



416501

PATENTE DE INVENCION

CAS M 71/I.

=====

Int. Cl.² C07C//C08F

A1 416.501 760416 C07C 49/71

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ANHIDRIDOS

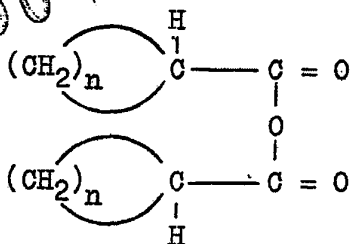
ALICICLICOS.

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 anhídridos alicíclicos, entendiéndose por este nombre los compuestos cuyo grupo carbonilo está -
enlazado directamente a un carbono del anillo cicloalifático

5. del tipo:

41650¹ - 2 -



5. Tales compuestos pueden emplearse, entre otras cosas, para la producción de cetenos alicíclicos que se pueden transformar en lactamas, sustancias industrialmente importantes para la fabricación de polímeros adecuados para su transformación en fibras, sustancias plásticas, etc., ú otros productos de gran aplicación industrial.

10. Según la invención, se ha descubierto un procedimiento en el que se preparan anhídridos 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, a un tratamiento térmico en reactores metálicos a elevadas temperaturas y a presión reducida, que permite obtener un anhídrido de elevada pureza, con buenos rendimientos y conversiones. En particular, dicho procedimiento es aplicable a la preparación del anhídrido del ácido hexahidrobenczoico, sustancia que tiene importancia industrial., por cuanto que puede transformarse en el ciclopentametilencetano y este, a su vez, en la lactama correspondiente (épsilon-caprolactama), utilizada en la fabricación de policaprolactama o nylon-6.

20. con la que se producen fibras, sustancias plásticas, etc. El ácido alicíclico inicial es en este caso el ácido hexahidrobenczoico.

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



- El procedimiento según la invención se efectúa en reactores - metálicos, en general en reactores de cobre o 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.
5. 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.
10. Según la invención, se somete el ácido alicíclico a un tratamiento térmico en un reactor metálico a temperaturas comprendidas 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.
15. El reactor metálico utilizado estará preferiblemente construido de cobre o de un acero especial que contenga cromo, manganeso, etc., pero sustancialmente exento de níquel.
- El ácido alicíclico usado como material inicial se envía a un 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 ésteres del ácido fosfórico del tipo XP(OR)₃, donde el sustitutivo X indica oxígeno, azufre, selenio y R un alquilo.
20. 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 realización del procedimiento, se ha observado que se pueden añadir ventajosamente a los vapores que salen del primer reactor unas pequeñas cantidades de amoniaco o de aminas alifáticas ó -
25. 30.

416501-4-



heterocíclicas (por ejemplo, piridina), que impiden 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.

5. Los vapores que salen del reactor son enviados a una serie de condensadores (en general dos o 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.

10. 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 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 principal y por subproductos, enviándose al segundo condensador (ó a una serie sucesiva de ellos) mantenido a temperatura mas baja que el primero, en general inferior a 0°C, donde aquellos se condensan y de donde son separados. De la mezcla ácido-anhídrido recogida en el primer condensador, puede separarse el anhídrido con métodos convencionales de destilación.

15. Las conversiones obtenidas 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 anhídrido obtenido es bastante satisfactoria y es del orden del 96 al 99 %. El procedimiento según la invención puede realizarse de manera discontinua, o bien puede efectuarse de modo continuo según la mas moderna tecnología en esta



materia.

Según las comprobaciones efectuadas por la solicitante, el nuevo catalizador constituido por ésteres alquílicos del ácido selenofosfórico ha dado resultados particulares satisfactorios.

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

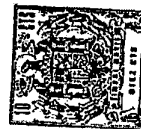
10. Para ilustrar ulteriormente la invención, se describen algunos ejemplos de realización que no deben considerarse como limitativos en cuanto a los modos y detalles empleados para poner en práctica la invención.

EJEMPLO 1

15. 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/hora, 912 g de ácido hexahidrobenczoico al 97,2 % con la adición de un 1 % de catalizador trietilsele-
20. nofosfático. 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 -
25. así obtenido se concentra por destilación hasta obtener un 96,63 % de anhídrido y un 2 % en peso de ácido hexahidrobenczoico.

EJEMPLO 2

30. 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 -



5. contiene un 0,5 % en peso de trietilselenofosfato. Los gases que salen son enfriados 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 %. El anhídrido se concentra hasta el 96,63 % por destilación. Tal anhídrido contiene un 2 % de ácido.

EJEMPLO 3

10. 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 NH₃ gaseoso. Se obtiene al final 114,62 g de ácido -
15. hexahidrobenczoico y 716,38 g de anhídrido, con una conversión del 87 % y un rendimiento del 98 %.

El anhídrido es purificado y concentrado. Se obtiene con una titulación de 96,63, que contiene un 2 % en peso de ácido hexahidrobenczoico.

20. EJEMPLO 4

- 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
25. reactor se recogen 553,04 g de ácido, 287,23 g de anhídrido y unos gramos del 91 %.

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 adi-
- 30.

416501-7-



ción 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.

5. El anhídrido así obtenido puede convertirse luego en ceteno.

EJEMPLO 7

10. 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 trietilfosfato. A la salida del reactor, los gases reciben una adición del 1 % de NH₃ gaseoso y son enfriados instantáneamente a 120°C.
15. 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 cicloundecametilenceteno y 90 g de agua, con una conversión del 67 %.

EJEMPLO 8

20. 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;
25. al ácido fundido se añade un 0,25 % en peso de trietilfosfato. 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 cicloheptametileno—
- 30.

416501 - 8 -



ceteno y 70 g de agua, con una conversión del 75 %.

NOTA

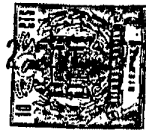
5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Italia con fecha 27 de febrero de 1970, nº 21264 A/70, acogándose por lo tanto, a los beneficios que concedan 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, sobre: Procedimiento de producción de anhídridos alicíclicos; caracterizándose por lo siguiente:

15. 1.- Procedimiento de producción de anhídridos alicíclicos, caracterizado por el hecho de que se somete un ácido de alicíclico a un tratamiento térmico en un reactor metálico, a temperaturas comprendidas entre 550 y 750°C y a presiones inferiores al valor atmosférico, obteniéndose gases y vapores, de los cuales, mediante condensación fraccionada se obtiene el anhídrido deseado.

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el ácido hexahidrobenczoico se somete al citado tratamiento térmico y el producto obtenido es el anhídrido del ácido.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que se somete el ácido alicíclico a un tratamiento térmico en un reactor constuido de cobre o 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.

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.

5. 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.

10. 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.

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 ‰ en peso, respecto al ácido alicíclico inicial.

15. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1-7, caracterizado por el hecho de que los rendimientos del tratamiento son del 85 al 95 %.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1-7, caracterizado por el hecho de que las conversiones son del orden del 60 al 80 %.

20. 10.- Procedimiento según una ó mas de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de efectuarse de modo continuo.

11.- Procedimiento de producción de anhídridos alicíclicos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

25. Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 JUL. 1973

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

I. GOMEZ ACEBS Y BODEL
p. Firmado: L. Goita Fernández