

P - 9934

514 S

202955

202955



1952

12 ABR 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MAATSCHAPPIJ VOOR KOLENBEWERKING STAMICARBON
N.V., entidad holandesa, establecida en 2, van der
Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LLEVAR A CABO REACCIONES
QUIMICAS RAPIDAS".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para llevar a cabo rápidas reacciones químicas
que, debido a fluctuaciones en las condiciones de reacción,
progresan en una forma indeseable.

202955



Con muchas reacciones, especialmente en el campo de la química orgánica, el rendimiento de la reacción o la pureza de los productos de la misma pueden ser afectados de modo adverso por fluctuaciones temporales o locales en las condiciones de la reacción, tales como fluctuaciones en la concentración o en la relación de las concentraciones de los componentes reactivos y en la temperatura.

Este fenómeno ocurre, por ejemplo, cuando uno de los componentes reactivos, A, es capaz de seguir reaccionando con un producto intermedio formado de modo primario, T. Si la producción del producto primario T es la buscada, un exceso sólo temporal y local del componente A puede ser suficiente para reducir la pureza e incluso el rendimiento del producto T, con tal de que la reacción secundaria avance con rapidez suficiente.

El exceso temporal y local de A ocurre cuando este componente es introducido en estado finamente dividido en la mezcla de reacción o en los otros componentes reaccionantes. Porque, en la superficie de una partícula A, por ejemplo, una gota de líquido, puede estar presente en exceso temporal del componente A.

En la misma forma pueden originarse dificultades cuando se forma un producto intermedio capaz de reaccionar en una manera indeseable consigo mismo o con el producto final.

Si una reacción es fuertemente exotérmica

202955



y uno de los componentes reaccionantes, un producto intermedio o el producto final no es o no son térmicamente estables, o si a alta temperatura la reacción progresa en una forma indeseable, la generación local de calor en la superficie de una gota de uno de los componentes en un exceso del otro, puede a veces ser suficiente para dar lugar a la formación de productos secundarios indeseables o impurezas.

En la tecnología química, estas reacciones secundarias indeseables son por lo común contrarrestadas por el uso de agentes de dilución o disolventes. En el caso de que las fluctuaciones en la concentración tengan una influencia perniciosa, la mezcla se lleva a cabo a menudo en condiciones en las cuales no tiene lugar reacción, después de lo cual estas circunstancias son alteradas en tal medida que se permita que la reacción tenga lugar. Un método común es, por ejemplo, llevar a cabo la mezcla a baja temperatura, de modo que la reacción pueda ser iniciada por calentamiento.

En muchos casos, el uso de disolventes es demasiado costoso tanto debido al consumo del disolvente como a la recuperación subsiguiente necesaria del mismo. La dilución con, o la dilución en el producto de reacción final, sólo es aplicable si el producto final es suficientemente estable.

La previa mezcla de los componentes reaccionantes en condiciones en las cuales la reacción no ten-

202955 12 ABR



drá lugar, por ejemplo, la mezcla a una baja temperatura y al aumento subsiguiente de la misma, en muchos casos no es aplicable, ya sea porque durante la alteración de las condiciones, tal como elevación de la temperatura, ocurre una fase intermedia, en la cual se inicia una reacción secundaria que interfiere con la reacción principal, o porque, debido al carácter fuertemente exotérmico de la reacción, ocurrirán indebidos incrementos en la temperatura, después de que la reacción ha sido iniciada.

10 Como medida general contra la ocurrencia de fluctuaciones en las condiciones de reacción se emplean por lo común dispositivos agitadores, mezcladores o sacudidores. En cuanto estos dispositivos tienen partes móviles, existe a menudo el inconveniente de los elevados gastos, especialmente cuando se tratan materiales corrosivos o cuando se llevan a cabo reacciones con la exclusión de la atmósfera libre, por ejemplo, a presión superatmosférica o en un vacío parcial.

20 Los dispositivos mezcladores sin partes móviles, en los cuales la mezcla se realiza bajo la influencia del paso de los componentes reaccionantes, dan a menudo una acción de mezcla insuficiente, como ocurre con los dispositivos que tienen partes móviles.

25 De acuerdo con el presente invento, estos y otros inconvenientes, que en los procedimientos conocidos para llevar a cabo reacciones rápidas, tienen una influencia perniciosa sobre el rendimiento o la pureza y que son

202955 12 ABR 1957



causados por fluctuaciones en las condiciones de la reacción, pueden evitarse haciendo que la reacción avance bajo la influencia de una fuerte corriente ciclónica.

