

324923



324923

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: HOWARDS OF ILFORD LIMITED

RESIDENCIA: Uphall Works, Uphall Road, Ilford, Essex,
INGLATERRA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE
UN N-CICLOHEXILSULFAMATO"

Prioridad: Patente

n.º

del

324923



1 Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de derivados del ácido sulfámico, particularmente N-ciclohexilsulfamatos.

5 De acuerdo con la invención, el procedimiento para la manufactura de un N-ciclohexilsulfamato consiste en hacer reaccionar ciclohexilamina con trióxido de azufre, poniendo en contacto la ciclohexilamina en forma líquida finamente dividida con vapor de trióxido de azufre en una relación molar de ciclohexilamina a trióxido de azufre
10 comprendida entre 1,5 : 1 y 3,0 : 1.

Es conveniente que la relación molar ciclohexilamina : trióxido de azufre sea desde 1,9 : 1 ó 1,95 : 1 hasta 3,0 : 1. La relación molar preferida no es mayor de 2,3 : 1, lo que constituye solamente un pequeño exceso sobre
15 la requerida para formar N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio $C_6H_{11}NH_3 \cdot SO_3NHC_6H_{11}$, la sal de amina. La sal de amina puede convertirse, por los métodos químicos habituales, en el ácido o en una sal metálica, por ejemplo la sal sódica o cálcica.

20 El empleo de relaciones molares ciclohexilamina : trióxido de azufre mayores de 3 : 1 y particularmente el empleo de relaciones molares de aproximadamente 4 : 1 y mayores ha resultado conducir a un empeoramiento del color del producto de reacción crudo.

25 Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en presencia de un diluyente o portador gaseoso que es inerte en las condiciones de la reacción. Los diluyentes adecuados son el nitrógeno y el aire, siendo el aire preferiblemente seco y exento de dióxido de carbono. Es preferible que las
30 sustancias reaccionantes y los gases diluyentes estén secos

324023

30



1 puesto que la presencia de humedad contribuye a la contami-
nación por sulfato del producto de reacción.

5 Las dos sustancias reaccionantes se introducen
preferentemente en una zona de reacción en corrientes sepa-
radas, siendo conveniente mezclar el trióxido de azufre con
un diluyente gaseoso inerte. La ciclohexilamina líquida en
10 forma finamente dividida también puede estar mezclada con
un diluyente gaseoso inerte cuando establece contacto con
el vapor diluído del trióxido de azufre y tal diluyente ga-
seoso puede ser empleado ventajosamente para atomizar o fa-
15 cilitar la atomización de la ciclohexilamina líquida de ma-
nera que esta última se ponga en contacto con el trióxido
de azufre en forma de lluvia fina.

15 La temperatura a la que se lleva a cabo la reac-
ción puede variar en un amplio intervalo, por ejemplo desde
por debajo de 50°C hasta 200°C o más. El control de la tem-
peratura de reacción puede conseguirse variando la concen-
tración de las sustancias reaccionantes, por ejemplo, va-
riando la proporción de diluyente gaseoso empleado, y/o va-
20 riando el caudal introducido y/o precalentando una o las
dos sustancias reaccionantes. Cuando se utiliza precalefac-
ción, es preferible precalentar solamente la corriente de
trióxido de azufre e introducir la corriente de ciclohexi-
lamina líquida a la temperatura ambiente.

25 Un método particularmente adecuado de regular
la temperatura consiste en controlar la concentración de
las sustancias reaccionantes de forma que se encuentre en-
tre los valores 0,4-0,6, estando expresada dicha concentra-
ción en moléculas-gramo de ciclohexilamina y trióxido de
30 azufre introducidas por hora dividido por el volumen en li-

324923

30



1 tros de gas diluyente introducido por minuto.

En un método de llevar a cabo el proceso, las sustancias reaccionantes se ponen en íntimo contacto entre si inyectando finas gotitas líquidas de ciclohexilamina y vapor de trióxido de azufre diluido en una columna vertical desprovista de rellenos, tabiques o similares. Con semejante método se consigue un buen control de la temperatura de reacción, por ejemplo de 70°C, digamos dentro del intervalo 50-70°C, y del tamaño de partícula del producto.

10 En otro método de llevar a cabo el proceso, el trióxido de azufre se hace reaccionar con la ciclohexilamina en condiciones tales que el calor desarrollado en la reacción sea suficiente para aumentar la temperatura de la mezcla de reacción por encima de 130°C y preferiblemente hasta una temperatura dentro del intervalo 150-200°C, siendo el intervalo preferido de temperaturas de 175-190°C. Unas temperaturas de reacción inferiores a 175°C suelen conducir a una reacción incompleta mientras que temperaturas superiores a 190°C dan lugar a carbonizaciones y a un aumento de la formación de subproductos.

25 En una forma preferida de llevar a efecto la invención, las sustancias reaccionantes se introducen en una zona de reacción en dos corrientes separadas, con la corriente de una de las sustancias reaccionantes, preferiblemente la ciclohexilamina, dispuesta dentro de la corriente de la otra sustancia reaccionante. La zona en la cual las sustancias reaccionantes se encuentran se convierte, en consecuencia, en una zona de turbulencia y conduce a un contacto íntimo entre las sustancias reaccionantes.

30 Así, una corriente de ciclohexilamina en estado

324923

30



1 líquido puede introducirse a través de un inyector para sa-
lir en forma de lluvia fina a la zona de reacción mientras
el vapor de trióxido de azufre diluido con un diluyente ga-
seoso inerte se introduce en la zona de reacción en forma
5 de corriente que rodea a la ciclohexilamina atomizada. Es
preferible que la lluvia de ciclohexilamina esté lo más fi-
namente dividida posible; ésto aumenta el grado de conver-
sión y evita sobrecalentamientos locales con la consiguien-
te formación de subproductos. Es conveniente introducir las
10 dos corrientes en la zona de reacción a través de dos tubos
coaxiales. De esta forma puede obtenerse una temperatura
de reacción superior a 130°C y mantenerla con la mayor con-
centración de sustancias reaccionantes que con ello es po-
sible, dando así una producción mayor y frecuentemente un
15 mayor rendimiento. Resulta adecuado introducir las sustan-
cias reaccionantes verticalmente en dirección hacia abajo
a lo largo de una vasija de reacción, tal como una vasija
tubular, y recoger los productos de reacción en la parte
inferior del reactor o en una cámara que esté en comunica-
20 ción con dicha parte inferior.

La superficie transversal del reactor, por lo
menos en la zona en la que se introducen las sustancias
reaccionantes, preferentemente debe ser tal que la turbu-
lencia creada por la entrada de dichas sustancias sea tal
25 que resulte en un contacto íntimo entre las mencionadas
sustancias reaccionantes.

