



302045

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

SOCIETA EDISON - Società per Azioni

de nacionalidad italiana, domiciliada en
Foro Bonaparte 31, Milán, Italia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOALCANO-
NOXIMAS".

=====

Inventores: Giuseppe Caprara, Marcello Ghirga,
Guidobaldo Cevidalli

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
Nº 14086/63 de fecha 8 julio 1963



302045

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar cicloalcanonoximas, y más particularmente se refiere a un procedimiento para preparar cicloalcanonoximas haciendo reaccionar cicloalcanos con óxidos de nitrógeno en presencia de halógenos o compuestos gaseosos que contengan halógenos.

Se conocen procedimientos para obtener cicloalcanonoximas o productos fácilmente conducentes a éstas, tales como nitroso-ciclohexano y bis (nitroso-ciclohexano), haciendo reaccionar ciclohexano o con óxido de nitrógeno y halógenos o con cloruro de nitrosilo en presencia de radiación ultravioleta.

Tales procedimientos conocidos, presentan sin embargo varias desventajas, tales como por ejemplo un fuerte consumo de energía eléctrica necesaria para hacer funcionar las lámparas de arco de mercurio, el rápido desgaste de estas lámparas así como la necesidad de tener que utilizar una instalación más bien compleja y considerablemente cara particularmente cuando dichos procedimientos se aplican para grandes producciones.

Es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de cicloalcanonoximas.



302045

Otro objeto es proporcionar un procedimiento para preparación de cicloalcanonoximas que no requiera la contribución de energía en forma de radiaciones ultravioletas y no requiera por lo tanto la utilización de instalaciones de generación de radiaciones, tales como por ejemplo lámparas de vapor de mercurio.

Aún otro objeto es proporcionar un procedimiento de fácil ejecución que requiera solamente una instalación simple, y sea por lo tanto aplicable a las grandes producciones.

Según la presente invención se obtienen cicloalcanonoximas haciendo reaccionar un hidrocarburo cicloalquílico con óxido nítrico, o con gases que lo contengan, en presencia de halógenos y/o haluros de nitrosilo a temperaturas comprendidas entre 150°C y 650°C durante tiempos de reacción del orden de 0.1 a 10 segundos.

El procedimiento objeto de esta invención consiste substancialmente en provocar una reacción entre cicloalcanos y óxido nítrico en presencia de halógenos y/o haluros de nitrosilo, en tales condiciones de reacción que la energía requerida por el sistema de reacción esté suministrada en forma de energía térmica en vez de energía radiante como se prevé en los procedimientos conocidos hasta ahora. La principal ventaja ofrecida por el procedimiento según esta invención reside, en efecto, en la substitución de la energía radiante tal como se utiliza en los procedimientos conocidos, energía que es más bien cara y supone considera



302045

bles problemas de mantenimiento, por la energía térmica que es mucho más fácilmente utilizable y que no presenta ninguna dificultad en su aplicación.

5 El procedimiento objeto de la presente invención puede aplicarse a todos los hidrocarburos cicloalifáticos que tengan un anillo con un número de átomos de carbono más alto que 4, así como a sus productos de sustitución.

10 Ejemplos de tales hidrocarburos cicloalifáticos son cicloheptano, ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano, metilciclohexano, etc. Como fuente de óxido nítrico pueden utilizarse convenientemente los gases nitrosos obtenidos de la combustión de amoníaco con aire. Tales gases, que contienen óxido nítrico, nitrógeno y vapor de agua, se mezclan entonces con halógenos y/o cloruro de nitrosilo y se hacen reaccionar luego con el hidrocarburo cicloalifático.

15 La mezcla de óxido nítrico y halógenos y/o cloruro de nitrosilo apropiada para utilizarla en la realización de esta invención puede obtenerse ventajosamente, por ejemplo, haciendo reaccionar una mezcla de óxidos de nitrógeno que contenga asimismo NO , NO_2 y N_2O_3 , con un ácido de halógeno, o haciendo reaccionar una mezcla de óxido nítrico y ácido nítrico con un ácido de halógeno, o haciendo reaccionar una mezcla gaseosa de NO y NO_2 con haluros de metal y particularmente con cloruros.

