



287874

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

..... PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por "PROCEDIMIENTO DE
.....
FABRICACION DE CICLOHEXANONA-OXIMA".
.....
.....

a favor de

SOCIETE D'ELECTRO-CHIMIE, D'ELECTRO-METALLURGIE ET
DES ACIERIES ELECTRIQUES D'UGINE.

domiciliado en 10, Rue du Général Foy, Paris, FRAN-

CIA.
.....

PRIORIDAD: de la solicitud de Patente francesa
Nº 897.166 del 10 de Mayo de 1.962.

INVENTORES: Sres. Francis Weiss y Marcel Theve-
non, ambos de nacionalidad francesa

287874



Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado de fabricación de ciclohexanona-oxima por oxidación de la ciclohexilamina por medio de agua oxigenada, en presencia de sales solubles de los ácidos túngstico, molíbdico o uránico.

5 La oxidación de la ciclohexilamina en ciclohexanona-oxima — por el agua oxigenada en presencia de catalizadores, de preferencia — las sales túngsticas solubles, es bien conocida. Es sabido que para conseguir los mejores rendimientos de transformación no se oxida más que la mitad aproximadamente de la ciclohexilamina para obtener, como
10 producto de reacción, un compuesto de adición equimolecular entre la amina y la oxima, cristalizado a la temperatura ambiente y poco soluble en el agua. Este compuesto es recogido por filtración y después separado en sus compuestos por destilación, o por tratamiento con una solución ácida para disolver la amina en estado de sal.

15 Aun cuando se ha propuesto efectuar la reacción hasta temperaturas del orden de 100°C, los estudios realizados han demostrado que era preferible operar a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización del compuesto de adición, a fin de formar este último a medida del avance de la reacción y para sustraer así la oxima a una
20 oxidación más acentuada. La gama de temperatura así disponible es — muy reducida; está situada entre 10°C, mínimo impuesto para tener una velocidad de reacción suficiente, y 30°C, punto de fusión máximo de — los cristales. La fuerte exotermicidad de la reacción exige poderosos medios de evacuación de calorías para regular la reacción dentro
25 de estos límites estrechos de temperaturas próximas a la ambiente.

Otro inconveniente del procedimiento reside en la necesidad de limitar el grado de transformación de la amina, y por tanto de imponer un tratamiento importante de esta última, después de su separación de la oxima.

30 Finalmente, en el curso de la separación del compuesto de —



287874

adición en sus constituyentes, por destilación en presencia de vapor de agua, se recoge la amina en primer lugar, en tanto que la oxima, menos volátil, es extraída del hervidor de la columna de destilación. La oxima permanece, pues, inevitablemente durante un tiempo bastante largo a temperaturas relativamente elevadas, lo cual perjudica a la misma en razón de su tendencia a dar productos de resinificación.

5

La solicitante ha hallado que el hecho de operar en presencia de dicitclohexilamina permitía evitar todos estos inconvenientes. Ha observado que cuando se trata una mezcla de ciclohexilamina y de dicitclohexilamina por agua oxigenada, en presencia de los catalizadores citados:

10

- la ciclohexilamina se oxida, preferentemente, quedando la dicitclohexilamina sensiblemente intacta en las condiciones de la reacción hasta que toda la ciclohexilamina se ha transformado;
- se forma un compuesto de adición entre la ciclohexanona-oxima y la dicitclohexilamina, de preferencia al compuesto de adición conocido con la ciclohexilamina, esto incluso cuando la dicitclohexilamina se encuentre en defecto molar con relación a la oxima;
- la composición del compuesto de adición, así como su punto de fusión, son proporcionales a la relación inicial dicitclohexilamina/ciclohexilamina. El punto de fusión, variable también con la humedad de los cristales, aumenta, a título indicativo, de 35 a 65°C, cuando la relación molar dicitclohexilamina/ciclohexilamina inicial pasa de 0,05 a 0,66.

15

20

25

El presente invento, debido a los trabajos de los Sres. - Francis WEISS y Marcel THEVENON se refiere, pues, a un procedimiento perfeccionado de fabricación de ciclohexanona-oxima por oxidación de la ciclohexilamina por medio de agua oxigenada, en presencia de sales solubles de los ácidos túngstico, molíbdico o uránico, utilizados como catalizadores, que consiste en efectuar la reacción de oxidación -

30

9 JUN



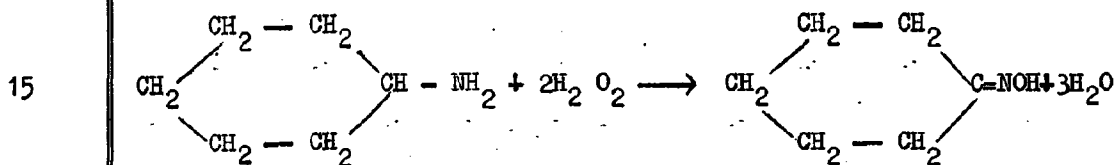
287874

en presencia de dicitclohexilamina para obtener un compuesto de adición ciclohexanona-oxima-dicitclohexilamina.

