

19992



19992

- 1 -

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña

a la solicitud de

una PATENTE DE INTRODUCCION por DIEZ AÑOS en ESPAÑA,

a favor de

DON FERNANDO SEGURA VIDAL, residente en MADRID, Fernán
González, 47.

por

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION CONTINUA DE OXIMAS".

//////



Esta invención se refiere a un procedimiento para fabricar oximas y más particularmente a un proceso continuo de esta clase.

5 Las oximas se preparan corrientemente por la reacción de sales acuosas de hidroxilamina con un compuesto carbonílico en presencia de un agente neutralizante. Hasta aquí, ninguna proposición se ha hecho considerando la producción industrial en gran escala de tales oximas.

10 Es, por lo tanto, un objeto de esta invención dar un proceso para la producción continua de oximas en escala industrial. Objetos ulteriores de la invención aparecerán de las siguientes detalladas descripciones. Se ha encontrado que las oximas se pueden producir de una manera especialmente económica a partir de soluciones acuosas de sales de hidroxilamina, por adición de uno de los componentes necesarios para formar la oxima de un compuesto carbonílico, que es, o un agente neutralizante o una solución de sal de hidroxilamina o ambos, para un compuesto carbonílico que pasa a través de una vasija de reacción enfriada. La vasija de reacción puede ser un tubo cerrado o, si la presión de vapor compuesto carbonílico y de la oxima es pequeña, puede ser un canal abierto con artificios impulsores y mezcladores, tales como agitadores o tornillos sin fin. El compuesto carbonílico puede pasar a través del tubo o canal, bien en estado disuelto, disperso o líquido. El agente neutralizante o la solución de sal de hidroxilamina se añade gradualmente, por ejemplo a través de un tubo perforado o a través de chorros distribuidos a lo largo de la longitud del tubo. Esta adición debe ser tal que la mezcla reaccionante salga del aparato ácida al tornasol.

15

20

25



30

De esta manera, es posible llevar a cabo la reacción con muy pocas pérdidas de hidroxilamina y con moderado coste para la refrigeración. El producto de la reacción se puede separar continuamente por medio de centrífugas o accionando filtros de vacío, si está en estado sólido. Si el producto de la reacción es líquido, es preferible extraerlo con un disolvente adecuado para procesos posteriores. Este disolvente puede entrar en la mezcla reaccionante desde el principio junto con el compuesto carbonílico. La adición de disolvente como cloruro de metileno, alcohol n-butílico o clorobenceno es necesario en aquellos casos en que el compuesto carbonílico como la d-mentona es prácticamente insoluble en agua y sólido durante la reacción. Com compuestos insolubles en agua, se recomienda, sin embargo, que se emplee tan poco disolvente como sea posible, especialmente si el disolvente es hidrofóbico. En tales casos, la reacción se puede acelerar mucho agitando fuertemente o por la adición de agentes de dispersión, como por ejemplo poliglicol oleílico.

35

40

45

50

55

60

La neutralización de mezclas de compuestos carbonílicos con soluciones de sal de hidroxilamina se lleva a cabo por adición gradual de un agente neutralizante alcalino. La mezcla reaccionante se mantiene preferentemente ácida durante toda la reacción, para que la resinificación de cantidad apreciable de compuesto carbonílico, que se debe esperar especialmente en el tratamiento de aldehidos con álcali, se evite por completo. Al final de la reacción, las últimas partes de ácidos minerales liberados se pueden neutralizar con sales tampón, por ejemplo fosfatos alcalinos o acetatos alcalinos. Por la misma razón, la provisión se hace en el caso de que la solución de sal de hidroxilamina y el agente neutralizante se añadan simultáneamente, porque la



65

solución de sal de hidroxilamina se añade siempre en cantidades en exceso sobre la cantidad de álcali, por lo cual la reacción se mantiene constantemente ácida. La velocidad con que la reacción de formación de oxima ocurre es, generalmente, pequeña en las proximidades de un pH de 7.

70

Los compuestos carbonílicos que son estables a los álcalis, por ejemplo muchas cetonas saturadas, se puede mezclar al principio con ellos, por ejemplo, hidroxido sódico, e introducidos en la vasija de reacción o tubo, se puede llevar a cabo la formación de oxima en un medio que permanezca alcalino hasta poco antes del fin de la reacción. Al final de la reacción, sin embargo, la mezcla se acidifica, preferiblemente con un ácido débil tal como el acético. En lugar de ácido acético se puede usar ácido fosfórico.