Por la expresión "una corriente ciclónica", según se emplea en esta Memoria, ha de entenderse una corriente rotativa que se mueve en espiral hacia dentro en dirección a su eje de rotación, de modo que su velocidad angular aumenta a medida que disminuye su radio de rotación. Tal corriente puede ser creada forzando un líquido o un gas dentro de un recipiente radialmente simétrico provisto de una o dos aberturas circulares de descarga situadas en el centro sobre el eje de simetría del recipiente, de modo que se establezca en la cámara una masa rotativa de líquido o de gas que comprende una corriente ciclónica. Tal cámara radialmente simétrica se denomina en lo que sigue una "cámara de rotación".

La manera más sencilla de efectuar esta rotación dentro de la cámara de rotación es introducir el líquido o el gas a presión dentro de la cámara a través de uno o más tubos de alimentación tangenciales de modo que el líquido o el gas comience la rotación a un radio mayor que el radio de la abertura o aberturas de descarga. Otra solución es el empleo de una abertura de alimentación axial provista de medios de guía, por ejemplo, álabes de guía, que comunican una componente tangencial al material entrante, de modo que comience a girar en la cámara a un radio mayor que el radio de la abertura o aberturas de

12 APR 1952

202955



descarga.

Por la rápida corriente ciclónica generada en tal forma, pueden crearse altos esfuerzos de cizallamiento en el líquido o en el gas, por los cuales se consigue una mezcla muy rápida y muy intensa. Si una partícula extraña está presente en el líquido o en el gas se ejercen fuerzas muy grandes sobre esa partícula, de modo que es desintegrada rápidamente o al menos el área de la superficie de contacto entre la partícula y el fluido circundante es renovada muy rápida y completamente. Así, la ocurrencia de las fluctuaciones en las condiciones de la reacción, tales como son creadas en una mezcla no homogénea o en una mezcla no todavía homogénea, se evitan en gran manera.

De este modo, es posible, no sólo elevar la pureza y aumentar el rendimiento de los productos de una reacción química, sino también llevar a cabo reacciones químicas sin usar disolventes, a saber, aquellas reacciones que hasta ahora sólo han podido ser realizadas en dilución, a causa de su carácter violento. En algunos casos es además posible trabajar a mayores temperaturas que las que han sido usuales hasta ahora, porque el calor generado es distribuido rápidamente sobre toda la mezcla de reacción de modo que puede evitarse el recalentamiento local.

La mezcla rápida en la corriente ciclónica, de acuerdo con el invento, puede alcanzarse de varios

202955

12 ABR 1936



modos. Por ejemplo, es posible aportar los diversos componentes a una cámara de rotación a través de tubos tangenciales de alimentación separados. También es posible introducir uno de los componentes axialmente en la cámara
5 bajo la influencia de la menor presión que reina en el núcleo de la corriente ciclónica generada dentro de la cámara. Los otros componentes o la mezcla de reacción en la cual está presente un exceso de estos componentes, son en este caso enviados a bomba a través de la cámara, de
10 modo que la corriente ciclónica es generada en tales componentes. En el caso de reacciones para las cuales han de usarse pequeñas cantidades de un catalizador, los componentes reaccionantes pueden suministrarse separadamente a través de tubos dirigidos en sentido tangencial y el
15 catalizador puede ser llevado axialmente dentro de la cámara bajo la influencia de la diferencia de presión entre el núcleo de la corriente ciclónica y el exterior de la cámara.

La presión bajo la cual los componentes de
20 la reacción han de ser suministrados puede variar dependiendo de la forma y de las dimensiones del aparato usado, la viscosidad de los componentes reaccionantes en cuestión y la naturaleza de la reacción. Se han usado en la práctica presiones de entre 1 y 50 atmósferas monométricas.
25

En general, así es como, para obtener el mismo efecto, la presión ha de ser elevada considerable-

202955



mente si el volumen de la cámara de rotación es aumentado. Por tanto, por lo común es ventajoso usar una pluralidad de cámaras de rotación en paralelo a fin de crear medios para un aumento en la capacidad. Si se hace esto, los tu-
5 bros de alimentación pueden desembocar en un conducto principal de alimentación común, mientras que también los tubos de descarga de las diversas cámaras pueden desembocar en una cámara de descarga común.