25 Los expertos en la materia apreciarán fácilmente el vasto campo de aplicación y la versatilidad del procedimiento objeto de esta invención. La temperatura a la que



302045

se realiza el procedimiento de la presente invención está comprendida entre 150°C y 650°C, si bien los mejores resultados se obtienen cuando se opera en el intervalo entre 200°C y 450°C, intervalo que es realmente el preferido.

5 El tiempo de permanencia de los gases en la zona de reacción está comprendido en el intervalo de 0.1 a 10 segundos; sin embargo, los mejores resultados se obtienen operando con un tiempo de permanencia comprendido entre 0.1 y 5 segundos.

10 La zona de reacción está compuesta generalmente por un reactor que está vacío o que contiene material de relleno inerte tal como por ejemplo vidrio, cerámica, piedra pómez, etc., dispuesto de tal forma que actúe según las técnicas conocidas del "lecho fijo" o del "lecho fluido".

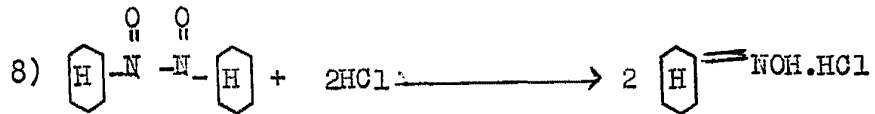
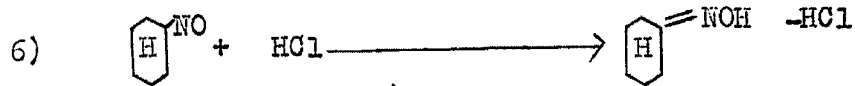
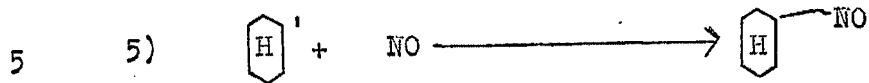
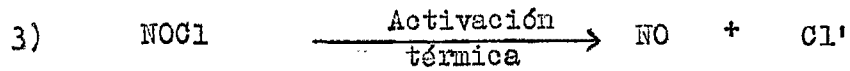
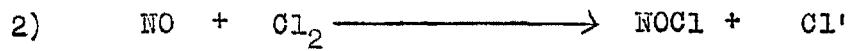
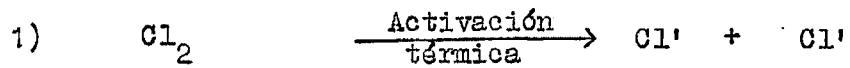
15 Las relaciones molares preferidas entre los productos reaccionantes, esto es, halógeno y/o haluro de nitrosilo, óxido nítrico y cicloalcano están comprendidas entre 1:2:2 y 1:40:20.

20 Se ha hallado que la presencia en la mezcla de reacción de otras substancias tales como por ejemplo ácidos de halógeno como cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, vapor de agua, etc., actúa favorablemente en el curso de la reacción.

25 Una teoría que no limita el marco de la presente invención interpreta el mecanismo de reacción sobre el ciclohexano haciendo referencia a las reacciones siguientes:



302045



Las reacciones 1, 2 y 3 representan la activaci\u00f3n t\u00e9r
mica o la activaci\u00f3n qu\u00edmica del cloro, mientras que las
reacciones de 4 a 8 corresponden a la formaci\u00f3n de la ciclo
hexanonoxima.

Las reacciones 1 y 2 se refieren a la reacci\u00f3n reali-
zada con ayuda de \u00f3xido de nitr\u00f3geno y cloro, mientras que
la reacci\u00f3n 3 se refiere a la reacci\u00f3n con cloruro de ni-
trosilo.

Como puede percibirse de los esquemas de reacci\u00f3n an-
teriores, la presencia de cloruro de hidr\u00f3geno es particu-
larmente apropiada para promover la isomerizaci\u00f3n del ni-
troso-ciclohexano, tanto monom\u00e9rico como dim\u00e9rico, seg\u00fan



las reacciones 6 y 8.

302045

Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar más claramente el concepto inventivo de esta invención.

