

3 09353



1^{er} CERTIFICADO DE ADICION

Your Case No. 691A.

Memoria Descriptiva

sobre

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 296.448 CONCEDIDA EL 6 DE MARZO DE 1964, POR: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CICLOEXILAMINA A PARTIR DE CICLOEXANO".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE. UU. de A.

=====

El procedimiento seguido por la Patente nº 296.448 para la preparación de cicloexilamina a partir de cicloexano es el siguiente: Oxidación del cicloexano para producir un material crudo cicloexanol y reaccionando este último con amoníaco

5.



- en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenización para producir cicloexilamina, y más particularmente un procedimiento en que la oxidación se lleva a cabo en presencia del ácido metabórico el cual
5. contiene el cicloexanol crudo hasta un 15% de cicloexanona, y especialmente con procedimientos tales en los que el catalizador de hidrogenización es níquel o cobalto sobre alúmina o kieselguhr y la aminación es llevada a cabo a 200°C. y 13.632 atmos. aproximadamente.
10. Adicionalmente la cicloexilamina es reaccionada con el óxido de hidrógeno para formar la correspondiente oxima la cual a su vez es reaccionada con ácido sulfúrico concentrado para formar epsilon-caprolactama cualquier material cicloexano oxigenado en
15. la mezcla de aminación de reacción o en la mezcla de reacción de oxidación amina es reciclada para la formación de esta fase de amina.

Las mejoras introducidas que dan solución a los problemas anteriores, son las siguientes:

20. En el proceso para la preparación de una cicloexilamina a partir del cicloexano que comprende una reacción de cicloexano líquido con oxígeno en la presencia de un ácido bórico hidratado y a una temperatura entre 75 °C. a 300°C. La presión se concreta
25. entre 6.816 a 68,16 atmos.. En estas condiciones se convierte el cicloexano en la correspondiente mezcla de cicloexanol crudo conteniendo hasta un 15% de -



cicloexanona correspondiente separando esta última
mezcla y reaccionándola con amoníaco en la presencia
del hidrógeno, y un catalizador de hidrogenización en
una temperatura elevada entre 130°C a 500°C. y una
5. presión entre 5 a 250 atmósferas para formar cicloexi-
lamina recuperando este último, también se concentra
la dosis del amoníaco siendo éste entre dos a 10
m. o. l. s. por mol. de cicloexanol crudo y la dosis
de hidrógeno siendo de 2 a 10 mols. por mol de dicho
10. cicloexanol.

En tal procedimiento, en el que 7 a 12% apro-
ximadamente del cicloexano es convertido en cicloexanol
crudo, se aclara como se realiza el reciclo siendo del
siguiente modo: la cicloexilamina es recuperada por
15. destilación del producto de reacción del amoníaco y
el residuo resultante (el cual puede incluirse el de-
rivado base Schiff cicloexanona) es reciclado para la
acción fase del amoníaco: tal procedimiento, en el que
el catalizador de hidrogenización es níquel sobre alú-
mina y la fase de reacción del amoníaco es llevada a
20. cabo a 200°C c. y 13.632 atmos.

En el procedimiento, donde la cicloexilami-
na es reaccionada con peróxido de hidrógeno en la pre-
sencia de un catalizador de tungsteno para producir
25. un material cicloexanona-oxima separando este último,
y la sujeción del mismo a un reajuste en presencia
de ácido sulfúrico concentrado en virtud del cual



es formado epsilon-caprolactama, se indica y recobran-
do como se recupera este último, haciéndolo por medio
de un producto formado de residuo orgánico en la fa-
se de reacción de peróxido siendo reciclada a la fa-
se de reacción del amoníaco.

5. Tal procedimiento en el que la temperatura
es entre 0°C a 20°C c. también se establece una me-
jora en el procedimiento, en la reacción de peróxido
que es llevada a cabo en la presencia de ácido 2,6-
10. dipicolínico ya que se indica la temperatura en una
reacción en un orden a que se lleva a cabo, siendo
esta de 25°C hasta 75°C c.

En orden de indicar todavía más plenamente
la naturaleza de la invención presente, los siguientes
15. ejemplos de procedimientos son formulados más adelan-
te en los cuales las partes y porcentajes son en pe-
sos, respectivamente, salvo indicación contraria, en-
tendiéndose que estos ejemplos son presentados como
ilustrativos sóloamente, y con ellos no se pretende
20. limitar el ámbito de la invención.

EJEMPLO 1

Se carga un reactor de oxidación por cargas
con 135 partes de ácido metabórico y 2711 partes de
ciclohexano, manteniéndose a una temperatura de 330°C
25. aproximadamente y a una presión de 7,179 atmos.. Se
introduce aire en el reactor y se absorben aproxima-
damente 77 partes de O₂. Aproximadamente un 8% del



cicloexano reacciona, retirándose la mezcla de reacción líquida.

