

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 07</u>
SUBCLASE <u>e</u>



PATENTE DE INVENCION

CAS N 71.

388692

388692

Memoria Descriptiva

sobre:

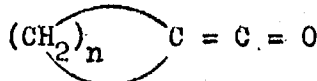
PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE CETENOS ALICICLICOS,

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA, S.p.A., entidad italiana, residente en Via
Montebello, 18, MILAN, Italia.

La presente invención se relaciona con un procedimiento de preparación de cetenos alicíclicos, entendiéndose por este nombre los compuestos cuyo grupo carbonilo está enlazado directamente a un carbono del anillo cicloalifático

5. del tipo:

388692



- Tales compuestos pueden emplearse, entre otras cosas, para la producción de lactamas, que son sustancias industrialmente importantes para la fabricación de polímeros adecuados para su transformación en fibras, sustancias plásticas, etc., u otros productos de gran aplicación industrial.
5. En el arte conocido se ha descrito la preparación a escala de laboratorio de ciclopentametileno ceteno, efectuada mediante dehidrohalogenación de cloruro de hexahidrobenczoilo (véase Journal of the American Chemical Society; 75, pág. 2765 (1953)). Este procedimiento es bastante complejo e inadecuado para su paso conveniente a una escala industrial, proporcionando además un rendimiento que no es de los más satisfactorios, además de dar un producto de escasa pureza.
10. Según la invención, se ha descubierto un procedimiento en el que se preparan cetenos alicíclicos con buenos rendimientos, con corto tiempo de reacción y además en las condiciones más adecuadas para un empleo industrial de dicho procedimiento.
15. Según el procedimiento de la presente invención, se somete un ácido alicíclico, ó bien el anhídrido de dicho ácido, a un tratamiento térmico en reactores metálicos a elevadas temperaturas y a presión reducida, que permite obtener el ceteno final de elevada pureza, con buenos rendimientos y conversiones. En particular, dicho procedimiento es aplicable a la preparación del ciclopentametileno ceteno, sustancia que tiene importancia industrial, por cuanto que puede transformarse en la lactama correspondiente (épsilon-caprolactama), utilizada en la fabricación de policaprolactama ó nylon-6, con la que se producen fibras, sustancias plásticas, etc. El
- 20.
- 25.
- 30.



ácido alicíclico inicial es en este caso el ácido hexahidrobenzoico.

5. El procedimiento según la invención permite sin embargo preparar también otros cetenos pertenecientes a la familia de los cetenos alicíclicos ó cicloalifáticos, y en general el procedimiento y las reacciones consideradas en el mismo son igualmente aplicables a la preparación de cualquier ceteno de la serie alicíclica.

10. El procedimiento según la invención se efectúa en reactores metálicos, en general en reactores de cobre ó de acero de composición variable (que contengan, por ejemplo, cromo, manganeso, etc.), resistentes a la acción de los reactivos y de los productos formados, pero sustancialmente exentos de níquel.

15. Dicho procedimiento puede efectuarse en presencia de adecuados catalizadores que aceleran la reacción, con eventual adición de sustancias que mejoran la eficacia de dicho catalizador, impidiéndole algunos efectos secundarios que pueden resultar nocivos.

20. Según la invención, se somete el ácido alicíclico ó su anhídrido a un tratamiento térmico en un reactor metálico a temperaturas comprendidas entre 400 y 900°, pero preferiblemente entre 550 y 750°C, y a presión reducida, preferiblemente inferior a 100 mm Hg, produciendo gas y vapores que son separados luego por condensación fraccionada. Algunos de los productos obtenidos pueden ser eventualmente sometidos de nuevo a dicho tratamiento térmico en un reactor metálico, para dar lugar a gas y vapores, de los cuales se obtiene, mediante adecuada condensación, el ceteno final deseado.

30. El reactor metálico utilizado estará preferiblemente



te construido de cobre ó de un acero especial que contenga cromo, manganeso, etc., pero sustancialmente exento de níquel.

5. El ácido alicíclico usado como material inicial se envía a un primer reactor mantenido en las condiciones de temperatura y presión anteriormente señaladas y preferiblemente a una presión residual inferior a 100 mm Hg y a una temperatura de 550 a 750°C, preferiblemente en presencia de un catalizador que contenga fósforo; en general, se emplean
10. ésteres del ácido fosfórico del tipo $XP(OR)_3$, donde el sustitutivo X indica oxígeno, azufre, selenio y R un alquilo.

