



3

281263

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ACIDO DODECANDIOICO",  
a favor de la firma italiana MONTECATINI SOCIETA' GENERALE  
PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, domiciliada en  
Largo Guido Donegani 1-2, MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para preparar ácido dodecandioico por oxidación de ciclododecano con óxidos de nitrógeno.

Los ácidos dicarboxílicos que son homólogos superiores del ácido adípico presentan notable interés en el campo de las resinas, plastificantes y lubricantes poliamídicos; por este interés se ha intentado crear procedimiento que hicieran posible la preparación económica de estos homólogos superiores.



3 OCT. 1962

281263

5. El ácido dodecandioico, más particularmente, se preparaba a partir de compuestos peroxidados, por descomposición del peróxido de ciclohexanona con sales ferrosas o por descomposición del peróxido del ester acetoacético también con sales ferrosas, en presencia de butadieno.

Sin embargo, la importancia de estos procedimientos está limitada por los rendimientos no muy elevados y por el uso de sustancias delicadas, tales como los peróxidos orgánicos.

10. Los procedimientos, más recientes, de catálisis con compuestos metalorgánicos han puesto ahora a disposición sustancias, tales como el ciclododecatrieno y el ciclododecano, que antes se obtenían con dificultad y que se ha comprobado son muy buenos materiales de partida para la preparación del  
15. ácido dodecandioico.

Por una solicitud anterior de patente del peticionario (solicitud de patente italiana nº 21.035/60, registrada el 6 de diciembre de 1960) se sabe que el ciclohexano puede transformarse en una mezcla de ácido adípico y nitrociclohexano por  
20. tratamiento con óxidos de nitrógeno en presencia de catalizadores particulares.

Este proceso está influido principalmente por la relación  $\text{NO}/\text{NO}_2$ , ya que la presencia del NO favorece la formación de ácido adípico y, viceversa, su eliminación parcial o total  
25. dirige en grado considerable la reacción hacia la formación de nitrociclohexano.

La importancia de dicho proceso está, sin embargo, limitada en la práctica por el peligro de las explosiones (más particularmente cuando se actúa en presencia de oxígeno y con  
30. grandes concentraciones de dióxido de nitrógeno) y por la es-



281263

casa velocidad de reacción, que exige tiempos de reacción muy prolongados, hasta de 40 a 50 horas.

5. Ahora hemos descubierto, de manera sorprendente que el ciclododecano puede ser transformado en ácido dodecandioico por medio de óxidos de nitrógeno sin encontrar el peligro de reacciones demasiado violentas, incluso con grandes concentraciones de óxidos de nitrógeno y con buenas velocidades de reacción, si se establecen condiciones operatorias completamente distintas a las que se hallan en el caso del ciclohexano.

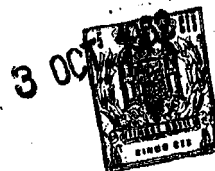
10. El procedimiento a que se refiere este invento se caracteriza por el hecho de que la oxidación se efectúa con dióxido de nitrógeno monomérico o dimérico, en presencia o en ausencia de NO. Este último, que se forma durante la reacción por reducción parcial del dióxido de nitrógeno, reacciona más adelante y se transforma a su vez en  $N_2$  y  $N_2O$ ; esta ulterior reacción del monóxido de nitrógeno puede evitarse operando en presencia de oxígeno, que transforma el monóxido en el dióxido, con lo que se reduce el consumo total de dióxido.

15. En todo caso, a diferencia de lo que ocurre cuando se trata del ciclohexano, la presencia de monóxido de nitrógeno no es determinante para el curso de la reacción en la dirección deseada (o sea la obtención del ácido dodecandioico y no de productos nitrados), aunque es necesario que estén presentes los dióxidos de nitrógeno tanto monoméricos como diméricos.

20. Hemos descubierto, en efecto, que, en ausencia del dióxido, la reacción conduce predominantemente a productos de nitración, mientras que en ausencia del monómero la reacción prácticamente no se produce.

25. Además, hemos descubierto que la velocidad de reac-

30.