EJEMPLO 1

5 En un aparato de reacción, compuesto de un reactor de
vidrio pirex tubular con un diámetro interior de 25 mm y
una altura de 300 mm y que contenía 100 cc de partículas
de vidrio con un tamaño de grano entre 48 y 100 mallas y a
10 propiedades para actuar como un lecho flúido inerte, y calen-
tado por medio de calentadores de resistencia externos, se
alimentó una mezcla gaseosa que era perfectamente homogé-
nea y estaba compuesta de cloro, óxido nítrico, vapores de
ciclohexano y vapor de agua con un flujo horario de respec-
tivamente 5 l. (0.208 mols/h), 50 l. (2.08 mols/h), 260 gr
15 (3.09 mols/h) y 13 gr (0.722 mols/h).

El reactor se mantuvo durante la prueba a una tempera-
tura de alrededor de 300°C.

20 Los gases que salían del reactor, evitando cuidadosa-
mente cualquier estancación, se enfriaron rápidamente por
refrigeración a fin de causar la condensación de la mayor
parte de los gases condensables, mientras que los gases no
condensados se sometieron entonces a un lavado con agua a
fin de eliminar las últimas trazas de cloruro de hidrógeno
y de ciclohexano.

25 Después de 2 horas de reacción, el líquido obtenido



3-2045

refrigerando los gases que salían del reactor se añadió al líquido obtenido del lavado con agua de los mismos gases y después la capa orgánica se separó y trató por separado mientras la capa acuosa se neutralizó hasta alrededor de
5 pH = 6 añadiendo bicarbonato de sodio sólido.

Se separó así un producto pardo semisólido que se extrajo juntamente con las aguas madres con 4 partes consecutivas de 30-40 cc de cloruro de metileno.

10 Siguiendo la evaporación del cloruro de metileno quedaron 17 gr de un residuo cristalino sólido que después de cristalización a partir de gasolina ligera dieron 15 gr de ciclohexanonoxima.

15 El análisis I.R. de una muestra de este producto confirmó que era ciclohexanonoxima. Una muestra cristalizada de nuevo, mezclada con una muestra de ciclohexanonoxima preparada por otro método, no mostró ningún descenso del punto de fusión.

20 Sobre otra muestra se realizó la reacción de Beekmann por la que se obtuvo caprolactama que tenía un punto de solidificación de 69°C-69.2°C.

25 La capa orgánica, separada de la fase acuosa ácida como se ha descrito, anteriormente se concentró hasta la sequedad por evaporación bajo vacío del ciclohexano (recuperados 472 g) y de los otros productos volátiles presentes en ella quedaron 17 g de un producto cristalino como un residuo que resultó ser bis (nitroso-ciclohexano) bajo análisis



302045

sis I.R. así como bajo la prueba del punto de fusión en mezcla con bis (nitroso-ciclohexano) obtenido por otro sistema.

5 Este producto se transformó entonces en ciclohexanona xima por métodos conocidos tales como por ejemplo por medio de saturación de su solución en ciclohexano con cloruro de hidrógeno gaseoso, bajo la acción de radiaciones ultravioletas.

10 En los líquidos de reacción se constató también la presencia de cloro-ciclohexano y una menor cantidad de otros productos cuya identidad se estableció por medio de análisis de infrarrojos y resultaron ser: nitro-ciclohexano, derivados alifáticos que contenían grupos nitrílicos y trazas de caprolactama.

15

EJEMPLO 2

Operando según las mismas formas de proceder y con la misma instalación que la descrita en el ejemplo 1, que contenía 50 cc de partículas de vidrio de un tamaño comprendido entre 48 y 100 mallas, y mantenida a 350°C, se introdujeron cloruro de nitrosilo, vapores de ciclohexano, vapor de agua y cloruro de hidrógeno con un régimen horario de 20 11.1 l. (0.458 mols/h), 290 g (3.45 mols/h), 13 g (0.722 mols/h) y 10 l. (0.416 mols/h) respectivamente. Después de 2 horas de reacción, el líquido así obtenido por enfriado de los gases que salían del reactor y el líquido obtenido por lavado de los gases residuales con agua, se mezcló 25



302045

ron entre sí y la capa orgánica se separó de la acuosa.

Fraccionando la capa orgánica se obtuvieron entonces: 530 g de ciclohexano, clorociclohexano y cantidades menores de nitrociclohexano.

5 De la capa acuosa se obtuvieron, después de neutralización y extracción con solventes, 6 g (0.053 mols) de ciclohexanonoxima.