Por la Memoria de la patente británica
10 No. 362.430, se sabe ya que emulsiones de componentes inmiscibles y especialmente emulsiones asfálticas, pueden obtenerse forzando estos componentes independientemente uno de otro a través de dos tubos tangenciales de alimentación dentro de una cámara de rotación con una descarga
15 central. A este respecto, también se ha hecho observar (véase patente británica No. 370.154) que esta forma de mezclar puede ser de importancia para llevar a cabo reacciones químicas; esto no ha sido probado por argumentos o experimentos, sin embargo.

20 El invento se seguirá explicando con ayuda de dos ejemplos. Para ambos, se ha elegido un caso en el cual se plantearon requisitos muy severos al método del invento.

EJEMPLO 1.

25 Se sabe ya que la conversión según Beckmann de oximas a carbonamidas sustituidas bajo la influencia de ácido sulfúrico u otro material para catalizar la con-



202955

versión, avanza con mucha rapidez, desarrollándose mucho calor durante este proceso. Esta reacción, que es de gran importancia técnica para la preparación de los materiales de partida para las poliamidas, especialmente para la preparación de lactamas desde oxima de ciclopentanona, de ciclohexanona y de cicloheptanona, causa muchas dificultades en la práctica, ya que el gran aumento de temperatura puede causar una descomposición de la lactama formada y de la oxima todavía no convertida. Algunas de las impurezas formadas no pueden ser separadas, o sólo pueden serlo con mucha dificultad, del producto final y tienen un efecto muy perjudicial sobre las poliamidas a preparar a partir de la lactama. Como resultado de la presencia de estas impurezas, estas poliamidas no son a menudo de colores sólidos, y además, el grado de polimerización es fuertemente influido.

Sin embargo, por el procedimiento de acuerdo con el invento, se obtuvo un producto muy bueno haciendo que la oxima reaccionara con un líquido reactivo consistente en una mezcla de ácido sulfúrico y sulfato de lactama bajo la influencia de una fuerte corriente ciclónica.

El dibujo anejo ilustra una forma de aparato adecuado para llevar a cabo el citado procedimiento de acuerdo con el invento. En el dibujo, la figura 1 muestra, diagramáticamente, un alzado del aparato, y la figura 2 muestra un detalle en sección de la cámara de

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

2 0 2 9 5 5 1 2 APR 1952



rotación en la cual se llevó a cabo la reacción.

El aparato consiste en un vaso 1 en el cual se instala la cámara de rotación 2. Tangencialmente a esta cámara de rotación está dispuesto el tubo de alimentación 3, estando en una posición axial el tubo de aspiración 4, más estrecho. A este tubo de aspiración está conectado el vaso 6, rodeado por una camisa calentadora 7. El tubo 4 puede ser operado por una válvula de regulación 5. El vaso 1 está provisto de un tubo de rebose 11 en el cual está dispuesta una válvula 12.

El tubo 8 desemboca en el tubo de descarga 14 del vaso 1, comunicando este tubo con el depósito 10, a través de una válvula de regulación 9. El tubo de descarga 14 sirve al mismo tiempo como tubo de aspiración para la bomba 15 que es operada por el motor 16. El líquido reactivo es forzado dentro del tubo de alimentación 3 de la cámara de rotación a través del tubo 18, que está provisto de un permutador térmico 19 y una válvula de regulación 28. Este tubo tiene una bifurcación 26 con una válvula 27 al lado de aspiración de la bomba para cortocircuitarla. Si es preciso, el aparato puede vaciarse abriendo la válvula 17. El permutador térmico 19 está destinado a aportar y derivar calor por medio de un líquido hirviente. A este fin, se dispone un serpentín de caldeo en la vifurcación 20, mientras que se dispone un enfriador 21 en el lado superior. A través de la válvula 22 puede suministrarse gas comprimido, por el cual el punto de ebu-



llición del líquido puede ser alterado. Además, el aparato está provisto de varios instrumentos de medición tales como un termómetro 24, manómetros 23 y 25 y fluxómetros 40, 41 y 42.

5 En la figura 2, la cámara de rotación para generar la corriente ciclónica está representada con más detalle. Esta cámara consiste en un cuerpo 30 en el cual ha sido perforada la cámara de rotación 2. Tangencialmente a la misma está dispuesto el tubo de alimentación 3. La
10 abertura de descarga 33 está constituida por una tobera roscada 31. El tubo de aspiración 4 puede ser ajustado por medio de un tornillo de regulación 32, de modo que la distancia desde el extremo del tubo de aspiración 34 a la abertura 33 puede ser modificada.

15 En el ensayo hemos usado una cámara de rotación de 50 mm. de diámetro, el diámetro del tubo de alimentación 3 era de 10 mm., el del tubo 4 de 2 mm. y el de la abertura de descarga, 33, de 10 mm.

