



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 811**

51 Int. Cl.:
C01B 21/093 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08708043 .8**

96 Fecha de presentación : **21.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2125614**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico cristalino.**

30 Prioridad: **25.01.2007 EP 07101193**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.07.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Wittenbecher, Lars y**
Goth, Reinhold

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 362 811 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-o-sulfónico cristalino

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico cristalino.

5 Acido hidroxilamin-O-sulfónico es un reactivo empleado frecuentemente para la obtención de nitrilos a partir de aldehídos y de hidrazinas a partir de aminas.

Es conocida la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico mediante reacción de sulfato o cloruro hidroxilamónico sólido con ácido clorosulfónico u oleum. Se encuentran ejemplos a tal efecto, entre otras, en la DE 36 01 217 A1, la DE 43 25 438 A1, así como en la DE 16 67 513.

10 La DE 43 25 438 A1 describe la síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de sulfato hidroxilamónico sólido, ácido sulfúrico y oleum al 65 %, o bien ácido clorosulfónico a 85°C. Mediante adición de ácido acético glacial y di-n-butiléter se cristaliza ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de la mezcla de reacción, después se filtra, se lava con éter de petróleo y se seca en vacío a 50°C.

15 La DE 36 01 217 A1 describe la síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de sulfato hidroxilamónico y oleum a temperatura elevada (110°C), así como la separación de ácido hidroxilamin-O-sulfónico del ácido sulfúrico, y la elaboración de ácido sulfúrico que contiene aún ácido hidroxilamin-O-sulfónico.

20 La DE 16 67 513 describe la síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de sulfato hidroxilamónico, oleum o ácido clorosulfónico entre 0°C y 80°C en disolventes inertes, orgánicos (por ejemplo tetracloruro de carbono, cloruro de metileno, triclorobenceno), en los que el ácido hidroxilamin-O-sulfónico es insoluble, y de los cuales se puede separar fácilmente ácido hidroxilamin-O-sulfónico. Tras la separación se lava de nuevo con los disolventes orgánicos y se seca ácido hidroxilamin-O-sulfónico.

25 La US 3 281 209 describe un proceso para la síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico, sintetizándose a partir de nitrometano y ácido sulfúrico al 100 % en primer lugar sulfato hidroxilamónico, y haciéndose reaccionar éste a continuación con SO₂ para dar ácido hidroxilamin-O-sulfónico. Acido hidroxilamin-O-sulfónico se cristaliza a partir de la mezcla de reacción directamente mediante adición de acetato de etilo y enfriamiento a -10°C hasta +20°C, y se separa por filtración.

30 La JP 54 149400 A describe un procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico, en el que hidroxilamina, o una sal de hidroxilamonio, por ejemplo sulfato, nitrato o fosfato, reacciona con ácido sulfúrico fumante a 20-100°C. Tras un tiempo de reacción de 1 - 5 horas se enfría la mezcla de reacción durante un intervalo de tiempo de 30 minutos - 2 horas. Los cristales formados se precipitan y se tratan con un acetato, por ejemplo acetato de etilo, y se purifican adicionalmente, de nuevo con acetato.

Los cristales de ácido hidroxilamin-O-sulfónico obtenidos según los procedimientos citados anteriormente no cumplen siempre los requisitos planteados respecto a la pureza y tamaño de partícula deseados. Frecuentemente se observa que los cristales obtenidos son demasiado finamente divididos, y por lo tanto se pueden filtrar sólo con gasto técnico elevado.

35 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico cristalino, con el que se pudiera obtener un producto convenientemente filtrable, altamente puro, en buen rendimiento.

Esta tarea se solucionó mediante la puesta a disposición de un procedimiento según la reivindicación 1.

40 Como reactivo para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico en el paso de procedimiento a se emplea oleum en ácido sulfúrico. En este caso se dispone preferentemente hidroxilamina o una sal de hidroxilamonio en ácido sulfúrico concentrado, y se mezcla con oleum. No obstante, también es posible disponer ácido sulfúrico concentrado u oleum, o ácido clorosulfónico y mezclar con hidroxilamina o una sal de hidroxilamonio.

En el caso de oleum (también llamado ácido sulfúrico fumante) se trata de una disolución de trióxido de azufre (SO₃ en ácido sulfúrico (H₂SO₄ con fracciones variables de trióxido de azufre (por ejemplo un 24 % o un 65 % de SO₃).

45 La temperatura de reacción se sitúa en especial en el intervalo de 105 a 115°C.

Para la consecución de los cristales de grano grosero deseados, la mezcla de reacción se agita de modo subsiguiente en el paso de procedimiento b durante un intervalo de tiempo de 2 a 24 horas, preferentemente 4 a 12 horas, de modo especialmente preferente 6 a 10 horas, a una temperatura en el intervalo de 105 a 115°C.

