25 7) Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la mezcla en frío de los reactivos se realiza a temperatura inferior a $35^{\circ}C$, y con preferencia inferior a $25^{\circ}C$, especialmente a unos $10^{\circ}C$.

30 8) Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la mezcla de los reactivos se hace reaccionar a tem-



peraturas entre 75° y 140°C, y con preferencia a unos 90-95°C.

5 9) Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la reacción molar entre el nitrosante, calculado como NO, y el ácido hexahidrobenczoico está comprendida entre 1:1 y 1:10 y con preferencia entre 1:1,2 y 1:3.

10 10) Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la relación molar entre el nitrosante, calculado como NO, y el anhídrido sulfúrico total está comprendida entre 1:2 y 1:8, y con preferencia entre 1:3 y 1:4.

11) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplea óleum con un contenido en SO₃ libre tal que arroje al final de la reacción 10-20% de SO₃ libre.

15 12) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplea como nitrosante N₂O₃, y la mezcla de los reactivos se lleva en frío a un contenido en N₂O₃ entre 0,5 y 1,5%, calculado en peso.

20 13) Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción se efectúa haciendo pasar la mezola de los reactivos a través de un tubo calentado a la temperatura de reacción, y de una longitud tal que, en relación a la cantidad de producto que pasa por el mismo en la unidad de tiempo, la nitrosación termine antes de que la masa de reacción abandone el tubo.

30 14) Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la masa, después de reaccionar a su paso por el tubo, se enfría, se recoge en un recipiente frío, y se separa en dos partes, a fin de retirar de una de ellas la lactama

16 MAY. 1961



- 11 -

267919

y de utilizar la otra como cuerpo de fondo.

5 15) Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se emplea como compuesto ciclohexílico una cetona, se mezclan los reactivos a temperaturas entre -20°C y -5°C , con preferencia alrededor de -10°C , y se efectúa la reacción aproximadamente entre $+20^{\circ}$ y $+30^{\circ}\text{C}$.

16) Procedimiento para la obtención de lactama, por nitrosación de compuestos ciclohexílicos.

10 Esta memoria consta de once páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 16 de Mayo de 1961.

P. A.

[Handwritten signature]



26 7913