20 En este aparato, se hizo circular por medio de la bomba una mezcla de 1 1/2 partes en peso de ácido sulfúrico y 1 parte en peso de caprolactama. La temperatura se ajustó a 110°C por medio del permutador térmico. La presión ejercida sobre el tubo 3 fué de 2 1/2 atm. manométricas, siendo de 1.000 Kgs/h, la cantidad de líquido
25 circulado.

El vaso 6 se llena de oxima de ciclohexanona que se mantiene en estado fundido por la camisa de



202955

caldeo, 7. El vaso 10 contiene ácido sulfúrico que posee 2% de SO_2 libre.

5 Abriendo parcialmente las válvulas de regulación 5 y 9 se alimentaron oxima de ciclohexanona y ácido sulfúrico a la mezcla en la relación de 1:1 1/2 y en una cantidad correspondiente a 10 Kgs. de oxima por hora.

10 Bajo la influencia de la fuerte corriente ciclónica generada en la cámara de rotación, la oxima es dispersada rápidamente en la mezcla de reacción, de cuyo modo se consiguió una conversión en extremo rápida y completa. Durante este proceso, el aumento total en la temperatura del líquido ascendió a 15°C. Después de abrir la válvula 12 el producto final se descarga del vaso 1
15 dentro del vaso colector 13 a través del tubo de reboso 11.

20 La lactama formada puede recuperarse luego en forma conocida neutralizándola con amoniaco, separando y destilando una vez, en cuyo caso el rendimiento en lactama asciende a más de 98%, referido a la oxima.

25 La caprolactama se obtiene como producto blanco puro que no se decolora incluso después de prolongada exposición a la luz del día. El índice de permanganato es mayor de 500. La poliamida producida a partir de esta lactama demuestra ser perfectamente incolora, y quedar así, mientras que su grado de polimerización es muy elevado.

202955



En la misma forma, puede convertirse oxima de ciclohexanona y de cicloheptanona en las lactamas correspondientes, siendo los resultados igualmente buenos.

Para comparación, puede decirse aquí que, al mezclar la oxima y la mezcla de ácido sulfúrico-lactama añadiendo la oxima a gotas a la mezcla de reacción con agitación muy intensa, la lactama resultante era de calidad mucho más pobre. El índice de permanganato quedó, por ejemplo, por debajo de 100.

10 EJEMPLO 2.

A través de una cámara de rotación con un diámetro interior de 57 mm., provista de una abertura central de descarga con un diámetro de 15 mm., un conducto de alimentación tangencialmente dirigido con un diámetro de 20 mm., y un tubo central de aspiración con un diámetro de 4 mm., se hizo circular agua fenólica por medio de una bomba, siendo de 2 atm., la caída de presión sobre la cámara de rotación. El agua fenólica contenía 50 grs. de fenol por litro. La bomba aspirante se conectó a un depósito que contenía agua bromada (concentración: 7,5 grs. de Br₂/litro). No se formó precipitado en la solución, incluso después de que se hubo añadido una cantidad equivalente de agua bromada.

El líquido obtenido se extrajo con ayuda de éter y el extracto se secó por evaporación.

El extracto consistía en monobromofenol, contaminado con pequeñas cantidades de dibromofenol. La

202955



presencia de tribromofenol no pudo ser demostrada.

Añadiendo el agua bromada a gotas al agua fenólica con agitación violenta pareció obtenerse como resultado, de modo invariable, la formación de un precipitado de tribromofenol.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 13 de Abril de 1951, bajo el número 160.518, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1ª. - Un procedimiento para llevar a cabo reacciones químicas rápidas, que debido a fluctuaciones temporales y locales en las condiciones de la reacción pueden ir acompañadas de reacciones secundarias indeseables, caracterizado porque los componentes se mezclan en una fuerte corriente ciclónica.

20

2ª. - Un procedimiento según se reivindica

202955



en el punto 1, en el cual la corriente ciclónica es generada alimentando al menos uno de los componentes bajo presión a una cámara de rotación según se define en esta Memoria de tal modo que el componente o componentes
5 formen una fuerte corriente ciclónica dentro de la cámara.

3ª. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2, en el cual uno de los componentes reaccionantes es suministrado axialmente a la cámara de rotación bajo la influencia de la depresión que reina en el
10 núcleo de la corriente ciclónica.