- Las cantidades generalmente empleadas de tales catalizadores son del 0,1 al 2,5 % en peso, calculado respecto al ácido inicial usado, Las cantidades preferidas están comprendidas entre el 0,3 y el 1 %. Según una posible forma de
15. realización del procedimiento, se ha observado que se pueden añadir ventajosamente a los vapores que salen del primer reactor unas pequeñas cantidades de amoníaco ó de aminas alifáticas ó heterocíclicas (por ejemplo, piridina), que impiden
20. la producción de reacciones secundarias nocivas para la eficiencia de dicho procedimiento. Las cantidades empleadas de tales compuestos hidrogenados son del 0,05 al 10 ‰ en peso, respecto al ácido inicial.

- Los vapores que salen del primer reactor son enviados a una serie de condensadores (en general dos ó tres) mantenidos a temperaturas decrecientes para obtener una condensación fraccionada de dichos vapores. En general, el primer condensador se mantiene a unas temperaturas tales que se condensen los vapores del ácido inicial no reaccionado y el anhídrido del ácido.
- 25.
- 30.



- Los vapores del ceteno que se forman durante la reacción pueden superar eventualmente, en parte por lo menos, el primer condensador y ser luego oportunamente enfriados y separados. Frecuentemente los vapores del ceteno reaccionan
5. en su totalidad, después de la salida del primer reactor, con una parte del ácido no reaccionado, produciendo el citado anhídrido, que se condensa junto con el ácido en el primer condensador. En este caso, los vapores que salen del primer condensador están constituidos por agua formada en la reacción
10. principal y por subproductos, enviándose al segundo condensador (ó a una serie sucesiva de ellos) mantenido a temperatura más baja que el primero, en general inferior a 0°C, donde aquéllos se condensan y de donde son separados. De la mezcla ácido-anhídrido recogida en el primer condensador, puede separarse
15. el anhídrido con métodos convencionales de destilación; este se envía luego al segundo reactor, de constitución igual ó similar al primero, mantenido bajo el mismo vacío, pero preferiblemente a una temperatura de 500 a 700°C en ausencia de catalizadores.
20. Los vapores que salen se hacen pasar por un primer condensador mantenido a unas temperaturas tales que se condense el anhídrido no convertido y el ácido formado en la reacción (en general, a temperaturas superiores a 0°C) y los vapores que salen de este condensador son enviados a uno ó más condensadores
25. mantenidos a temperaturas más bajas, inferiores a 0°C, donde se recoge el producto final deseado, es decir, el ceteno.
30. Las conversiones obtenidas en la primera fase (primer reactor) y, cuando se producen también en la segunda fase (segundo reactor), son en general del orden del 60 al 80 % y



a veces superiores (del 80 al 90 % aproximadamente). Los rendimientos son en general muy elevados, alrededor del 85 al 95%, y con frecuencia próximos al valor teórico. La pureza del ceteno obtenido es bastante satisfactoria y es del orden del 96 al 99 %. El procedimiento según la invención puede realizarse de manera discontinua en las dos fases mencionadas, ó bien puede efectuarse de modo continuo según la más moderna tecnología en esta materia.

Con base a cuanto queda dicho, se entiende que el anhídrido del ácido alicíclico, preparado eventualmente con procedimientos distintos al descrito, puede constituir el material inicial del procedimiento según la invención, y en este caso las modalidades del procedimiento serán preferiblemente las anteriormente descritas para la segunda fase, que tiene lugar en el segundo reactor y en los sucesivos condensadores. Según las comprobaciones efectuadas por la solicitante, el nuevo catalizador constituido por ésteres alquílicos del ácido selenofosfórico ha dado resultados particularmente satisfactorios.

Cuando se ha empleado aquél, se han obtenido rendimientos y conversiones muy elevados, pudiendo llegar éstas últimas incluso al valor del 80 al 90 %.

Para ilustrar ulteriormente la invención, se describen algunos ejemplos de realización que no deben considerarse como limitativos en cuanto a los modos y detalles empleados para poner en práctica la invención.