El producto crudo de la reacción de la ciclo-
hexilamina con el trióxido de azufre consta principalmente
de la sal de amina, N-ciclohexilsulfamato de ciclohexila-
monio, y la invención proporciona además un procedimiento
30

324923

30



1 para separar la sal de amina del producto de reacción cru-
do. Tal procedimiento consiste en extraer una solución
acuosa del producto de reacción con un disolvente aromáti-
co inmiscible con el agua y a continuación cristalizar el
5 N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio de la fase acuo-
sa. La extracción de la solución acuosa se realiza prefe-
rentemente a temperatura elevada.

La temperatura a la cual se realiza la extrac-
ción no debe ser tan alta que el disolvente se evapore, pe-
10 ro debe ser lo suficientemente elevada para disolver el
producto crudo en la cantidad de agua utilizada, que, prefe-
riblemente, debe ser pequeña de forma que solamente una pe-
queña cantidad de la sal de amina quede disuelta y se pier-
da durante la cristalización.

15 Son adecuados diversos disolventes aromáticos,
particularmente los hidrocarburos aromáticos, siendo el
tolueno un buen ejemplo puesto que puede ser utilizado a
unos 90°C y es un disolvente bastante bueno de la N,N'-dici-
clohexilsulfamida $C_6H_{11}NHSO_2NHC_6H_{11}$, que es una de las prin-
20 cipales impurezas. Es preferible evitar grandes cantidades
de disolventes. Los volúmenes de disolvente aromático y so-
lución acuosa pueden encontrarse, por ejemplo, en la propor-
ción de 1:4.

La cristalización se realiza preferentemente
25 dejando enfriar simplemente la solución hasta la temperatu-
ra ambiente, puesto que un enfriamiento intenso, podría pro-
ducir la precipitación de sulfatos. Es preferible liberar
de los sulfatos a la sal de amina cristalizada obtenida,
lavándola con agua después de haberla separado de las aguas
30 madres.

324923

30



1 Para obtener el sulfamato como sal metálica,
que es la forma en que usualmente se requiere, el producto
lavado se trata con una base, por ejemplo, sosa cáustica,
separando la ciclohexilamina liberada preferiblemente por
5 destilación de la solución.

Es preferible extraer después de nuevo la so-
lución para separar, en particular, las trazas de N,N'-dici-
clohexilsulfamida que todavía permanezcan en ella. Parece
actualmente que éste es un paso esencial si se desea obte-
10 ner un producto de gran pureza. Debe seleccionarse un buen
disolvente de la N,N'-diclohexilsulfamida, preferiblemen-
te un clorohidrocarburo alifático, siendo un ejemplo adecua-
do el dicloruro de etileno. Puede utilizarse un compuesto
aromático como disolvente, pero los compuestos aromáticos,
15 en general, no son tan eficaces como los clorohidrocarburos
alifáticos.

Una concentración adecuada de sosa cáustica es,
por ejemplo, el 5 %, aunque la concentración no es crítica
y pueden emplearse soluciones hasta del 20 % o más. La can-
20 tidad de solución empleada ha de ser preferiblemente tal
que la sal metálica del ácido sulfámico N-sustituído cris-
talice al enfriar dejando solamente una pequeña cantidad
en solución.

La invención también proporciona un aparato pa-
25 ra llevar a cabo la reacción entre la ciclohexilamina y el
trióxido de azufre. Tal aparato consiste en un reactor, pre-
feriblemente un reactor tubular vertical, con uno o más ori-
ficios de entrada para las sustancias reaccionantes en su
parte superior, un orificio de salida para el producto de
30 reacción en su parte inferior y medios adecuados para sepa-

324923



1 rar el producto de reacción sólido de las paredes del reac-
tor. Preferiblemente la entrada de las sustancias reaccio -
nantes debe estar constituida por dos boquillas o tubos con
céntricos.

5 Una construcción preferida del sistema para la
separación del producto de reacción sólido de las paredes
del reactor, consiste en un rascador adaptado para realizar
un movimiento de vaivén en la dirección del eje del reactor
tubular. Es conveniente que el rascador esté constituido
10 por una pluralidad de rascadores individuales conectados en
tre sí, dispuestos a intervalos regulares, que rocen contra
las paredes del reactor. Cada rascador individual puede tener,
por ejemplo, la forma de un anillo de forma que el ma-
terial sólido separado de las paredes del reactor y la mez-
15 cla de reacción puedan fluir hacia abajo por el reactor a
través del espacio situado en la parte central de cada ras-
cador anular.

Otra construcción del sistema para separar el
producto de reacción sólido de las paredes del reactor tu-
20 bular consiste en un rotor constituido por una o mas aspas
dispuestas axialmente con respecto al reactor y adaptadas
para frotar las paredes del mismo. Las aspas pueden estar
separadas de un eje giratorio, dispuesto axialmente con
respecto al reactor, y al mismo tiempo conectadas al mismo,
25 mediante unas barras o tirantes transversales. En la parte
superior del reactor se disponen los medios para accionar
el eje giratorio, por ejemplo una polea o un elemento simi-
lar, y la parte inferior del eje va montada en un cojinete
en la parte inferior de dicho reactor. Alternativamente,
30 puede omitirse el cojinete en la parte inferior del eje

324923



1 giratorio para tener un eje de oscilación libre.

El aparato puede ir provisto de medios para enfriar la mezcla de reacción. Tales medios pueden estar dispuestos interna o externamente al reactor tubular.

5 En los dibujos que se acompañan se ilustra en forma de diagramas varios tipos de aparatos adecuados para llevar a cabo el proceso de acuerdo con la invención. En estos dibujos:

10 La Figura 1 es una sección vertical de una construcción; y

La Figura 2 es una vista descubierta de otra construcción, estando presentada la porción descubierta en sección vertical;

15 La Figura 3 es un corte vertical de otra construcción distinta y

La Figura 4 es un corte vertical de todavía otra construcción distinta.

20 El aparato mostrado en la Figura 1 consiste en un reactor tubular 1 provisto de una camisa 2 con una entrada 3 y una salida 4 para un medio transmisor del calor. El reactor 1 va provisto en su parte superior de una cubierta 5 sobre la que se encuentra dispuesta centralmente una entrada 6 para las sustancias reaccionantes. La entrada 6 consta de una boquilla atomizadora 7 y un elemento cilíndrico 8 que la rodea, coaxial con la boquilla 7. La boquilla 7 va provista de dos conductos de alimentación 9 y 10, el conducto 9 para la ciclohexilamina líquida y el conducto 10 para un diluyente gaseoso, tal como nitrógeno o aire, para facilitar la atomización del líquido. El elemento cilíndrico 25 va provisto de un conducto de alimentación 11 para el trió-

30



324923

1 xido de azufre gaseoso.