EJEMPLO 3

10 En un reactor de serpentín de 35 cc calentado externamente por medio de un baño de calentamiento a temperatura constante de 300°C se alimentó una mezcla gaseosa compuesta de ciclohexano, óxido de nitrógeno, cloro y cloruro de hidrógeno, con un régimen horario de 105 g (1.25 mols/h), 60 l. (2.5 mols/h), 8.9 g (0.125 mols/h) y 12 l. (0.50
15 mols/h) respectivamente. Las relaciones molares ascendían así a $C_6H_{12}/NO/Cl_2 HCl = 10/20/1/4$.

20 Los gases que salían del reactor eran enfriados por medio de agua a 10°C condensando por ello el hidrocloreto de ciclohexanonoxima y parte del ciclohexano. El ciclohexano se condensó luego completamente mediante otra refrigeración en tres dispositivos de enfriado sucesivos a -80°C.

25 Después de tres horas de reacción se obtuvieron una fase cristalina y una fase ciclohexánica, resultando esta última del primer enfriado con agua y de los tres disposi-



302045

tivos de enfriado. La fase cristalina que resultó estar casi exclusivamente formada de hidrocioruro de ciclohexanoxima, se disolvió en ácido acético y se valoró potenciométricamente.

,5 De este modo se hallaron 19.2 g (0.170 mols) de ciclohexanonoxima. Además, de la fase ciclohexánica se recuperaron 288.5 g (3.435 mols) de ciclohexano y 2.3 g (0.010 mols) de bis (nitroso-ciclohexano); por medio de análisis cromatográfico se hallaron 9.3 g (0.079 mols) de cloro-ciclohexano, 3.6 g (0.025 mols) de nitrato de ciclohexilo y 10 0.6 g (0.005 mols) de nitro-ciclohexano.

La conversión del ciclohexano resultó ser 8.4 %, con un rendimiento neto en ciclohexanonoxima más bis (nitroso-ciclohexano) de 60.4 %, de 25.1 % en clorociclohexano, de 15 8 % en nitrato de ciclohexilo y de 1.7 % en nitro-ciclohexano.

EJEMPLO 4

La instalación utilizada estaba compuesta de cuatro reactores vacíos iguales conectados entre sí en serie, cada uno de los cuales tenía una capacidad de 50 cc (véase 20 la Fig. 1).

Sus temperaturas externas se mantenían a alrededor de 250°C por medio de camisas de calentamiento, mientras que la temperatura interna variaba de un mínimo de 240°C a un 25 máximo de 280°C.

A través de la tubería 18 se envió una corriente ga-



3-2045

seosa de ciclohexano con un régimen de flujo de 210 g/h (2.5 mols/h) y de HCl con un régimen de flujo de 24 l./h (1 mol/h); a través de la tubería 19 se envió óxido de nitrógeno con un régimen de flujo de 120 l./h (5.0 mols/h),
5 mientras se alimentaba cloro a través de las tuberías 14, 15, 16 y 17 con un régimen de flujo total medido en la tubería 13 de 17.8 g/h (0.250 mols/h).

Los productos de reacción que salían de los reactores 1, 2, 3 y 4 eran enfriados a 45°C-55°C respectivamente en
10 refrigeradores 5, 6, 7 y 8 por medio de un baño refrigerante externo, de manera que se condensara todo el hidrocloruro de cicloalcanonoxima, manteniendo al mismo tiempo todo el ciclohexano en la fase gaseosa. Los gases que salían de cada reactor se unieron luego en mezcladores 10, 11 y 12
15 con el cloro nuevo entrante. A la salida del reactor 4 los gases de reacción se enfriaron con agua a 10°C a fin de condensar la mayor parte del ciclohexano. El ciclohexano se condensó luego integralmente enfriando de nuevo en tres dispositivos sucesivos de enfriado a -80°C. Los gases ^{no} condensables se lavaron luego con una solución acuosa de NaOH a
20 fin de absorber el HCl producido, y el óxido de nitrógeno se recicló luego.

Después de 2 horas de operación se obtuvo una fase cristalina y una fase ciclohexánica que salían del primer
25 enfriado con agua y de los tres dispositivos de enfriado. La fase cristalina que estaba compuesta principalmente de hidrocloruro de ciclohexanonoxima, después de haber sido disuelta en ácido acético, se valoró potenciométricamente,



302045

mostrando con ello la presencia de 22.6 g (0.201 mols) de ciclohexanonoxima.