5 A continuación se efectúa el enfriamiento de la mezcla de reacción en un intervalo de tiempo de 1 a 12 horas, preferentemente 4 a 10 horas, de modo especialmente preferente 6 a 9 horas a una temperatura en el intervalo de 10 a 40°C, preferentemente en el intervalo de 15 a 35°C, de modo especialmente preferente en el intervalo de 20 a 30°C.

10 El aislamiento de ácido hidroxilamin-O-sulfónico cristalizado a partir de la mezcla de reacción en el paso de procedimiento d se efectúa según métodos de separación conocidos y habituales en la técnica de procedimiento química, como por ejemplo filtración o centrifugado.

Para la separación de ácido sulfúrico adherido al producto crudo, y por consiguiente para la consecución de la pureza de producto deseado, se debe lavar cuidadosamente la torta de filtración. A partir del estado de la técnica es conocido, entre otros, ácido acético como disolvente de lavado.

15 Una forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención está caracterizada porque en el paso d se lavan los cristales de ácido hidroxilamin-O-sulfónico con benzoato de metilo.

20 No obstante, en el caso de empleo de ácido acético, en dependencia del contenido en ácido sulfúrico, se puede llegar a un calentamiento de la torta de filtración. En este caso, según medida de este calentamiento, una parte de ácido hidroxilamin-O-sulfónico se puede disolver irreversiblemente en ácido acético glacial, y conducir, por lo tanto, a pérdidas de rendimiento. Para evitar este problema y aumentar los rendimientos de ácido hidroxilamin-O-sulfónico, es ventajoso enfriar la instalación de filtración.

Por consiguiente, una forma especialmente preferente de ejecución del procedimiento según la invención está caracterizada porque en el paso d se lavan los cristales de ácido hidroxilamin-O-sulfónico con un éster de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, o un ácido carboxílico aromático.

25 En el procedimiento según la invención, tras el lavado de los cristales con benzoato de metilo se lava adicionalmente con acetato de etilo, para desplazar el benzoato de punto de ebullición más elevado, y por consiguiente acortar el tiempo de secado subsiguiente.

El procedimiento según la invención para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico está caracterizado porque

30 a. se disuelve sulfato hidroxilamónico en ácido sulfúrico, y se añade con dosificación oleum en un intervalo de tiempo de 0,2 a 4 horas, preferentemente 0,5 a 3 horas, de modo especialmente preferente 1 a 2 horas a una temperatura en el intervalo de 105 a 115°C,

b. una vez concluida la adición de oleum, la mezcla de reacción se agita de modo subsiguiente durante un intervalo de tiempo de 6 a 10 horas a una temperatura en el intervalo de 105 a 115°C,

c. a continuación se enfría la mezcla de reacción en el intervalo de 6 a 9 horas a una temperatura en el intervalo de 20 a 30°C, y

35 d. los cristales de ácido hidroxilamin-O-sulfónico formados se separan por filtración y se lavan con benzoato de metilo, y a continuación con acetato de etilo.

40 Los cristales de ácido hidroxilamin-O-sulfónico obtenidos conforme al procedimiento según la invención se distinguen por una pureza > 96 %, preferentemente > 98 %, de modo especialmente preferente > 99 %. La distribución de tamaño de partícula media de cristales (diámetro medio volumétrico) se sitúa en el intervalo de 50 a 110 µm, y por lo tanto se diferencian claramente de los tamaños de partícula sensiblemente menores descritos en el estado de la técnica.

El procedimiento según la invención se explicará más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo comparativo 1

Síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de oleum al 65 %

45 Se dispusieron 872 g de un H₂SO₄ al 97 %, y se disolvieron en el mismo 266 g de sulfato hidroxilamónico sólido.

La dosificación de oleum a la disolución de sulfato hidroxilamónico/ H₂SO₄ al 23,4 % resultante comenzó a T = 25°C. Se añadieron en total 578 g de oleum al 65 % en el intervalo de 0,5 h, llevándose la temperatura a T = 110°C mediante calentamiento externo al final de la reacción. A continuación se mantuvo la mezcla de reacción 6 h a esta temperatura. El enfriamiento a T = 25°C se efectuó en el intervalo de 8 h. Tras separación por filtración de ácido sulfúrico, lavado de la torta de filtración con un total de 400 g de ácido acético glacial y 360 g de acetato de etilo, y secado del producto en vacío a T = 50°C durante 12 horas se obtuvieron 287 g de ácido hidroxilamin-O-sulfónico en un rendimiento de un 78 %. La pureza ascendía a > 98 %. La resistencia medida durante la separación de cristales ascendía a $\eta = 4 \cdot 10^{13}$ mPa/m². La distribución media de tamaño de partícula de productos finales desecados a partir de dos cargas diferentes ascendía a 91,4 μ m, o bien 106,4 μ m (diámetro volumétrico medio).