5 Dentro del reactor 1 se dispone un mecanismo 12
constituido por varios rascadores anulares 13 conectados en
tre sí por tirantes 14 y 15, siendo el diámetro externo de
los rascadores 13 esencialmente igual al diámetro interno
del reactor. El tirante 14 se prolonga a través de un colla
rín en la cubierta 5 y va conectado a una zapata 16 adapta
da para deslizarse entre unas guías 17. Un extremo de un
tirante 18 pivota sobre la zapata 16 y el otro extremo del
10 tirante 18 pivota excéntricamente sobre una rueda propulso
ra 19. La rotación de la rueda propulsora 19 imprime un mo
vimiento de vaivén al mecanismo rascador 12 en la dirección
del eje del reactor 1 y sirve para separar cualquier produc
to de reacción sólido de las paredes de dicho reactor. El
15 producto de reacción sólido cae a través de la parte cen
tral de los rascadores anulares 13 y abandona el reactor
por su base. Un par termoeléctrico (no mostrado en la fi
gura) atraviesa la parte superior del reactor hasta una
posición situada entre los dos rascadores superiores 13,
20 para medir la temperatura de reacción.

La construcción mostrada en la Figura 2 con
siste en un reactor tubular 21 con una camisa 22 provista
de una entrada 23 y una salida 24 para un medio refrigeran
te. Dos entradas para sustancias reaccionantes se encuentran
25 en la parte superior del reactor, siendo una entrada 25 pa
ra un chorro de ciclohexilamina líquida mezclada con un di
luyente gaseoso inerte y la otra entrada 26 para el trióxido
de azufre gaseoso.

Dentro del reactor 21 se monta axialmente un
30 eje rotatorio 27. El extremo superior del eje 27 se prolon

324923

30



1 ga a través de la cubierta 28 del reactor y lleva acoplado
en su extremo superior una polea motriz 29. El extremo in-
ferior del eje 27 va montado en unos cojinetes 30 soporta-
dos por una cruceta 31. Las aspas 32 van sujetas por los
5 tirantes 33 al eje 27 y se extienden longitudinalmente por
el reactor. El borde exterior de cada aspa 32 está practi-
camente en contacto con la pared del reactor de forma que,
al girar el eje 27, las aspas frotan la pared del reactor
y separan de las mismas el producto de reacción sólido, ca-
yendo éste por el reactor para pasar a través de una sali-
10 da 34 a una vasija colectora (no mostrada en la figura).

Las aspas 32 no solamente limpian la pared del
reactor sino que también crean una turbulencia en el mismo
y por lo tanto facilitan la transferencia de calor a las
15 paredes del reactor. La temperatura de reacción se mide me-
diante un par termoeléctrico (no mostrado en la figura)
alojado en la pared del reactor a nivel un poco inferior
al de la entrada 26.

El aparato mostrado en la Figura 3 consiste en
20 un reactor 43 cuya parte inferior comunica con dos grandes
vasijas o recipientes 47 y 48 provistas cada una con un
receptor del producto 49 y 50 respectivamente. Las dos va-
sijas 47 y 48 van separadas por los tabiques perforados 56
y 57, que se solapan, y la vasija va provista de una sali-
25 da de gases 58 con un elemento perforado 59 en su extremo
interno.

En su parte superior, el reactor 43 va provis-
to de un tubo de entrada 41 que va rodeado de un tubo coa-
xial 42 a través del cual puede pasar un gas procedente del
30 conducto 52 al reactor 43. Los extremos de salida de los

324923

30 M



1 tubos 41 y 42 van rodeados por un tubo coaxial 44 a través
del cual se introduce una segunda sustancia reaccionante
en el reactor 43 procedente de un conducto de alimentación
54.

5 La amina líquida se introduce preferentemente
a través del tubo 41 en la parte superior de la vasija ver-
tical 43, saliendo la amina en forma de lluvia fina. El
chorro atomizado de amina líquida sale a una corriente de
vapor de trióxido de azufre diluido con un gas inerte, por
10 ejemplo nitrógeno, siendo introducido el vapor de trióxido
de azufre diluido en la vasija 43 a través del tubo exte-
rior 44. De esta forma se produce el contacto íntimo entre
las sustancias reaccionantes. Las velocidades a las que la
amina y el trióxido de azufre son introducidos en la vasi-
15 ja 43 son preferentemente tales que la temperatura en la
zona superior de la vasija 43 en la cual las sustancias
reaccionantes se ponen en contacto entre sí y reaccionan,
se eleve hasta un valor comprendido entre 150 y 200°C. Para
medir la temperatura en dicha zona puede colocarse un par
20 termoelectrónico 45. Los productos de la reacción se recogen
en los receptores 49 y 50.

El aparato ilustrado en la Figura 4 consiste
en una columna o reactor vertical 61 desprovisto de relle-
nos, tabiques o cualquier otra obstrucción sólida. El reac-
25 tor va provisto en su parte superior de dos líneas de entra-
da separadas 62 y 63, a través de las boquillas de salida
de las cuales pueden introducirse, en dirección hacia abajo
en el reactor, dos corrientes de vapor de trióxido de azu-
fre diluido con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. Una
30 conducción de entrada 64 para la ciclohexilamina se abre

324923

30



1 al reactor 61 en una posición situada entre las boquillas
de las conducciones 62 y 63 y el extremo de salida de la
conducción 64 va rodeado por un tubo coaxial 69 a través
del cual puede introducirse en el reactor una corriente
5 de gas inerte procedente de la conducción 65. Para medir
la temperatura de reacción se coloca un par termoeléctri-
co 68. El reactor 61 va provisto de un receptor 66 del pro-
ducto y de una conducción de salida 67 para los vapores,
comunicando la conducción 67 con un ciclón (no mostrado
10 en la figura) para separar el remanente de producto de
reacción.

El procedimiento de acuerdo con la invención
queda ilustrado en los siguientes Ejemplos.

Ejemplo I

15 Este Ejemplo se realizó en el aparato ilustra-
do en la Figura 1, que sin embargo, no estaba provisto de
la camisa 2.

La ciclohexilamina se introduce a través de
la conducción 9 a razón de 20,2 gramos por minuto y el aire
20 a través de la conducción 10 a razón de 18,2 litros por
minuto, de forma que la ciclohexilamina, atomizada por el
aire, sale de la boquilla 7 en forma de lluvia fina pulve-
rizada. A través de la conducción 11 se introducen 7,94
gramos de vapor de trióxido de azufre mezclado con 25 li-
25 tros de aire por minuto, proporcionando así una relación
molar de amina a trióxido de azufre de 2,06 : 1. El trió-
xido de azufre diluído entra así en el reactor como una
corriente concéntrica que rodea al chorro de ciclohexila-
mina atomizada. Ambas corrientes de sustancias reaccionan-
30 tes están precalentada y se introducen en el reactor a

324923

30



1 100°C. El mecanismo rascador 12 es movido por la rueda pro-
 pulsora 19 y el movimiento de subida y bajada de los ras-
 cadores 13 mantiene limpias las paredes del reactor. Rápi-
 5 damente se alcanza una temperatura de reacción de 175 -
 180°C.