Según el procedimiento del invento, se trata la ciclohexilamina por agua oxigenada en un medio acuoso, en presencia de un catalizador, y de dicitclohexilamina, a fin de oxidar la ciclohexilamina en ciclohexanona-oxima; después se separa esta última del medio reaccional en estado de un compuesto de adición con la dicitclohexilamina, y se recoge la ciclohexanona-oxima pura por destilación del compuesto de adición.

Las condiciones óptimas de la reacción son las siguientes:

- En el agua oxigenada se aplica en cantidad sensiblemente estequiométrica con relación a la ciclohexilamina, o sea a razón de dos moles por mol, según el esquema:



Puede ser necesario un ligero exceso, de 10 - 20%, a fin de compensar las pérdidas por descomposiciones. No obstante, esta descomposición del agua oxigenada puede reducirse a débiles proporciones, mediante adición de un estabilizador del agua oxigenada.

- El catalizador, por ejemplo el tungsteno de sodio, se utiliza a razón de 0,1 a 5 moles %, con relación a la ciclohexilamina.

- La relación molar inicial dicitclohexilamina/ciclohexilamina está comprendida de preferencia entre 0,05/1 y 1,1. Se puede, no obstante, utilizar más dicitclohexilamina, sin inconveniente. Cuando la cantidad de dicitclohexilamina puesta en acción es relativamente escasa, se observa a veces que la fase acuosa contiene aún un poco de ciclohexanona-oxima disuelta, hasta 1% en peso, aproximadamente. Pero es fácil extraerla de estas aguas madres añadiendo un poco de dicitclohexilamina, que dá inmediatamente, con la oxima disuelta, un compues-

287874



to de adición insoluble que se separa y se añade al producto de reacción principal.

5 - La temperatura de reacción puede variar entre 10 y 100°C, de preferencia entre 15 y 60°C. Según la temperatura y la cantidad de dicitclohexilamina escogidas, el compuesto de adición se encontrará, por tanto, ya en estado cristalizado, ya en estado fundido.

- La duración de reacción varía según la temperatura y la concentración del catalizador entre 0,5 y 3 horas.

10 - La reacción se efectúa muy fácilmente en continuo; por ejemplo, en una serie de 2 a 4 reactores escalonados, pudiendo hacerse la adición de los reactivos totalmente en el primer reactor o repartida entre los reactores sucesivos, a fin de evitar concentraciones excesivas.

15 La obtención de ciclohexanona-oxima pura a partir del compuesto de adición obtenido, se hace de preferencia por destilación. Al contrario de lo que sucede en el procedimiento conocido, aquí es la ciclohexanona-oxima el constituyente más volátil y el que se recoge, pues, en cabeza, en tanto que la dicitclohexilamina se extrae en la base. La oxima permanece, pues, un tiempo mínimo a temperatura elevada y se obtiene así en las mejores condiciones en un alto grado de pureza, sin necesidad de ulterior purificación. Las trazas de dicitclohexilamina que puedan acompañarla en caso de fraccionamiento insuficiente pueden eliminarse por un lavado ácido; pero ello no es indispensable, ya que la oxima obtenida, que es totalmente incolora, conviene tal como se encuentra a la fabricación del caprolactamo, materia prima importante para la producción de poliamidas.

20

25

30 El compuesto de adición, cristalizado o fundido, obtenido con arreglo al procedimiento objeto del invento, se envía, pues, a una columna de destilación que, de preferencia, opera bajo presión reducida, por ejemplo de 10 - 200 mm Hg. Bajo una presión de 20 mm Hg, por ejemplo, la ciclohexanona-oxima hierve a 112°C, en tanto que la dicit-



287874

ciclohexilamina hierve a 130°C.

Una previa limpieza elimina fácilmente las débiles cantidades de agua, de ciclohexilamina no transformada, o de ciclohexanona subproducida, que pueden encontrarse en el producto bruto de reacción.

Se observará que la diciticlohexilamina es el subproducto habitual de la fabricación de la ciclohexilamina, obtenida ya sea por reacción catalítica del amoníaco con el ciclohexanol, ya por reducción del nitrobenzeno, de la anilina, del nitrociclohexano, etc... Estos productos brutos pueden utilizarse tal y como se encuentran.

La oxidación de la diciticlohexilamina es despreciable en las condiciones habituales del procedimiento, pero puede tener lugar parcialmente al final de la operación cuando queda, por ejemplo, un exceso de agua oxigenada no consumida por la oxidación de la ciclohexilamina. Se forma entonces esencialmente un mol de ciclohexanona y un mol de ciclohexanona-oxima, por mol de diciticlohexilamina, que se añaden a los productos de la reacción principal, sin perturbar el procedimiento.