De la fase ciclohexánica se recuperaron 394 g (4.69 mols) de ciclohexano y 2.3 g (0.010 mols) de bis (nitroso-ciclohexano); por medio de análisis cromatográfico se hallaron, además, 3.9 g (0.033 mols) de cloro-ciclohexano, 3.8 g (0.025 mols) de 1,1 diclorociclohexano y trazas de nitrato de ciclohexilo (0.007 mols) y de nitro-ciclohexano (0.005 mols). La conversión del ciclohexano ascendió por ello a 6.2 %, con un rendimiento neto en ciclohexanonoxima más bis (nitroso-ciclohexano) de 71.0 %, en cloro-ciclohexano de 10.6 %, en 1,1 dicloro-ciclohexano de 8.1 %, en nitrato de ciclohexilo de 2.4 % y en nitro-ciclohexano de 1.6 %.

EJEMPLO 5

En un reactor en forma de U invertida con un largo total de 100 cm y diámetro interior de 17 mm que contenía partículas de vidrio al plomo de 0.1 mm de diámetro granular que actuaban como lecho fluido diluido y calentado por medio de elementos de calentamiento externos, se alimentó una mezcla gaseosa compuesta de ciclohexano, óxido de nitrógeno, cloro y cloruro de hidrógeno con un régimen de flujo horario de 210 g (2.50 mols/h), 120 l. (5.0 mols/h), 17.8 g (0.250 mols/h), 24 l. (1.0 mols/h) respectivamente mientras que a través de un pequeño tornillo de alimentación se alimentaban en el reactor 100 cc por hora de cuentas de vidrio.

Durante toda la prueba la temperatura de la rama as-



302045

5 cendente del reactor en U invertida fué de 250°C y la de la
rama descendente del mismo 280°C. Los gases que salían del
reactor se enfriaron por medio de inmersión súbita con ci-
clohexano que salía de la condensación de los gases de reac-
ción y posteriormente por refrigeración en tres dispositi-
vos de enfriamiento a -80°C.

10 Después de dos horas de realización de la reacción se
obtuvieron una fase ciclohexánica y una fase semisólida, es-
tando compuesta casi completamente la última de hidrocloru
ro de ciclohexanonoxima. Esta última fase, disuelta en á-
cido acético, se valoró potenciométricamente, revelando la
presencia de 23.6 g (0.209 mols) de ciclohexanonoxima.

15 De la fase ciclohexánica se recuperaron 3.91 g (4.66
mols) de ciclohexano y 2.3 g (0.010 mols) de bis (nitroso-
ciclohexano) y el análisis cromatográfico reveló además 8.4
g (0.271 mols) de clorociclohexano, 3.8 g (0.026 mols) de
nitrato de ciclohexilo y 0.7 g (0.005 mols) de nitro-ciclo-
hexano.

20 Así, la conversión de ciclohexano ascendió a 6.8 %,
con un rendimiento neto en ciclohexanonoxima más bis (nitro-
so-ciclohexano) de 57.4 %, en clorociclohexano de 21.0 %,
en nitrato de ciclohexilo de 7.6 %, en nitro-ciclohexano
de 1.5 %.

N O T A

25 Se declaran de novedad y propiedad para España, sus te



302045

territorios y plazas de soberanía, las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar cicloalcanonoximas, ca
racterizado porque se hace reaccionar un hidrocarburo ciclo
alquílico y un óxido de nitrógeno (o gases que lo contenen-
gan) en presencia de halógenos y/o haluros de nitrosilo y
eventualmente también en presencia de otros compuestos pro-
motores, a altas temperaturas y durante tiempos de reacción
comprendidos entre 0.1 y 10 segundos, pero preferentemente
10 entre 0.1 y 5 segundos.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-
rizado porque los hidrocarburos cicloalquílicos reaccionan
tes son hidrocarburos cicloalifáticos que tienen un anillo
con un número de átomos de carbono mayor que 4, y sus pro-
ductos de sustitución.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones preceden-
tes, caracterizado porque los hidrocarburos cicloalifáti-
cos preferentemente utilizados son ciclopentano, ciclohexa-
no, cicloheptano, ciclooctano, ciclododecano y metilciclo
hexano.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones preceden-
tes, caracterizado porque la temperatura de reacción se
mantiene entre 150°C y 650°C, y preferentemente entre 200°C
y 450°C.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones preceden-
tes, caracterizado porque las relaciones molares entre el



302045

halógeno y/o haluro de nitrosilo, óxido nítrico y el hidrocarburo cicloalifático están comprendidas entre 1:2:2 y 1:40:20.