Al cabo de una hora de funcionamiento se reco-
 gen 1.688 gramos de producto de reacción en una vasija co-
 locada debajo del reactor. El producto de reacción está
 constituido por 1.360 gramos de N-ciclohexilsulfamato de
 10 ciclohexilamonio, 262 gramos de sulfato de ciclohexilamo-
 nio y 59 gramos de N,N'-diciclohexilsulfamida. Los índices
 de color de una solución al 4,5 % en peso por volumen de
 este producto de reacción crudo en solución acuosa de hi-
 dróxido sódico, medidos en un tintómetro Lovibond con una
 15 célula de 2 pulgadas (5 centímetros), son

Rojo	Amarillo	Azul
0,2	0,8	-

Los índices de color se midieron sólo después de haberse
 depositado toda la materia insoluble en la solución de hi-
 20 dróxido sódico.

Un kilogramo del producto de reacción crudo
 así obtenido se añade sobre una mezcla de 1,5 litros de
 agua y 400 ml de tolueno y la mezcla se calienta y agita
 hasta que se alcanza una temperatura de 90°C. Entonces se
 25 interrumpe la agitación y se deja que se separen las capas
 acuosas y orgánica, manteniendo la temperatura del sistema
 entre 80 y 90°C. De esta forma la mayor parte de la impu-
 reza de N,N'-diciclohexilsulfamida se extrae en la capa
 orgánica. La capa acuosa se deja que se enfríe y cristali-
 30 ce. Los cristales se centrifugan y se lavan en la centri-

324923

30



1 fuga con un litro de agua. De esta forma se obtienen 684
gramos de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio exen-
to de iones sulfato.

5 278 gramos del N-ciclohexilsulfamato de ciclo-
hexilamonio purificado se calientan a reflujo en una solu-
ción que contiene 40 gramos de hidróxido sódico en 850 ml.
de agua. Después de un corto período de reflujo, se sepa-
ran 550 gramos de destilado que contiene ciclohexilamina.
La solución resultante de N-ciclohexilsulfamato sódico se
10 extrae a 60°C con dicloruro de etileno para separar las
últimas trazas de N,N'-diciclohexilsulfamida. A continua-
ción se decolora la solución con carbón activo, se concen-
tra y cristaliza dando 171 gramos de N-ciclohexilsulfama-
to sódico.

15 Ejemplo 2

Este Ejemplo ilustra el efecto adverso sobre
el color del producto de reacción cuando la relación mo-
lar de ciclohexilamina a trióxido de azufre se varía de
3 : 1 a 4 : 1. El Ejemplo se lleva a la práctica en el
20 aparato ilustrado en la Figura 1 pero sin la camisa 2.

Se realizaron tres pruebas esencialmente en la
forma descrita en el Ejemplo 1 excepto en que (1) solamen-
te la corriente de trióxido de azufre se calienta previa -
mente a 100°C, introduciendo la ciclohexilamina a la tem -
25 peratura ambiente (20°C) y (2) la relación molar de ciclo-
hexilamina a trióxido de azufre es diferente mientras que
la concentración de sustancias reaccionantes totales en ca-
da una de las tres pruebas se mantiene igual a la del Ejem-
plo 1, expresándose la concentración para este fin en molé-
30 culas-gramo por hora de sustancias reaccionantes totales

324923

30



1 dividido por litros por minuto de gases diluyentes o portadores totales.

5 Los índices de color de los productos de reacción crudos se determinaron en soluciones en agua al 4,5 %, en peso por volumen, y en solución en hidróxido sódico acuoso también al 4,5 % en peso por volumen, siendo medidos los índices en ambos casos en un tintómetro Lovibond de célula de dos pulgadas (5 cm). Los índices de color se midieron después de haberse depositado toda la materia insoluble, 10 formada sustancialmente por N,N'-diciclohexilsulfamida. Los resultados obtenidos se dan en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

15	Prueba	Relación molar de ciclohexilamina a trióxido de azufre	Indices de color medidos en un tintómetro Lovibond de célula de 2 pulgadas					
			Solución en agua al 4,5% en peso por volumen			Solución en hidróxido sódico acuoso al 4,5% en peso por volumen		
			R	Am	A	R	Am	A
20	1	2 : 1	0,2	0,8	-	0,1	1,0	-
	2	3 : 1	0,3	1,0	-	0,1	1,2	-
	3	4 : 1	1,0	3,4	0,1	3,6	3,0	0,1

(R = rojo, Am = amarillo, A = azul).

25 En la Tabla 1 se observa claramente el marcado aumento en los índices de color del producto de reacción crudo cuando la relación molar de las sustancias reaccionantes es de 4 : 1 (prueba 3). Las temperaturas de reacción durante las pruebas 1, 2 y 3 fueron, respectivamente, 30 170-180°C, 130-135°C y 105°C. Aunque las temperaturas eran

324923

30



1 diferentes en las tres pruebas, se ha observado no obstante que el uso de temperaturas de reacción inferiores, por ejemplo por debajo de 190°C, no conduce a un empeoramiento del color del producto de reacción, sino, si acaso, a una
5 mejora de dicho color.

Ejemplo 3

Se repite la reacción del Ejemplo 1 pero reduciendo a la mitad la concentración total de las sustancias reaccionantes mientras que se mantiene el volumen total de
10 gas diluyente o portador, siendo la relación molar de ciclohexilamina a trióxido de azufre la misma que en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción disminuye a 100°C y la cantidad de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio en el producto es del 65 % frente al 81 % en el Ejemplo 1.

15 Los índices de color del producto de reacción crudo, determinados como en el Ejemplo 1, son:

Rojo	Amarillo	Azul
0,1	0,7	-

Ejemplo 4

20 Se repite la reacción del Ejemplo 1 pero en este caso el reactor va provisto de la camisa 2. A través de esta última se hace pasar agua, reduciéndose con ello la temperatura de reacción a 140°C. La cantidad de N-ciclohexil
sulfamato de ciclohexilamonio en el producto es del 73 %.

25 Los índices de color del producto de reacción crudo, determinados como en el Ejemplo 1, son:

Rojo	Amarillo	Azul
0,1	0,7	-

Ejemplo 5

30 Se repite la reacción del Ejemplo 1 con la di-



324923

1 ferencia de que la velocidad de alimentación de la ciclo-
 hexilamina se reduce para dar una relación molar de ciclo-
 hexilamina a trióxido de azufre de 1,6 : 1 en lugar de 2 :
 1 aproximadamente. La temperatura de reacción baja a 130°C
 5 y la cantidad de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio
 en el producto es del 63 %.

Los índices de color del producto de reacción
 crudo, determinados como en el Ejemplo 1, son:

	Rojo	Amarillo	Azul
10	0,1	0,8	-

Ejemplo 6

Este Ejemplo se lleva a la práctica en el apa-
 rato mostrado en la Figura 2 pasando agua de refrigeración
 a través de la camisa 22.