El procedimiento conforme al invento presenta numerosas ventajas sobre los procedimientos conocidos:

- se puede transformar toda la ciclohexilamina en oxima, sin baja de rendimiento, puesto que se sustrae la oxima a la acción oxidante del medio por formación del nuevo compuesto de adición;
- se pueden conservar las ventajas de la cristalización permanente del compuesto de adición sobre una gama de temperatura mucho más extensa, lo que facilita la elección de las condiciones de trabajo y simplifica los problemas de intercambio térmico;
- el compuesto de adición permanece insoluble en el medio cuando se eleva la temperatura por encima de su punto de fusión. Recíprocamente, cuando se ha formado la oxima, en las condiciones del procedimiento objeto del invento, a una temperatura superior a la temperatura de

-7-
287874



5 cristalización del compuesto de adición, no deja de extraerse inmediatamente del medio acuoso y pasa a la capa de dicitolohexilamina insoluble. La función desempeñada por la formación de cristales puede tener lugar igualmente en el procedimiento objeto del invento mediante la separación de una capa líquida no mezclable, lo cual es una ventaja importante desde el punto de vista tecnológico, ya que se puede pu
10 ra y simplemente decantar, en lugar de filtrar cristales. Se puede, pues, o bien operar a una temperatura suficiente para tener una fase fundida, o bien, simplemente, elevar la temperatura, al final de la -
reacción, para obtener una capa líquida que será separada por decanta
ción. La ventaja de tal modo de operar será particularmente clara —
cuando se desee explotar el procedimiento en continuu.

15 Con la ciclohexilamina sola no es posible tal sistema operatorio, ya que esta amina es miscible en el agua, de modo que, cuando se eleva la temperatura por encima del punto de fusión, existe una —
disociación del compuesto de adición con disolución de una parte de —
la amina.

20 Una ventaja suplementaria de la recuperación en el estado fundido es que el producto de reacción se obtiene sensiblemente anhidro, mientras que los cristales, generalmente muy finos, retienen importan
tes cantidades de aguas madres, lo cual tiene como efecto, entre otras cosas, complicar la recuperación del costoso catalizador que se encuen
tra allí disuelto.

25 Los ejemplos siguientes, no limitativos, ilustran el procedimiento conforme al invento:

Ejemplo 1.-

30 Se colocó en un globo de 1 litro, provisto de un agitador mecánico, una solución de 0,02 moles de tungstato neutro de sodio y 1 g de sal disódica del ácido etileno-diamino-tetracético en 300 cm³ de -
agua y 50 cm³ de metanol. Se introdujo progresivamente, por una parte

287874



226 g de agua oxigenada a 30% (2 moles); por otra parte, una mezcla de 99 g de ciclohexilamina (1 mol) y de una cantidad variable (véase más abajo) de diciticlohexilamina. Se mantuvo la temperatura entre 15 y 18° en el transcurso de la adición que duró aproximadamente 1 hora, y después se prosiguió la reacción durante una hora suplementaria a la misma temperatura. Se filtraron los cristales, que se lavaron en filtro por 50 a 100 cc de agua. Los resultados obtenidos se han con-

signado en el cuadro siguiente:

Prue- ba nº	Relación : molar di- : ciclohe- : xilamina : ciclohe- : xilamina	Producto : de adi- : ción "ci- : clohexa- : nona oxi- : les (húme- : do)	Punto de : fusión - : de los - : crista- : les (húme- : dos)	Grado de : transfor- : mación - : de la ci- : clohexi- : lamina - : (x)	Rendimiento en oxima : con rela- : ción a la : amina : H ₂ O ₂
a	0,05	137	35-38°	94,6	94,5%
b	0,10	156	37-43°	96,0	96,6
c	0,15	160	39-42°	94,1	96,0
d	0,33	206	41-44°	94,6	98,0
e(XXX)	0,66	290	60-65°	97,8	98,5

(x) el grado de transformación global de la ciclohexilamina se expresa por : $GT = 100 \times \frac{\text{amina inicial} - \text{amina recuperada}}{\text{amina inicial}}$

(xx) rendimiento molar en % de la ciclohexilamina transformada por una parte, y del agua oxigenada aplicada por otra parte.

(xxx) prueba efectuada con 1.200 cc. de agua y 180 cc. de metanol, per-
maneciendo inalteradas todas las demás condiciones.

Ejemplo 2.-

Se repitió la prueba (d) del Ejemplo 1, pero manteniendo la temperatura en 30°C. La adición se efectuó así en 40 minutos y la du-
ración total de la prueba fue de 1 hora y media. Se obtuvieron resul-
tados prácticamente idénticos a los precedentes:

- tipo de transformación global de 95,2%



257674

porque el compuesto de adición puede obtenerse en estado cristalizado o en estado fundido.

3^o.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores ca
racterizado porque el compuesto de adición, es separado en sus consti
tuyentes por destilación.

4^o.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores ca
racterizado porque la relación molar dicitclohexilamina/ciclohexilami
na está comprendida de preferencia entre 0,05 y 1/1.

5^o.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores ca
racterizado porque el catalizador se utiliza a razón de 0,1 a 5 moles
% con relación a la ciclohexilamina.

6^o.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de
recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO DE FA
BRICACIÓN DE CICLOHEXANONA-OXIMA".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente -
memoria descriptiva que consta de 10 páginas escritas a máquina por -
una sola cara.

Madrid, 9 de Mayo de 1.963

ALFONSO UNGRIA

P.P.