Se pasa la mezcla de reacción a un hidrolizador y se añade agua al mismo. Se hidroliza la mezcla y

5. se pasa a un filtro donde se separa ácido ortobórico sólido (con agua y materiales orgánicos).

El aceite o filtrado es pasado a un alambique en el que conteniendo cicloexanol crudo alrededor del 9% cicloexanona es separada como fracción de fondos.

10. El vapor de hidrocarburo es condensado, el agua se separa y se retira y el hidrocarburo líquido se recicla.

15. El sólido (o pasta con hidrocarburo añadido) es pasado a un deshidratador, en el que se vaporiza agua del mismo l. La temperatura es mantenida alrededor de 150°C c.. La suspensión resultante de ácido metabórico en hidrocarburo se pasa nuevamente al reactor.

20. En lugar de un filtro, se pueden usar otros medios para la separación de los sólidos, se mantiene un hidrato inferior de ácido ortobórico en mezcla con los reactivos durante la reacción de oxidación. Preferidos hidratos inferiores son el ácido metabórico, ácido tretabórico, el óxido bórico o mezcla de estos.

25. Temperaturas adecuadas de oxidación y también de deshidratación son en líneas generales de 75°C a 300°C c., deseablemente 100°C a 160°C, y preferiblemente de 140°C a 155°C.



3 09353

- La mezcla de ciclohexanol crudo contiene hasta un 15% (mol de ciclohexanona siendo mezclada con amoníaco pasándola sobre un catalizador de hidrogenización níquel sobre alúmina en la presencia de hidrógeno aproximadamente 200°C c.y 13.632 atmos. con lo cual se forma cicloexilamina. Se emplean aproximadamente 2 mols. de amoníaco (o más hasta alrededor de 10 mols.) por mol de ciclohexanol alrededor de 2 (hasta 10) mols. de hidrógeno son usados por mol de ciclohexanol: Ej. al menos un exceso ligero sobre el requerimiento estequiométrico para reducción de la presente ciclohexanona a ciclohexanol, tal como un exceso de 5% (mol) hasta alrededor de 25% o más.
- 5.
- 10.

- La cicloexilamina es separada de la mezcla de reacción ej. por medio de destilación, y la pequeña cantidad de residuos en la cual puede incluir un derivado a base de ciclohexanona cruda y/o material residual de ciclohexanona oxigenada siendo reciclada para la fase de aminación. De esta forma las fases de refinación son evitadas o minimizadas, el máximo rendimiento es alcanzado de la amina deseada, ej. a un 5 u 30% de mejora en el rendimiento debido a esta reciclización.
- 15.
- 20.

- La amina es reaccionada con peróxido de hidrógeno, 2 mols. (o hasta 4 mol) por mol de amina en una temperatura en un orden de 0°C a 20°C en la presencia del 200% agua y 4% agua basada sobre amina de
- 25.



- tungsteno de sódio, por lo que es preparada una ciclohexanona oxima. Otros catalizadores de tungsteno o similares tal como el tuseno la cicloexilamina puede ser usada. La oxima es separada de los cristales amina
5. oxima inicial por destilación, y la pequeña porción de residuo orgánico de destilación es reciclado para la fase de aminación. En esta operación combinada, por medio de los requerimientos del producto o pérdidas son evitadas y la máxima producción de oxima deseada es alcanzada ej. un/3 a 10% de mejora en el rendimiento debido a esta reciclización.
- 10.

- La oxima es reaccionada con ácido sulfúrico concentrado en el que se incluye aceite por lo que se forma el epsilon-caprolactama, siendo esto separado y refinado. La lactama puede ser convertida a nylon quion 6, un material comercialmente importante. Para la fabricación de nylon-6 polymer, ver páginas 30 y 31 en "Man-MadeTextile Encyclopedia", J.J. Press, Textiles Book Publishers, Inc. (División of Intersciencie Publishers, I Inc.) New York, 1959.
- 15.
- 20.

- La oxidación inicial de ciclohexanona está en una temperatura en el órden de 75°C a 300°C c. y una presión en órden de 6,816 atmos. a 68,16 atmos. si se desea, el material inicial ciclohexanona oxigenada puede ser lavado con una solución acuosa cáustica o material equivalente para separar el ácido adipico, de este anteriormente al paso (etapa) de la
- 25.



aminación. El tratamiento de cicloexilamina con peróxido de hidrógeno puede ser llevado a cabo en la presencia de un agente gelatinantetal como el ácido 2, 6- dipicolínico, la reacción puede ser conductora a una temperatura más alta en el orden de 25°C a 75°C c. con reacción rápida y buenos rendimientos.

5.

La temperatura apropiada en la reacción de aminación es en líneas generales entre 130°C y 500°C c., y mas deseablemente 150 y 250°C c.. La presión total en la fase de aminación puede estar en el orden de 5 hasta 260 atmósferas.