15 A través de la conducción 25 se introduce en
 el reactor 21 una lluvia de ciclohexilamina finamente divi-
 dida mezclada con aire a razón de 20,2 gramos de ciclohexi-
 lamina y 18,2 litros de aire por minuto. A través de la con-
 ducción 26 se introducen 7,94 gramos de vapor de trió-
 xido de azufre diluido con 25 litros de aire por minuto. La
 20 relación molar y la concentración de las sustancias reaccio-
 nantes son por lo tanto iguales a las del Ejemplo 1. Las dos
 corrientes de sustancias reaccionantes se calientan previa-
 mente a 100°C antes de introducirse en el reactor. El eje
 25 27 gira a gran velocidad y las aspás 32 mantienen limpias
 las paredes del reactor. La turbulencia creada por las as-
 pas 32 produce una mezcla eficaz de las sustancias reaccio-
 nantes y evita que se produzcan "puntos calientes". Rápi-
 damente se alcanza una temperatura de reacción de 175-180°C.
 30 En una hora se obtienen 1.600 gramos de producto de reacción

324923



1 crudo, el 80 % en peso del cual es N-ciclohexilsulfamato
de ciclohexilamonio.

5 Los índices de color de este producto de reac-
ción crudo se miden de la misma forma descrita en el Ejem-
plo 1 y resultan ser:

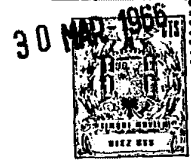
Rojo	Amarillo	Azul
0,2	0,8	-

10 El N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio
se separa del producto de reacción crudo en la forma des-
crita en el Ejemplo 1.

15 278 gramos del N-ciclohexilsulfamato de ciclo-
hexilamonio se calientan a reflujo durante una hora en 750
ml de agua que contiene 40 g de hidróxido sódico. La solu-
ción se enfría a 60°C y se extrae con 200 ml de benceno,
seguido de dos extracciones más con benceno, cada una de
ellas de 100 ml. La hidrólisis se completa refluendo la
solución acuosa y separando la ciclohexilamina residual.
La solución acuosa resultante se decolora con carbón activo,
se filtra y se deja cristalizar. Se obtienen 137 gramos de
20 N-ciclohexilsulfamato sódico (ciclamoto sódico). Después
se concentran las aguas madres y se obtienen otros 34 gra-
mos más.

Ejemplo 7

25 Este Ejemplo se lleva a la práctica en el apa-
rato ilustrado diagramáticamente en la Figura 3 de los di-
bujos que se acompañan. La ciclohexilamina líquida se in-
troduce en la vasija 43 a través del tubo 41 a razón de
15,7 gramos por minuto, siendo atomizada la ciclohexilamina
a medida que sale del tubo 41 mediante una corriente de
30 hidrógeno introducida por el tubo 42 a razón de 2 litros



324923

1 por minuto. El vapor de trióxido de azufre diluido con aire
 se introduce en la vasija 43 a través del anillo comprendi-
 do entre los tubos 42 y 44 a razón de 5,83 gramos de trió -
 xido de azufre y 16,5 litros de aire por minuto, siendo el
 5 aire diluyente seco y exento de dióxido de carbono. La tem-
 peratura de reacción en la parte superior de la vasija 43
 se mantiene a 185°C y después de una hora de funcionamien-
 to se obtienen 1.220 gramos de producto. Los índices de co-
 lor de este producto se miden como en el Ejemplo 1 y resul-
 10 tan ser:

Rojo	Amarillo	Azul
0,2	0,8	-

Por cristalización y filtración, se aislan los siguientes productos:

15 903 gramos de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio,

220 gramos de sulfato de ciclohexilamonio y
 79 gramos de N,N'-diciclohexilsulfamida.

834 gramos del N-ciclohexilsulfamato de ciclo-
 20 hexilamonio así obtenido se llevan a ebullición con una so-
 lución de 123 gramos de hidróxido sodico en 3 litros de
 agua. Por evaporación y cristalización de la solución re-
 sultante se obtienen 544 gramos de N-ciclohexilsulfamato
 sódico.

25 Ejemplo 8

En el aparato representado diagramáticamente en la Figura 4 de los dibujos que se acompañan, se hace reaccionar trióxido de azufre y ciclohexilamina. Por la parte superior del reactor 61 y a través de las boquillas separadas de los dos conductos de entrada 62 y 63, se in-
 30

324923



1 troducen dos corrientes de vapor de trióxido de azufre en
nitrógeno. La ciclohexilamina líquida se introduce a tra-
vés de la conducción 64 en el reactor en una posición si-
tuada entre las dos boquillas 62 y 63 y desde la conducción
5 65 se dirige una corriente de nitrógeno sobre la salida de
la conducción 64 con lo que la ciclohexilamina sale de
la conducción 64 al reactor en forma de una lluvia de finas
gotitas. La ciclohexilamina se introduce a razón de 3,65
gramos por minuto y el trióxido de azufre a razón de 1,48
10 gramos por minuto, siendo por lo tanto, la relación molar
de ciclohexilamina a trióxido de azufre de 2 : 1. La tem-
peratura de reacción es de 170-180°C.

Los productos de reacción se recogen en el re-
ceptor 66 situado en la parte inferior del reactor mientras
15 que los vapores que salen pasan a través de la conducción
67 a un ciclón en el que se separa el resto del producto
de reacción. Después de dos horas de funcionamiento, se han
recogido 612 gramos de producto. Los índices de color del
producto, medido como en el Ejemplo 1, son:

20	Rojo	Amarillo	Azul
	0,2	0,7	-

Por cristalización y filtración, el producto
de reacción se separa en 490 gramos de N-ciclohexilsulfama-
to de ciclohexilamonio (un rendimiento del 80 %), 24,6 gra-
mos de N,N'-diciclohexilsulfamida y 97,4 gramos de sulfato
25 de ciclohexilamonio.

El N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio
(490 gramos) se lleva a ebullición con una solución de 70
gramos de hidróxido sódico en un litro de agua. Por evapo-
30 ración y cristalización de la solución resultante se obtie

324923 30



1 nen 320 gramos de N-ciclohexilsulfamato sódico.

Ejemplo 9

5 Se repite el Ejemplo 8 (temperatura de reacción
170-180°C) excepto en que el nitrógeno utilizado como dilu-
yente para el vapor de trióxido de azufre es sustituido por
aire seco exento de dióxido de carbono igual que el nitró-
geno utilizado para atomizar la ciclohexilamina líquida. El
rendimiento obtenido es prácticamente el mismo que el obte-
nido en el Ejemplo 8. Los índices de color del producto de
10 reacción, crudo, medidos como en el Ejemplo 1, son:

Rojo	Amarillo	Azul
0,2	0,8	-

Ejemplo 10

15 Este Ejemplo se lleva a la práctica en el apa-
rato ilustrado en la Figura 1 que, sin embargo, no va pro-
visto de la camisa 2.