281263

ción aumenta a medida que aumenta la concentración de  $\text{NO}_2$  y la temperatura, mientras que los rendimientos de ácido dodecandioico aumentan a medida que aumenta la concentración de  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

5. Es necesario, por consiguiente, determinar la relación correcta de  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  que permite al mismo tiempo grandes rendimientos de ácido dodecandioico y una velocidad de reacción prácticamente aceptable y establecer dicha reacción por el ajuste apropiado de la temperatura y la presión.
10. En efecto, un aumento de temperatura ocasiona una dislocación del equilibrio  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  hacia el monómero (la proporción de dióxido disociado, bajo 1 atmósfera, es de 31% a 40°C, de 50,4% a 60°C, de 73,8% a 80°C y prácticamente del 100% a 140°C), mientras que la presión tiene influencia contraria (por debajo de 5 atmósferas los porcentajes de dióxido disociado son de 28,2% a 60°C y de 46,7% a 80°C).
15. Hemos comprobado que la relación  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$  óptima, y por consiguiente el punto óptimo de la reacción, se obtiene procediendo en un reactor de presión, resistente a los óxidos de nitrógeno, agitando y a temperaturas entre 30° y 80°C, con una concentración de dióxido de nitrógeno del 30 al 60% con relación a la mezcla reaccional. En estas circunstancias, la presión parcial de dióxido de nitrógeno llega a valores comprendidos entre 2 y 5 atmósferas.
20. Es preferible actuar en presencia de catalizadores a base de gel de sílice y compuestos de vanadio, ya que la presencia de estos catalizadores permite reducir considerablemente la formación de homólogos inferiores del ácido dodecandioico y aumentar notablemente los rendimientos de dicho ácido.
- 25.
- 30.



281263

Las cantidades de compuestos de vanadio que han de usarse son del orden de 0,1 a 0,5% con relación al ciclododecano, mientras que el gel de sílice está presente en la proporción de 5 a 15%.

5. Estos catalizadores pueden regenerarse y volverse a usar.

La separación y la purificación del ácido dodecandioico bruto conforme a nuestro invento son fáciles.

10. En efecto, para separar el ácido dodecandioico es suficiente tratar el producto de la reacción con un disolvente que disuelva el ciclododecano no reaccionado y los productos no ácidos de la reacción y en el que el ácido dodecandioico sea insoluble (con este fin son muy aptos los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, el éter de petróleo, la ligrofina, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, etc.), filtrar el ácido dodecandioico bruto y cristalizarlo de ácido nítrico al 40-60%.

20. El ácido nítrico no solamente actúa como un disolvente de cristalización muy bueno (el ácido dodecandioico es muy escasamente soluble en agua, incluso en agua caliente), sino que además tiene el fin de transformar en ácido dodecandioico los ácidos dodecandioicos que contienen nitrógeno y el ácido omega-cian-undecanoico (formado durante la reacción y que se queda en la fracción insoluble)

25. El disolvente se evapora de la solución filtrada y el residuo se recicla después de añadir una cantidad de ciclododecano igual al que se ha transformado en ácido dodecandioico.

30. Según una alternativa, la reacción puede efectuarse en disolventes, tales como el cloroformo y el tetracloruro de carbono, que no reaccionan con los óxidos de nitrógeno en las



## 281263

condiciones de la reacción y en los que el ciclododecano es soluble y el ácido dodecandioico es prácticamente insoluble, con lo que resultan directamente separables de la mezcla reaccional.

5. Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin limitar su alcance.

### EJEMPLO 1.

10. En un tubo de vidrio colocado en un recipiente de acero cerrado, de 1.500 cc y provisto de agitador vibrador, se calientan 60 g de ciclododecano, 40 g de dióxido de nitrógeno, 5,7 g de gel silíceo y 0,3 g de metavanadato amónico; el tubo de vidrio tiene agujeros en la parte superior, para que el líquido de la reacción no pueda escaparse durante la agitación.
- 15.

Se mantiene la temperatura a 51°C durante 19 horas. Luego se añaden otros 40 g de dióxido de nitrógeno y 20 g de ciclododecano y el conjunto se mantiene a 51°C durante 22 horas.

20. Se recuperan por destilación los óxidos de nitrógenos todavía presentes, se trata la mezcla reaccional con éter de petróleo y se filtra el ácido dodecandioico bruto (46 g).

25. La solución etérea se seca y se evapora; al residuo se añaden 20 g de ciclododecano, 40 g de dióxido de nitrógeno, 5 g de gel silíceo y 0,3 g de metavanadato amónico y se repite el calentamiento a 51°C durante 20 horas.

30. Se vuelve a separar el ácido dodecandioico bruto por tratamiento con éter de petróleo y se repite otra vez la operación después de añadir otros 20 g de ciclododecano y 40 g de dióxido de nitrógeno al residuo.