EJEMPLO 1

En un tubo de cobre de 3 metros de longitud y de 8 mm de diámetro, calentado a una temperatura de 640 a 660°C, se introduce, a una presión de 20 Torr y a un ritmo de 300 g/no-



- ra, 912 g de ácido hexahidrobenczoico al 97,2 %, con la adición de un 1 % de catalizador trietilselenofosfático. Al término del reactor, los gases se hacen pasar a un condensador mantenido a 60°C, donde se recogen 345,6 g de ácido hexahidrobenczoico y 483,26 g de anhídrido hexahidrobenczoico, además de pequeñas cantidades de subproductos. En ulteriores trampas mantenidas a temperaturas inferiores a 0°, se recogen 38 g de agua y 40 g aproximadamente de subproductos de baja ebullición. La conversión resulta ser del 61 % y el rendimiento sobre el material convertido del 96 %. El anhídrido así obtenido se concentra por destilación hasta obtener un 96,63 % de anhídrido y un 2 % en peso de ácido hexahidrobenczoico. Luego se introducen 1117 g de tal anhídrido en un reactor de cobre similar al primero, mantenido a una temperatura de 525°C, a un ritmo de 360 g/hora y a una presión de 20 Torr. Los gases que salen se hacen pasar a un primer condensador mantenido a 60°C, donde se recogen 326,06 g de anhídrido y 427,76 g de ácido, además de una pequeña cantidad de productos secundarios. En un segundo condensador mantenido a -40°C, en serie con el primero, se recogen 349 g de pentametilenoaceteno, con una conversión, en lo que respecta a la segunda etapa, del 70 % y un rendimiento prácticamente cuantitativo sobre el material convertido.

EJEMPLO 2

25. En un tubo de acero especial al cromo, exento de níquel, de 16 mm de diámetro y de 1 a 3 metros de longitud, calentado a una temperatura de 640 a 660°C, se introducen, a una presión de 20 Torr y a un ritmo de 300 g/hora, 895 g de ácido hexahidrobenczoico al 97,2 %, que contiene un 0,5 % en peso de trietilselenofosfato. Los gases que salen son enfria-



5. dos en un primer condensador mantenido a 60°C y en trampas sucesivas mantenidas a temperaturas inferiores a 0°. Se obtienen 417,53 g de ácido hexahidrobenczoico, 378,10 g de anhídrido hexahidrobenczoico, 36 g de agua y un resto constituido por subproductos. El rendimiento de la reacción resulta ser del 90 % y la conversión del 52 %.

10. El anhídrido se concentra hasta el 96,63 % por destilación. Tal anhídrido contiene un 2 % de ácido; 1108 g de tal anhídrido alimentan, a un ritmo de 360 h/hora, a un segundo reactor similar al primero, calentado a 575°C y a una presión de 20 Torr. Corriente abajo del reactor se obtienen, en los condensadores según el ejemplo 1, 287,98 g de anhídrido, 426,22 g de ácido, 18 g de subproductos y 347,42 g de pentametilenoaceteno, con un rendimiento, respecto a la segunda etapa, del 96 % y una conversión del 73 %.
- 15.

EJEMPLO 3

20. En el reactor descrito en el ejemplo 1, se introducen, a una presión de 20 Torr y a un ritmo de 300 g/hora, a una temperatura de 700°C, 930 g de ácido hexahidrobenczoico al 97,2 %, con la adición de un 1 % de trietilselenofosfato. A la salida del tubo de reacción se introduce un 1 % de NH_3 gaseoso. Se obtiene al final 114,62 g de ácido hexahidrobenczoico y 716,38 g de anhídrido, con una conversión del 87 % y un rendimiento del 98 %.

25. El anhídrido es purificado y concentrado. Se obtiene con una titulación de 96,63, que contiene un 2 % en peso de ácido hexahidrobenczoico. Se introducen 940 g, a un ritmo de 300 g/hora, del mismo, en un reactor similar al descrito en el ejemplo 1 y mantenido a una temperatura de 575°C y a una presión de 20 Torr. Se obtienen 283,25 g de pentameti-
- 30.



lenoceteno, 235 g de anhídrido y 348,6 g de ácido, así como unos pocos gramos de subproductos, con una conversión del 74 % y un rendimiento del 91 % sobre el material convertido.