20 La ciclohexilamina se introduce a través de la
conducción 9 a razón de 6.900 gramos por hora y el nitróge-
no a través de la conducción 10 a razón de 9.480 litros
por hora, de forma que la ciclohexilamina, atomizada por el
nitrógeno, sale de la boquilla 7 en forma de lluvia. A tra-
vés de la conducción 11 se introducen 2.750 gramos de vapor
de trióxido de azufre mezclados con 4.200 litros de aire
por hora. El trióxido de azufre diluido entra así en el
25 reactor en forma de corriente concéntrica alrededor del
chorro de ciclohexilamina atomizada. El chorro de trióxido
de azufre se calienta previamente y se introduce en el reac-
tor a 100°C mientras que el chorro de ciclohexilamina se
introduce a la temperatura ambiente (20°C). El mecanismo
30 rascador 12 es movido por la rueda propulsora 19 y el mo-

30 M



324923

1 vimiento de subida y bajada de los rascadores 13 mantiene
limpias las paredes del reactor. Rápidamente se alcanza
una temperatura de reacción de 170-175°C.

5 Al cabo de 2 horas de funcionamiento se reco-
gen 18.000 gramos de producto de reacción. Los índices de
color del producto de reacción se determinan como en el
Ejemplo 1 y resultan ser:

Rojo	Amarillo	Azul
0,2	0,8	-

10 Se halla que el producto de reacción contiene
13.840 gramos de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio.

Ejemplo 11

15 Este Ejemplo muestra el efecto sobre la tempe-
ratura de reacción, y el consiguiente efecto sobre el ren-
dimiento de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio
(C.C.A.), de la concentración de las sustancias reaccio-
nantes y del caudal de las mismas (Tabla 2). El efecto del
enfriamiento externo del reactor se muestra en la Tabla 3.

TABLA 2

Efecto de la concentración y del caudal

Prueba	concen- tración %	Tempera- tura °C	Caudal ^{***} moles de SO ₂ /hora	C.C.A. %	S.C.A. %	Relación de C.C.A. a S.C.A.
4	0,23	100	14,9	65	46	1,4 : 1
5	0,31	125	19,7	68	47	1,4 : 1
6	0,39	145	25	73	35	2 : 1
7	0,47	175	30	77	21	3,7 : 1
8	0,47	182	38,5	83	14	6 : 1

30



324923

TABLA 3

Efecto del enfriamiento externo

Prueba	Concen- tración %	Tempera- tura $^{\circ}\text{C}$	Caudal ^{***} moles de SO_2 /hora	C.C.A. %	S.C.A. %	Relación de C.C.A. a S.C.A.
9	0,53	158	34	72,6	34,4	2 : 1
10	0,54	173-176	34,6	84	13	6,5 : 1

*Las concentraciones en las Tablas 2 y 3 están expresadas como el cociente de dividir el número de moléculas-gramo/hora de sustancias reaccionantes por los litros/minuto de gases diluyentes o portadores totales.

***Caudal. El caudal está expresado en las Tablas 2 y 3 como se da en los encabezamientos, es decir, como el número de moléculas-gramo de trióxido de azufre introducido por hora. En cada una de las pruebas 4 a 10, se emplearon 2 moles de ciclohexilamina por cada mol de trióxido de azufre de forma que puede calcularse fácilmente el caudal total de ambas sustancias reaccionantes.

Las pruebas 4 a 10 se realizaron en el aparato mostrado en la Figura 1 en forma muy semejante a la del Ejemplo 1, con la excepción de que solamente se precalentó a 100°C la corriente de trióxido de azufre, introduciendo la corriente de ciclohexilamina a la temperatura ambiente (20°C). Las pruebas 4 a 8 y 10 se llevaron a cabo sin hacer uso de la camisa 2, es decir sin refrigeración, mientras que durante la prueba 9 el aparato se enfrió haciendo pasar



324923

30 M

1 agua a través de la camisa 2. En la Tabla 2 puede observar-
se que a medida que la concentración de las sustancias reac-
cionantes y/o su caudal se aumenta desde la prueba 4 a la
5 la prueba 8, la temperatura de reacción aumenta lo mismo que
la proporción de N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio
(C.C.A.) en el producto, disminuyendo progresivamente, a lo
largo de las mismas pruebas, la proporción de sulfato de ci-
clohexilamonio (S.C.A.) en el producto. Además se observará
que en las pruebas 7 y 8 se ha utilizado la misma concentra-
10 ción pero que en la prueba 8 se ha empleado un caudal mayor
con una temperatura de reacción consiguientemente mayor y
una mayor proporción del compuesto deseado en el producto
de reacción.

15 En las pruebas 9 y 10, se utilizaron práctica-
mente las mismas concentraciones de sustancias reaccionan-
tes esencialmente con el mismo caudal en ambas pruebas. La
refrigeración externa empleada en la prueba 9 tiene como
resultado una temperatura de reacción inferior y un rendi-
miento más bajo en N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamo-
20 nio.

Los rendimientos de C.C.A. y S.C.A. dados en
las Tablas 2 y 3 se han determinado por análisis del produc-
to de reacción después de haberlo tratado con agua y se ob-
servará que en algunas de las pruebas la suma de los rendi-
25 mientos es superior al 100 %. Es posible que, al ser incom-
pleta la reacción, algo de la ciclohexilamina y del trióxido
de azufre que no han reaccionado sea adsorbido o reteni-
do de otra forma en el producto de reacción y que cuando se
mezcla el agua con dicho producto de reacción, el trióxido
30 de azufre retenido se convierta en ácido sulfúrico que es



1 neutralizado por la ciclohexilamina retenida formándose
S.C.A. Esta parece ser la explicación de que la suma de
los rendimientos de C.C.A. y S.C.A. exceda el 100 %, esto
es, el exceso sobre el 100 % es probablemente debido a un
5 aumento en el peso molecular que puede producirse cuando
el producto de reacción se añade sobre agua y el trióxido
de azufre retenido en dicho producto de reacción se con-
vierte en ácido sulfúrico.

En resumen, la Patente de Invención que se so-
10 licita recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

1 .- Un procedimiento para la producción de un
N-ciclohexilsulfamato, que consiste en hacer reaccionar ci-
clohexilamina con trióxido de azufre, poniendo en contacto
15 la ciclohexilamina en forma líquida finamente dividida con
vapor de trióxido de azufre en una relación molar de ciclo-
hexilamina a trióxido de azufre comprendida entre 1,5 : 1 y
3,0 : 1.

2 .- Un procedimiento según la Reivindicación 1,
20 en el cual dicha relación molar está comprendida entre 1,9 :
1 y 3 : 1.

3 .- Un procedimiento según la Reivindicación 1
o la Reivindicación 2, en el cual dicha relación molar está
comprendida entre 1,95 : 1 y 3 : 1.

25 4 .- Un procedimiento según cualquiera de las
precedentes Reivindicaciones, en el cual dicha relación mo-
lar no es superior a 2,3 : 1.

5 .- Un procedimiento según cualquiera de las
precedentes Reivindicaciones, en el cual las corrientes de
30 las sustancias reaccionantes son introducidas independien-

324923

30



1 temente en una zona de reacción donde ambas corrientes se
ponen en contacto entre sí.

5 6 .- Un procedimiento según la Reivindicación
5, en el cual la temperatura de reacción se mantiene por
debajo de 70°C.