20 253

De 120 g iniciales de ciclododecano, se obtienen así 110 g de ácido dodecandioico bruto y se recuperan 27 g de ciclododecano sin reaccionar.

5. El ácido dodecandioico bruto se purifica por tratamiento con ácido nítrico al 50% (30 a 40 g de ácido bruto, por 100 cc de ácido nítrico al 50%), calentando primeramente a 60° C durante 30 minutos, mientras se agita, y luego al punto de ebullición, durante 30 minutos; el producto bruto se disuelve por completo, con desprendimiento contemporáneo de óxido de nitrógeno; al enfriarlo cristaliza el ácido dodecandioico, que tiene un punto de ebullición de 128-129°C.

10. Equivalente acidimétrico: hallado, 115; calculado para el ácido dodecandioico, 115.
- 15.

EJEMPLO 2.

- En la instalación descrita en el ejemplo precedente, se hacen reaccionar a 59°C, durante 15 horas, 40 g de ciclododecano, 30 g de dióxido de nitrógeno, 5 g de gel de sílice y 0,3 g de metavanadato amónico.
- 20.

- Se recuperan por destilación los óxidos de nitrógeno sin reaccionar, se trata la masa reaccional con éter de petróleo y se filtra el ácido dodecandioico bruto. La solución etérea se seca y se evapora; al residuo se añaden 15 g de ciclododecano, 30 g de dióxido de nitrógeno, 15 g de gel de sílice y 0,3 g de metavanadato amónico, y el conjunto se hace reaccionar a 59°C durante 15 horas más.
- 25.

- Se repite la separación del ácido dodecandioico bruto por medio del éter de petróleo y el residuo de la solución etérea se recicla después de añadir 20 g de ciclododecano,
- 30.

3 OCT.



28.263

30 g de dióxido de nitrógeno, 5 g de gel de sílice y 0,3 g de metavanadato amónico.

De los 75 g iniciales de ciclododecano, se obtienen 70 g de ácido dodecandicoico bruto y se recuperan 13 g de ciclododecano sin reaccionar.

5.

La purificación del ácido bruto se efectúa como en el ejemplo 1, con  $\text{HNO}_3$  al 50%.

= . =



281253

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente italiana N° 17.966/61 del 4 de octubre de 1.961.

1. Procedimiento para preparar ácido dodecandioico, caracterizado por el hecho de que se oxida ciclododecano con una mezcla de óxido de nitrógeno que comprende en esencia dióxido de nitrógeno monómero y dímérico.
- 5.
2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla de óxido de nitrógeno contiene también monóxido de nitrógeno.
- 10.
3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de oxígeno.
- 15.
4. Procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el dióxido de nitrógeno se hace reaccionar en proporciones comprendidas entre el 30 y el 60% respecto a la mezcla reaccional.
- 20.
5. Procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado



281263

por el hecho de que se efectúa a temperaturas entre 30° y 80° C.

5. 6. Procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se efectúa bajo una presión parcial de dióxido de nitrógeno entre 2 y 5 atmósferas.
10. 7. Procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se efectúa en presencia de un catalizador que comprende un compuesto de vanadio y gel de sílice.
15. 8. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que el catalizador se usa de preferencia a proporción de 0,1 a 0,5% de compuesto de vanadio y 5 a 15% de gel de sílice con respecto a la mezcla reaccional.
20. 9. Procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el ácido dodecandioico bruto se separa de la mezcla reaccional por tratamiento con un disolvente en el que es insoluble, pero que es capaz de disolver el ciclododecano sin reaccionar y los productos de reacción no ácidos.
25. 10. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que el disolvente se elige en el grupo que comprende los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, el éter de petróleo, la ligroína, el cloroformo y el tetracloruro de carbono.
- 30.



28.263

11. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que la porción solubilizada de la mezcla reaccional se recicla, posiblemente después de evaporar el disolvente.
- 5.
12. Procedimiento conforme a lo definido en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que el ácido dodecandioico bruto separado por solubilidad selectiva se purifica por cristalización en  $\text{HNO}_3$  al 40-60%.
- 10.
13. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el  $\text{HNO}_3$  transforma en ácido dodecandioico los derivados omega-nitro del ácido dodecandioico y el ácido gamma-cianundecanoico presentes en el ácido dodecandioico bruto.
- 15.
14. Procedimiento para preparar ácido dodecandioico.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 3 de octubre de 1.962.

p. a.

**JAIMÉ ISERN MIRALLES**  
**P.F.**