EJEMPLO 4

5. En un reactor de cobre similar al descrito en el ejemplo 1, se introducen, a un ritmo de 300 g/hora, a una temperatura de 640-660° y a una presión de 20 Torr, 902 g de ácido hexahidrobenczoico al 98,84 %, con adición del 0,3 % en peso de trietiltiofosfato. Corriente abajo del reactor se
10. recogen 553,04 g de ácido, 287,23 g de anhídrido y unos gramos de subproductos, con una conversión del 38 % y un rendimiento del 91 %. La mezcla ácido-anhídrido alimenta a una columna de destilación, en cuya cabeza se obtienen 510 g de ácido hexahidrobenczoico y en cuya base se obtienen 330 g de
15. anhídrido al 87 %. Se recupera el ácido hexahidrobenczoico y el anhídrido se envía a un reactor similar al primero, calentado a una temperatura de 590 a 610°C, mantenido a una presión residual de 40 mm Hg, a un ritmo de 200 g/hora. Al final se
20. obtienen 101,5 g de ácido hexahidrobenczoico y 139,5 g de anhídrido hexahidrobenczoico, así como 41,4 g de pentametileno-ceteno, con una conversión del 51 % y un rendimiento del 61 % aproximadamente. Se efectúa otra prueba usando cantidades equivalentes a las indicadas, pero haciendo funcionar la columna de destilación de manera continua é introduciendo también de modo continuo el anhídrido en el segundo reactor, obteniéndose unos resultados totalmente equivalentes a los logrados con el sistema discontinuo. La mezcla ácido-anhídrido
25. obtenida corriente abajo del primer reactor alimenta de modo continuo a la columna de destilación, en cuya cabeza se obtiene el ácido, que es reciclado a la alimentación del primer
- 30.



reactor, y en cuya base se obtiene el anhídrido que alimenta al segundo reactor. La mezcla ácido-anhídrido obtenida corriente abajo del segundo reactor recicla a la columna de destilación a una adecuada altura.

5. EJEMPLO 5

En un reactor similar al descrito en el ejemplo 1, se introducen, a un ritmo de 300 g/hora, a una temperatura de 700°C y a una presión de 20 Torr, 883 g de ácido hexahidrobenczoico al 98,84 %, con adición de un 0,5 % de trietilfosfato. Se obtienen 406,78 g de ácido, 369,79 g de anhídrido, 45 g de agua y pocos subproductos, con una conversión del 53 % y un rendimiento del 85 % sobre el material convertido.

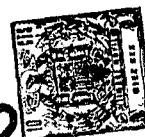
El anhídrido así obtenido puede convertirse luego en ceteno según una de las modalidades descritas.

15. EJEMPLO 6

En un reactor tubular de cobre igual al descrito en el ejemplo 1, calentado a una temperatura de 630 a 650°C, se introducen, a una presión de 20 Torr y a un ritmo de 360 g/hora, 984 g de ácido hexahidrobenczoico al 99,83 % en peso, con una adición de un 0,3 % en peso de trietilfosfato. A la salida del reactor, se añade a los gases del 0,5 al 1 % de NH_3 gaseoso, enfriándose tales gases bruscamente a 75-80°C.

En estas condiciones, condensa el ácido no reaccionado y un poco de anhídrido. En un segundo condensador, mantenido a temperaturas inferiores a 0°C, se recoge el pentametilenoaceteno, más el agua en forma de hielo. Se obtienen 195 g de ácido, 50 g de anhídrido, 628 g de pentametilenoaceteno y más de 100 g de hielo, con una conversión del 80 % y un rendimiento del 93 % sobre el material convertido.

388692



EJEMPLO 7

En un reactor tubular de cobre similar al descrito en el ejemplo 1, calentado a una temperatura de 650 a 670°C, se introducen, a una presión de 20 Torr aproximadamente y a ritmo de 400 g/hora, 1200 g de ácido ciclododecanocarboxílico, con una titulación del 98,5 %, mantenido en estado fundido con una camisa de circulación de aceite a una temperatura de 110°C; el ácido fundido recibe una adición del 0,2 % en peso de trietiltiofosfato. A la salida del reactor, los gases reciben una adición del 1 % de NH₃ gaseoso y son enfriados instantáneamente a 120°C. El ácido no reaccionado y su anhídrido son recogidos, mientras los vapores de ceteno y agua son condensados a temperaturas inferiores a 0°. Se obtienen 390 g de ácido, 30 g de anhídrido, 610 g de cicloundecametileno ceteno y 90 g de agua, con una conversión del 67 % y un rendimiento del 88,8 % sobre el material convertido.

EJEMPLO 8

En un reactor tubular de cobre similar al descrito en el ejemplo 1, calentado a una temperatura de 650°C, se introducen, a una presión de 20 Torr y a un ritmo de 350 g/hora, 1000 g de ácido ciclooctanocarboxílico, con una titulación del 98 %, mantenido en estado fundido con una camisa de circulación de agua a una temperatura de 75 a 80°C; al ácido fundido se añade un 0,25 % en peso de trietiltiofosfato. A la salida del reactor, los gases reciben la adición de un 1 % aproximadamente de amoníaco gaseoso y son enfriados instantáneamente a 100°C. El ácido no reaccionado y su anhídrido son recogidos, mientras los vapores de ceteno y agua son condensados a temperaturas inferiores a 0°. Se obtienen 245 g de ácido, 35 g de anhídrido, 575 g de cicloheptametilenoceteno y



70 g de agua, con una conversión del 75 % y un rendimiento del 89 % aproximadamente, sobre el material convertido.