7 .- Un procedimiento según cualquiera de las
precedentes Reivindicaciones, en el cual las sustancias
reaccionantes se ponen en contacto en una columna despro-
vista de rellenos, tabiques y similares.

10 8 .- Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 1 a 5, en el cual la reacción se realiza
a una temperatura superior a 130°C.

15 9 .- Un procedimiento según la Reivindicación
8, en el cual la reacción se realiza a una temperatura com-
prendida entre 150 y 200°C.

10 .- Un procedimiento según la Reivindicación
9, en el cual la reacción se realiza a una temperatura com-
prendida entre 175 y 190°C.

20 11 .- Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 8 a 10, en el cual se introducen en la zo-
na de reacción dos corrientes independientes de las sustan-
cias reaccionantes, estando dispuesta un corriente dentro
de la otra.

25 12 .- Un procedimiento según la Reivindicación
11, en el cual la corriente de ciclohexilamina líquida fi-
namente dividida está dispuesta dentro de una corriente
formada por vapor de trióxido de azufre.

30 13 .- Un procedimiento según las Reivindicacio-
nes 11 ó 12, en el cual la zona de reacción consiste en un
reactor provisto en su parte superior de entradas indepen-

324923

30



1 dientes para las dos sustancias reaccionantes y disponien-
do de medios para separar el producto de reacción sólido
de las paredes del reactor.

5 14 .- Un procedimiento según la Reivindicación
13 en el que las entradas independientes están dispuestas
en forma de una o más parejas de boquillas concéntricas.

10 15 .- Un procedimiento según la Reivindicación
13, en el cual se dispone de una o más entradas para una
sustancia reaccionante y de dos o más entradas para la se-
gunda sustancia reaccionante, estando situadas las diver-
sas entradas de tal forma que en una posición adyacente a
la entrada el segundo reaccionante forma, al ser introdu-
cido en el reactor, una corriente que prácticamente rodea
por completo a la otra sustancia reaccionante.

15 16 .- Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 13 a 15, en el cual las salidas están si-
tuadas de tal forma que la ciclohexilamina sale en forma de
lluvia de gotitas finamente divididas.

20 17 .- Un procedimiento según cualquiera de las
Reivindicaciones 13 a 16, en el que el sistema de separar
el producto de reacción de las paredes del reactor está
constituido por un rascador.

25 18 .- Un procedimiento según la Reivindicación
17, en el cual el rascador está formado por una pluralidad
de elementos anulares espaciados, conectados entre sí,
adaptados para realizar un movimiento de vaiven longitu-
dinal con respecto al reactor.

30 19 .- Un procedimiento según la Reivindicación
17, en el que el sistema rascador está formado por un rotor
provisto de una o más aspas que frotan las paredes del reac

25 Dic.

324923

Nº 324.923



1 tor.

20. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, en el cual el trióxido de azufre y/o la ciclohexilamina están diluidos con un gas inerte.

5 21. Un procedimiento según la reivindicación 20, en el cual la ciclohexilamina es introducida simultáneamente con un diluyente gaseoso de forma tal que se forma una fina lluvia o niebla de ciclohexilamina líquida.

10 22. Un procedimiento según las reivindicaciones 20 ó 21, en el que el diluyente es aire o nitrógeno secos, exentos de dióxido de carbono.

23. Un procedimiento según cualquiera de las -- precedentes reivindicaciones, en el cual una ó las dos sus tancias reaccionantes se calientan previamente.

15 24. Un procedimiento según cualquiera de las rei vindicaciones 1 a 22, en el cual la corriente de trióxido de azufre se calienta previamente y la corriente de ciclohexilamina se introduce a la temperatura ambiente.

20 25. Un procedimiento según cualquiera de las rei vindicaciones precedentes, en el cual la temperatura de - reacción se regula controlando la concentración de las sus tancias reaccionantes y/o controlando su caudal.-

25 26. Un procedimiento según la reivindicación 25, en el cual la concentración de las sustancias reaccionantes, expresadas en moléculas-gramo de ciclohexilamina y - trióxido de azufre introducidas por hora dividido por el vo lumen en litros de gas diluyente introducido por minuto, - se mantiene dentro de los límites 0,4 - 0,6.

30 27. Un procedimiento según cualquiera de las - precedentes reivindicaciones, que consiste en disolver el

324923 25 OCT



1 producto en agua, extraer una solución acuosa con un disolvente aromático inmiscible con el agua y separar después una solución acuosa del N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio.

5 28. Un procedimiento según la reivindicación 27, en el cual el disolvente aromático es un hidrocarburo y la extracción se lleva a cabo a temperatura elevada.

10 29. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en el cual el N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio del producto se trata con una base para dar la sal del ácido N-ciclohexilsulfámico y la base.

15 30. Un procedimiento según la reivindicación 29, en el cual una solución acuosa de la sal de la base se extrae con un disolvente orgánico inmiscible con el agua capaz de separar la N,N'-díciclohexilsulfamida.

20 31. Un procedimiento según las reivindicaciones 27 ó 28, en el cual el N-ciclohexilsulfamato de ciclohexilamonio se cristaliza en la solución acuosa, se lava hasta dejarlo exento de iones sulfato y se trata con una base para dar la sal del ácido N-ciclohexilsulfámico y la base, siendo entonces extraída una solución acuosa de dicha sal con un disolvente orgánico inmiscible con el agua capaz de separar la N,N'-díciclohexilsulfamida de la solución acuosa.

25 32. Un procedimiento según las reivindicaciones 30 ó 31 en el que el disolvente orgánico es un compuesto aromático.

33. Un procedimiento según las reivindicaciones 30 ó 31, en el cual el disolvente orgánico es un clorohidrocarburo alifático.

30 34. Un procedimiento según cualquiera de las -

-31
324923

25 OCT. 1966



1 reivindicaciones 29 a 33, en el cual la base es un compues-
to de sodio.

5 35. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la patente de invención que se solici-
ta "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN N-CICLOHEXIL
SULFAMATO".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de treinta y una -
páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 30 marzo de 1.966

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

324923

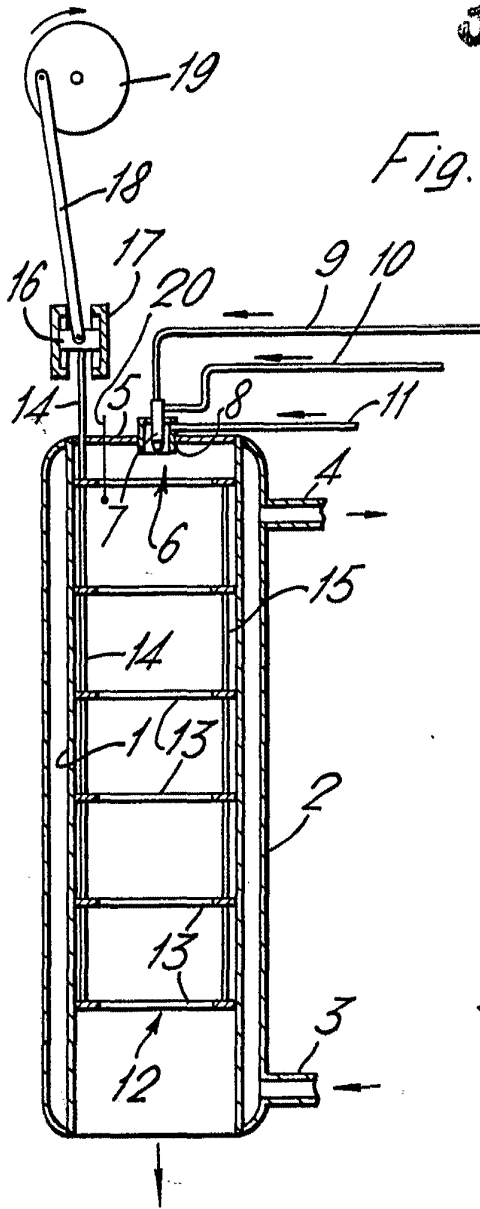


Fig. 1.