4ª. - Un procedimiento para la preparación de carbonamidas sustituidas a partir de oximas, caracterizado porque la oxima es introducida axialmente dentro
15 de una cámara de rotación en la cual ha sido generada una fuerte corriente ciclónica forzando dentro de la cámara un líquido que contiene ácido sulfúrico concentrado u otro material catalítico, con lo cual es determinada la conversión.

5ª. - Un procedimiento para llevar a cabo reacciones químicas rápidas.
20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.
25

Madrid,

12 ABR 1952

P. A.

DG/.

- 15 -

Carli

23754

202955

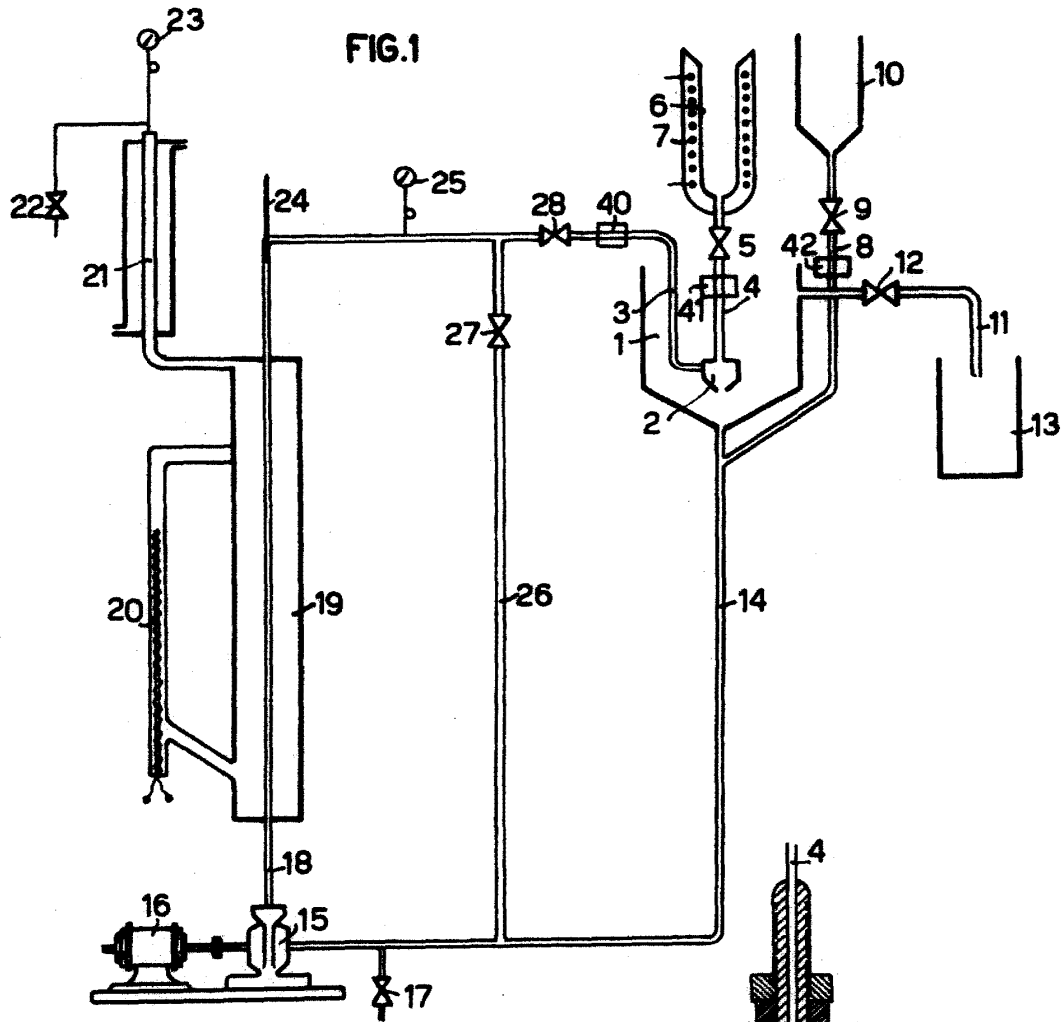
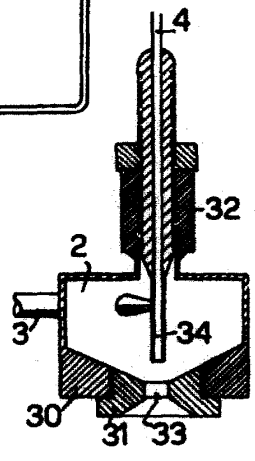


FIG. 2



P. A.
Erli