N O T A

5. 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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Italia con fecha 27 de febrero de 1.970, nº 21264/A/70, acogándose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
10. sobre: Procedimiento de producción de cetenos alicíclicos; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.

1.- Procedimiento de producción de cetenos alicíclicos, caracterizado por el hecho de que se somete un ácido alicíclico o un anhídrido alicíclico a un tratamiento térmico en un reactor metálico, a temperaturas comprendidas entre 400 y 900° C y a presiones inferiores al valor atmosférico, obteniéndose gases y vapores, de los cuales, mediante condensación fraccionada y eventual tratamiento térmico ulterior en análogas condiciones, se obtiene el ceteno deseado.

20.

25.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido alicíclico ó el anhídrido alicíclico se somete al citado tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 600 y 750°C y entre 500 y 650°C,

mc

388692



respectivamente.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se somete el ácido alicíclico a un tratamiento térmico en un reactor construido de cobre ó de acero que contenga cromo, pero exento de níquel, y a presiones inferiores a 100 mm Hg, en presencia de un catalizador constituido por ésteres del ácido fosfórico del tipo $XP(OR)_3$, donde el sustitutivo X indica oxígeno ó azufre ó selenio, y R indica un alquilo.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el citado catalizador se emplea en una cantidad comprendida entre el 0,1 y el 2,5 % en peso, respecto al ácido alicíclico empleado como material inicial.

15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el citado catalizador se emplea en una cantidad comprendida entre 0,3 y el 1 % en peso.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que, partiendo de ácido alicíclico, se aplican pequeñas cantidades de amoníaco ó de aminas alifáticas ó heterocíclicas a los vapores y gases que salen del reactor.

25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, en el que las pequeñas cantidades citadas de amoníaco ó aminas alifáticas ó heterocíclicas están comprendidas entre el 0,05 y 10 0/00 en peso, respecto al ácido alicíclico inicial.

30. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se somete un ácido alicíclico a un tratamiento térmico a temperaturas de 600 a 750°C en las condiciones mencionadas, produciendo gases y vapores que son condensados fraccionadamente, obteniéndose en el primer con-

ME

388692



densador una mezcla ácido-anhídrido de la que se separa el anhidrido, que se envía a un segundo tratamiento térmico efectuado a temperatura de 500 a 650°C, en ausencia de catalizadores.

5. 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que los vapores obtenidos del segundo tratamiento son enviados a un primer condensador mantenido a temperaturas superiores a 0°C, donde condensan el anhídrido convertido y el ácido formado en el segundo tratamiento, y luego los vapores no condensados son enviados a un segundo -
10. condensador mantenido a una temperatura inferior a 0°C, donde condensa el ceteno.

10.- Procedimiento según la reivindicación 8, - caracterizado por el hecho de que los rendimientos del primer y segundo tratamientos son del 85 al 95 %.

15. 11.- Procedimiento según una o mas de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que las conversaciones son del orden del 60 al 80 %.

20. 12.- Procedimiento según una o mas de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la pureza del ceteno obtenido es del orden del 96 al 99 %.

13.- Procedimiento según una o mas de las anteriores reivindicaciones, en el que el material inicial está - constituido por anhídrido alicíclico, que es sometido a un tratamiento térmico según la reivindicación 8.

25. 14.- Procedimiento según una o mas de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de efectuarse de modo continuo.

30. 15.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se somete al tratamiento térmico el ácido hexahidrobenczoico y el producto final obtenido es

ME

388692



el ciclopentametileno.

16.- Procedimiento según la reivindicación 2, - caracterizado por el hecho de que se somete al tratamiento térmico el ácido ciclododecanocarboxílico y el producto final obtenido es el cicloundecametileno.

17.- Procedimiento según la reivindicación 2, - caracterizado por el hecho de que se somete al tratamiento térmico el ácido ciclooctanocarboxílico y el producto final obtenido es el cicloheptametileno.

18.- Procedimiento de producción de ~~o~~tenos alicíclicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, -2 JUL. 1973

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA,
S.p.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MUDETT
Firmados L. Gasta Farago

con E