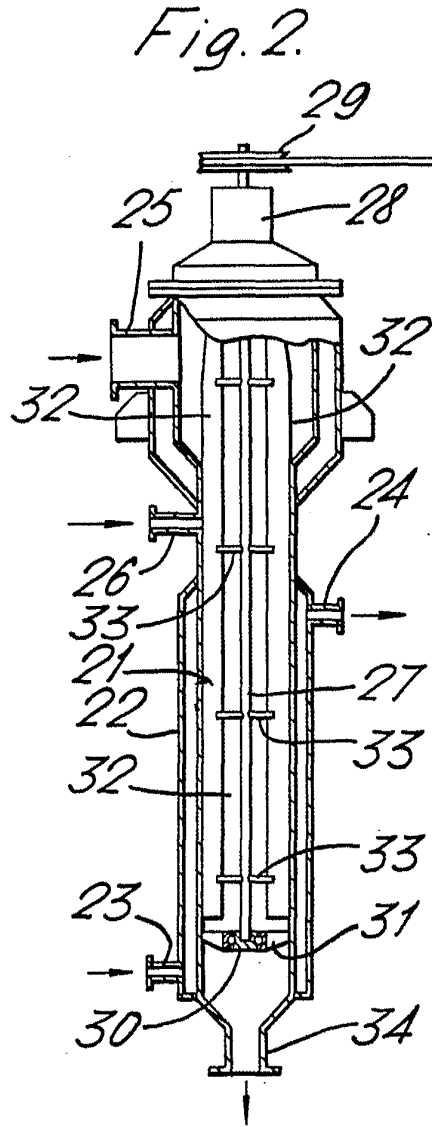


Fig. 2.

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 30 DE Marzo DE 1966.
 BERNARDO UNGRÍA
 P. P.
 Fdo. JUAN PEDRAZA.

324923



Fig. 3.

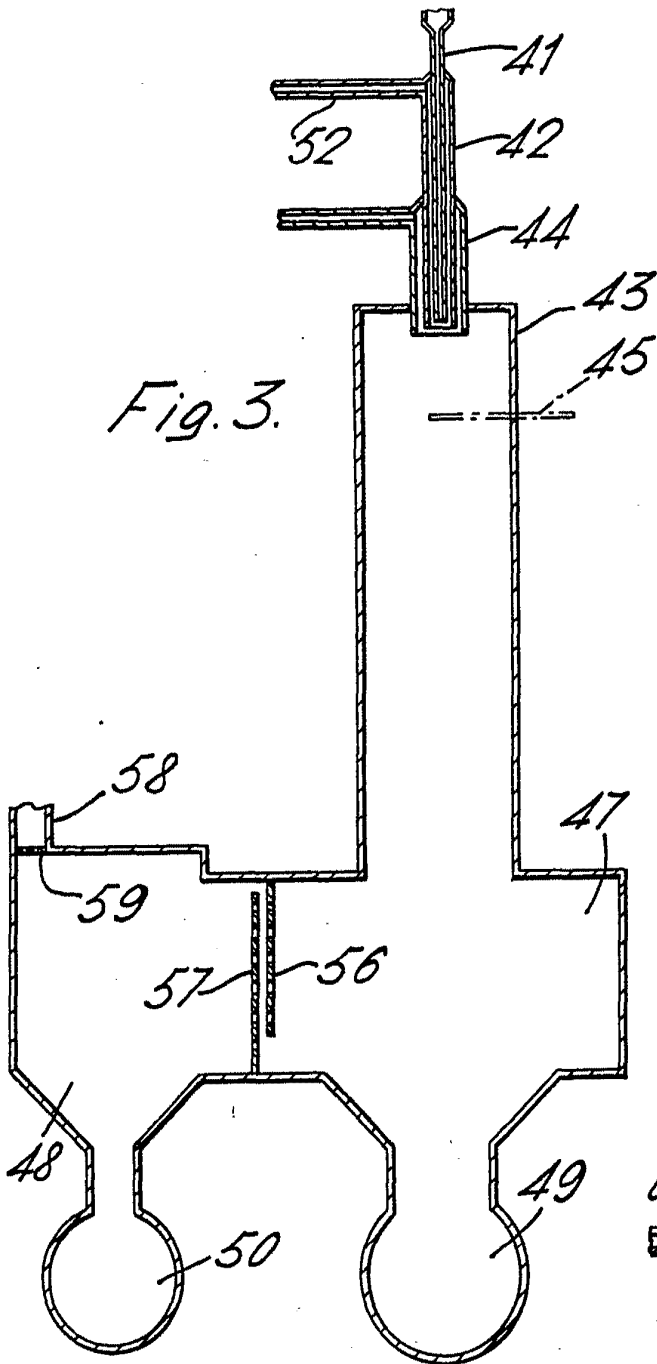
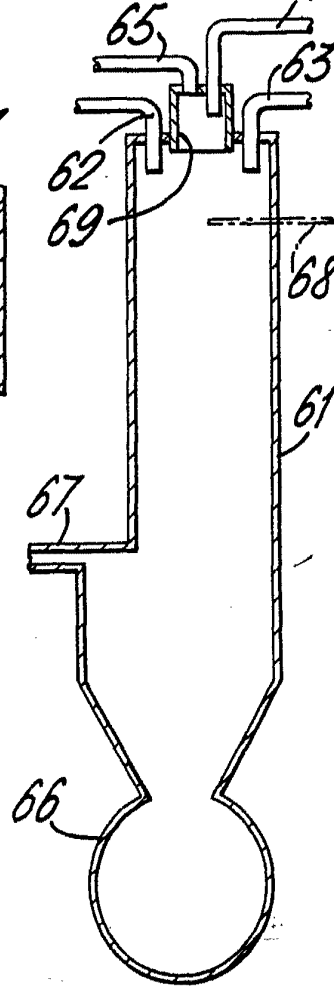


Fig. 4.



ESCALA VARIABLE
MADRID, 30 DE Marzo DE 1966
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

Fdo. JUAN PEDRAZA