10 Ejemplo comparativo 2

Síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de oleum al 24 %

A partir de 239 g de ácido sulfúrico al 97 % y 133 g de oleum al 24 % se generan en primer lugar 372 g de ácido sulfúrico al 100 %, en el que se suspendieron RT en total de 200 g de sulfato de hidroxilamónico. La carga se calentó a T = 60°C y se mezcló con 813 g de oleum al 24 % en el intervalo de 0,5 h, llevándose la temperatura a T = 110°C mediante calentamiento externo al final de la reacción. A continuación se mantuvo la mezcla de reacción durante 6 h a esta temperatura. El enfriamiento a T = 25°C se efectuó en el intervalo de 8 h. Tras separación por filtración y lavado de la torta de filtración con un total de 300 g de ácido acético glacial y 270 g de acetato de etilo se obtuvieron en total 222 g de ácido hidroxilamin-O-sulfónico en un rendimiento de un 81 %, referido al sulfato de hidroxilamina empleado, tras el secado en vacío a T = 50°C durante 12 h. La pureza ascendía a > 98 %.

20 Ejemplo comparativo 3

Síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico a partir de oleum al 65 %, influencia de la velocidad de enfriamiento

Se dispusieron 1205 g de un H₂SO₄ al 100 % y se disolvieron en el mismo 250 g de sulfato hidroxilamónico sólido. La dosificación de oleum a la disolución de sulfato hidroxilamónico/ H₂SO₄ al 17,2 % resultante comenzó a T = 25°C. Durante la adición de oleum se limitó la temperatura a T = 25°C mediante enfriamiento. La cristalización de HOSA comenzó ya en el transcurso de la adición de oleum. Una parte de producto sólido formado se extrajo de la mezcla de reacción y se analizó al microscopio óptico. El producto sólido era microcristalino y estaba fuertemente aglomerado.

La carga se dividió en tres partes iguales.

Se intentó sin éxito filtrar la primera parte de la carga de reacción sin su tratamiento adicional a través de un embudo Büchner de vidrio G3.

La segunda parte de la carga se calentó posteriormente a T_{max} = 110°C bajo agitación, se agitó 1 h a esta temperatura, y se enfrió rápidamente en el intervalo de 1 h. En este caso, el enfriamiento rápido condujo a un producto que no era filtrable a través de un embudo Büchner de vidrio G3.

La tercera parte se calentó posteriormente bajo agitación a T_{max} = 110°C, se agitó durante 1 h a esta temperatura y se enfrió lentamente en el intervalo de 8 h a T = 25°C. Este procedimiento condujo a un producto filtrable. Las partículas eran relativamente finas y estaban aglomeradas, el producto sólido tenía una resistencia a la filtración de $\eta = 1,5 \cdot 10^{14}$ mPa/m². La distribución media de tamaño de partícula del producto final desecado ascendía a 41,5 μ m (diámetro volumétrico medio), y correspondía aproximadamente a la del estado de la técnica.

Ejemplo 4

Síntesis de ácido hidroxilamin-O-sulfónico - empleo de benzoato de metilo como disolvente de lavado

Se dispusieron 872 g de un H₂SO₄ al 97 % y se disolvieron en el mismo 266 g de sulfato hidroxilamónico sólido. La dosificación de oleum a la disolución de sulfato hidroxilamónico/ H₂SO₄ al 23,4 % resultante comenzó a T = 25°C. En el intervalo de 0,5 h se añadieron con dosificación un total de 578 g de oleum al 65 %, llevándose la temperatura a T = 110°C mediante calentamiento externo al final de la reacción. A continuación se mantuvo la mezcla de reacción durante 6 h a esta temperatura. El enfriamiento a T = 25°C se efectuó en el intervalo de 8 h. Tras separación por filtración de los cristales se lavó la torta de filtración en ácido sulfúrico con 300 g de benzoato de metilo al 99 %. En este caso, a diferencia del empleo de ácido acético glacial, se produjo sólo un ligero calentamiento en unos 10°C de producto crudo de ácido hidroxilamin-O-sulfónico en ácido sulfúrico.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico, caracterizado porque

a. se disuelve sulfato hidroxilamónico en ácido sulfúrico, y se añade con dosificación oleum en un intervalo de tiempo de 0,2 a 4 horas, a una temperatura en el intervalo de 105 a 115°C,

5 b. una vez concluida la adición de oleum, la mezcla de reacción se agita de modo subsiguiente durante un intervalo de tiempo de 6 a 10 horas a una temperatura en el intervalo de 105 a 115°C,

c. a continuación se enfría la mezcla de reacción en el intervalo de 6 a 9 horas a una temperatura en el intervalo de 20 a 30°C, y

10 d. los cristales de ácido hidroxilamin-O-sulfónico formados se separan por filtración y se lavan con benzoato de metilo, y a continuación con acetato de etilo.

2.- Procedimiento para la obtención de ácido hidroxilamin-O-sulfónico cristalino según la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso de procedimiento a se añade con dosificación oleum en un intervalo de tiempo de 1 a 2 horas.