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los otros compuestos coadyuvantes, eventualmente capaces de influir favorablemente en el curso de la reacción, son los haluros de halógeno y vapor de agua.

7.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOALCANONOXIMAS".

10 Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciseis hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

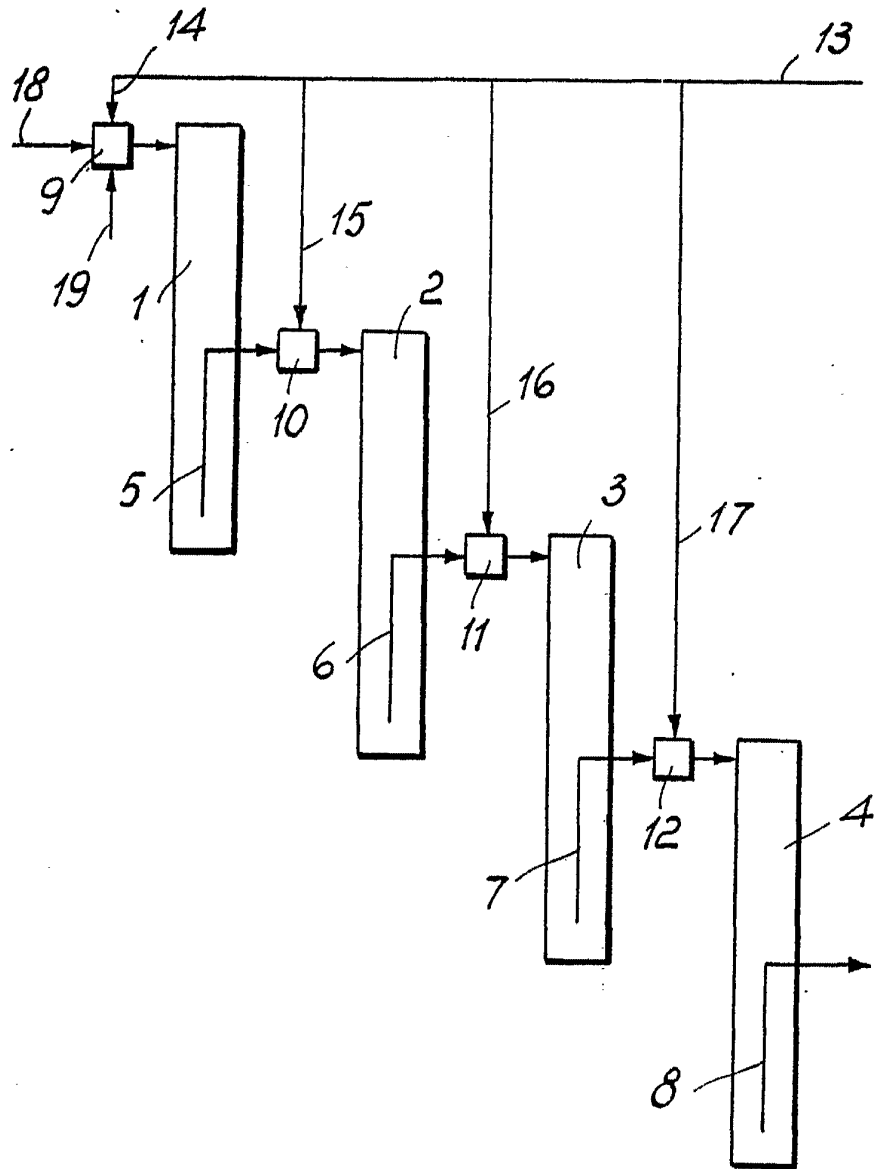
BARCELONA, 7 JUL 1964

P.A.

M. CURELL SUÑOL



302045



BARCELONA, 7 JUL 1964

P.A.

M. CURELL SUÑOL