10.

Por "un cicloexanol crudo" se entiende el cicloexanol crudo y aquellos derivados sustitutivos de cicloexanol en los cuales uno o más de los anillos hidrogenados es reemplazado por un hidrocarburo de grupo alifático ó aromático, o ambos. Estos compuestos incluyen el metilcicloexanol y dimetilcicloexanol.

15.

Preferiblemente, un metal del Grupo VIII de la tabla periódica tales como, metales, del grupo platino, platino paladium, radio, rutenio e iridio, como también cobalto y níquel, cobre, molibdeno, cromo o mezclas de estos, es usado en la fase de aminación, como el catalizador de hidrogenización. Aunque los mejores rendimientos son obtenidos usando un catalizador soportado sobre materiales neutrales, tal como sobre carbón, sílice, silicona o alfa alumina del tipo poroso, buenos rendimientos pueden ser obtenidos usando

20.

25.

- 9 3 0 9 3 5 3



aquellos catalizadores de soporte sobre ácidos neutra-
lizantes de soporte tal como sílice-alúmina. Cataliza-
dores autosoportantes tales como la "furaminates" pue-
den ser empleados. Estos catalizadores son descritos

5. en detalle en Groggins, Unit Processes In Organic
Synthesis; Mc Graw-Hill Book Co., Inc (New York) 1958,
volumen 5 páginas 434 - 438.

- Otro incorporamiento de la invención, ha
sido una alta aminación, particularmente puede ser
10. obtenido un rendimiento por medio del control de la
acidez de los catalizadores. Catalizadores áltamente
ácidos resultan en menos rendimientos. Preferiblemen-
te, el pH del catalizador debe ser mayor de 5. Un pH
en órden de 5 a 10 es el más deseable la acidez del
15. catalizador puede ser reducida por cualquier proce-
dimiento ej. remojando en

NaOH, 0' 1 N

- En vista de las conclusiones presentes, va-
riaciones y modificaciones de éstas serán aparente-
20. mente para una habilidad en el arte, y es entendido
incluir dentro de la invención todas tales variacio-
nes y modificaciones salvo aquellas que no vienen den-
tro del cuadro de la apéndice de reivindicaciones.



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada

5. teriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha y número siguientes: 13
10. de febrero de 1964, Ser. No. 344.531, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1^{er} Certificado de Adición por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 296.448 concedida el 6 de marzo de 1964, por: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE CICLOEXILAMINA A PARTIR DE CICLOEXANO"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1^a.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 296.448, concedida el 6 de marzo de 1964, por: "Procedimiento de preparación de cicloexilamina a partir de cicloexano", caracterizadas porque la reacción de cicloexano líquido con oxígeno llevada a cabo a una temperatura del
20. orden de 75°C a 300°C se efectúa a una presión del orden de 6,816 a 68,16 at.
- 25.



2ª.- Mejoras según reivindicación 1ª, caracterizadas porque después de separar la mezcla de cicloexanol que contiene hasta un 15% aproximadamente de la correspondiente cicloexanona, reaccionada con amoníaco en presencia de hidrógeno y un catalizador de hidrogenación a una temperatura del orden de 130°C a 500°C y una presión del orden de 5 a 250 atmósferas para formar cicloexilamina, se lleva a cabo a una dosis del amoníaco del orden de 2 a 10 moles por mol de cicloexanol crudo y a una dosis de hidrógeno del orden de 2 a 10 por mol de cicloexanol.

3ª.- Mejoras, según reivindicación 2, caracterizadas porque después de la conversión de la cicloexanona encicloexanol crudo y reciclizada la porción restante, la cicloexilamina se recupera por destilación la porción restante, la cicloexilamina se recupera por destilación del amoníaco en reacción y el residuo resultante es reciclizado para la fase de reacción del amoníaco.

4ª.- Mejoras según la reivindicación 2, caracterizadas porque después de llevar a cabo la aminación y obtenida la cicloexilamina que tratada con peróxido de hidrógeno nos dá cicloexanona-oxima, separada ésta y después de ser sometida a reajuste con ácido sulfúrico concentrado se forma la epsiloncaprolactana - que se recobra ésta última por medio de una destilación del residuo del producto orgánico a partir de una mezcla



de reacción del peróxido siendo reciclado en la fase de reacción del amoníaco.

5. 5ª.- Mejoras según la reivindicación 4ª, caracterizadas porque la reacción del peróxido en presencia del ácido 2,6-dipicolínico se lleva a cabo a una temperatura del orden de 25ª hasta 75ª.

10. 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 296.448, concedida el 6 de marzo de 1.964, por "Procedimiento de preparación de cicloexilamina a partir de cicloexano"; tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 FEB. 1965

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEVEDO Y MODER