75

Todos los agentes que actúan para neutralizar ácidos se pueden emplear para la neutralización, tales como álcalis causticos, carbonatos alcalinos, amoniaco y bases amínicas, carbonato amónico, etc, con tal que produzcan sales solubles en agua con los aniones de las sales de hidroxilamina. El empleo de bases que, como la cal, producen un producto insoluble por reacción con el sulfato de hidroxilamina, está también dentro del campo de la invención, si la oxima que se forma se puede destilar de la mezcla reaccionante con vapor.

80

85

La solución de sal de hidroxilamina y el compuesto carbonílico no se emplean, con ventaja, en cantidades equivalentes. El mejor procedimiento es trabajar con un exceso de cerca de 3 a 15% de sal de hidroxilamina.

90

La invención se ilustra con el siguiente ejemplo:
Una mezcla de ciclohexanona y solución de sulfato de hidroxilamina, conteniendo 170 grs. de hidroxilamina por litro en la



95

100

105

110

115

120

proporción de un mol de ciclohexanona de 98% de pureza a 1,05 moles de base, se hace pasar, continuamente, a través de un tubo cilíndrico en el que se coloca una hélice que gira uniformemente. El tubo se rodea con una camisa refrigerante. A través de la pared del tubo se introduce a través de una hilera de finos chorros solución de amoníaco de 30% de concentración. La adición de amoníaco está controlada de manera que prevalece en el sistema una reacción ácida, decreciendo desde la parte superior al fondo. La masa de la reacción, ahora pastosa, pasa a una centrífuga que gira continuamente en la parte más baja del tubo. El filtrado junto con el líquido de lavado se lleva a una vasija colectora en la que se añade 0,1 mol de cetona calculada por un mol. de cantidad original de cetona. La mezcla se neutraliza de nuevo hasta que tiene un pH de cerca de 4 y se destila con vapor para recuperar la mezcla que consiste en ciclohexanol, ciclohexanona y ciclohexanoxima. Las aguas madres que quedan se laboran para producir sales fertilizantes. El rendimiento de oxima obtenida directamente es el 95% de la cantidad calculada teóricamente sobre cetona empleada.

Hecha la descripción que antecede es preciso añadir que los detalles de realización de la idea expuesta pueden variar sin que por ello cambie la esencia de la invención, que es la que se desprende de los párrafos que anteceden y la que se reivindica en la siguiente

NOTA

En resumen: La Patente de Introducción que se solicita, recaerá sobre las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la producción continua de oximas, caracterizado porque ^{se} parte de una cicloalcanona y una solución acuosa de una sal de ácido mineral de hidroxilamina

199992



125

y una substancia cuyas soluciones son de reacción básica y comprende añadir gradualmente uno de los componentes de la reacción distinto de la ciclo-alcanona a un líquido que la contiene, el cual fluye continuamente a través de una vasija de reacción.

130

2ª.- Un procedimiento para la producción continua de oximas, según reivindicación anterior, caracterizado porque comprende la conducción de una solución acuosa de una sal de ácido mineral de hidroxilamina junto con una cicloalcanona a través de un tubo de reacción enfriado e introducir gradualmente suficiente álcali acuoso para hacer que el pH de la mezcla sea aproximadamente 4.

135

3ª.- Un procedimiento para producción continua de oximas, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la cicloalcanona es la ciclohexanona.

140

4ª.- Un procedimiento para la producción continua de oximas, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende el paso de una mezcla acuosa de ciclohexanona y sulfato de hidroxilamina en régimen turbulento a través de una vasija de reacción enfriada, en la que el hidróxido amónico se inyecta en cantidad tal para que la mezcla reaccionante permanezca ácida, decreciendo la acidez a medida que la mezcla avanza por el tubo de reacción, la separación de la pulpa del líquido, la adición de ciclohexanona al líquido y neutralización de dicho líquido hasta un pH de 4.

145

150

5ª.- Se reivindica, por último, como objeto sobre el que ha de recaer el privilegio de Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE OXIMAS".

Madrid, 13 de octubre de 1951.

ALFONSO UNGRIA