

220215

AL/

Casp N S - 39



===== PATENTE DE INTRODUCCIÓN =====

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S. A. - de nacionalidad española -
domiciliada en Av. José Antonio Primo de Rivera nº 654 ,
BARCELONA

por:

" Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lacta-
mas."

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a



Es ya conocida la isomerización de las cetoximas para obtener amidas o lactamas y es también usual la obtención de cetoximas puras, aptas para su isomerización, por reacción de la ciclohexanona con una sal de la hidroxilamina (p.e. el hidroxilaminodisulfonato sodico) en medio acuoso a una temperatura de 55° a 65°C, en ausencia de disolvente orgánico; empleando una cantidad tal de agua que, una vez terminada la oximación y después de neutralizado el medio con amoníaco, la concentración de sales minerales se aproxima a la saturación. La cetoxima formada, se deja cristalizar en el medio reaccional, se extrae, lava y seca.

La isomerización de dichas cetoximas, reacción que se conoce por "transposición de Beckman", se efectúa usualmente mediante ácido sulfúrico a diversas concentraciones. Dicha reacción desprende muchísimo calor e incluso puede tomar un giro explosivo. Para evitar acumulaciones de oxima, que puedan dar origen a tales explosiones, se ha propuesto añadir la oxima sólida y por pequeñas cantidades, en el ácido sulfúrico mantenido a temperatura conveniente. Pero esta forma de operar requiere una vigilancia permanente o una instalación automática bien regulada, sin lo cual reaparecen los riesgos de acumulación y de explosiones tan pronto se agrega una cantidad algo excesiva de oxima.

Los perfeccionamientos objeto de esta patente evitan los citados defectos e inconvenientes de los procedimientos usuales y permiten obtener amidas o lactamas por isomerización de las cetoximas correspondientes, sin el menor riesgo de acumulación de calor ni de explosión.

Consisten estos perfeccionamientos en efectuar la



5

operación de isomerización o transposición de las ceto-
ximas, en presencia de un líquido practicamente inerte
al ácido sulfúrico y que destile a la temperatura a que
se efectua la operación. En estas condiciones, el calor
de la reacción vaporiza el líquido inerte añadido y esto
permite regular automaticamente la temperatura de trans-
posición, manteniéndola dentro de límites apropiados. Es
posible trabajar a la presión atmosférica o a otra distin-
ta, p.e., a presión reducida.

10

Una manera práctica de realizar la transposición
con los perfeccionamientos de esta patente, consiste en
elegir como tal líquido inerte un disolvente de la oxima,
disolver o diluir la oxima en este líquido inerte y aña-
dir la solución así preparada al ácido sulfúrico calien-
te. Tras previos ensayos, es facil determinar la concen-
tración óptima de la oxima en el disolvente para mante-
ner el medio reaccionante a la temperatura que convenga ;
tambien, conociendo el calor específico y el de vapori-
zación, puede determinarse dicha concentración por cálcu-
lo.

15

20

Como líquidos inertes utilizables, pueden citar-
se, a titulo de ejemplo, el benceno, ciclohexano, diclo-
roetano simétrico, hidrocarburos alifáticos saturados y
éteres alifáticos inferiores. El disolvente consumido pue-
de recuperarse prácticamente en su totalidad, lo que no
implica gasto alguno supletorio.

25

30

El ácido sulfúrico empleado como agente de isomeri-
zación, puede ser de igual concentración que en los pro-
cedimientos usuales, con preferencia se empleará a una
concentración superior a un 70%, expresada en H_2SO_4 , pu-
diendose llegar y aun sobrepasar el 100% (empleo de óleum)

15 FEB



El producto de isomerización puede aislarse de modo ya conocido, del producto reaccionante en donde se origina, p.e. mediante neutralización, extracción y destilación.

5 Todo el procedimiento puede realizarse de manera continua o discontinua.

A continuación se exponen, varios ejemplos de realización del procedimiento según esta patente; en ellos se entienden las partes en peso.

10 EJEMPLO I

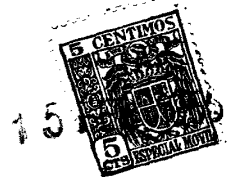
En un aparato provisto de órganos de agitación y de destilación, se cargan 360 partes de ácido sulfúrico de 66° Bé (97%). Se calienta a unos 95°C y, después de haber retirado el foco de calor, se vierte en el ácido sulfúrico una solución tibia (40°-45°C) de 100 partes de ciclohecanonoxima en 200 partes de ciclohexano. A medida que se va introduciendo la oxima, el disolvente se volatiliza y destila casi totalmente por obra del calor de la reacción, lo que permite mantener en el aparato una temperatura proxima a 95°C. Terminada la introducción de la oxima, se mantiene a 95°C durante una hora aproximadamente, se deja enfriar, se neutraliza con amoniac, se extrae con benceno y se somete a destilación. Asi se recogen 97 partes de caprolactama.

25 EJEMPLO II

Reemplazando en el modo de operar precedente las 200 partes de ciclohexano por 130 partes de cloruro de etileno, se obtiene la caprolactama con igual rendimiento.

30 EJEMPLO III

Se utiliza un recipiente mezclador de un litro, provisto de órganos de agitación y de destilación, y que



vierte a nivel constante en un tubo de 10 mm. de diámetro y 4 m. de largo, arrollado a modo de serpentín y sumergido en un baño que se mantiene a unos 120°. Se carga en este recipiente una solución de 100 partes

5 de caprolactama en 350 partes de ácido sulfúrico a 65°-66° Bé. Se calienta esta solución a 95°C y, después de haber retirado el foco de calor, se vierten en ella por separado ácido sulfúrico de 65°-66° Bé y una solución

10 tibia (alrededor de 40°C) de cilonexanonoxima (1 parte) de cloruro de etileno seco (1'3 partes); la relación oxima/ácido sulfúrico se ajusta al cociente 1/3'6, y la cantidad de oxima utilizada por hora es de 500 gramos. El disolvente destila con rapidez, y la temperatura de reacción se mantiene próxima 95°C. El líquido se vier-

15 te regularmente en el serpentín, donde circula de abajo arriba. A la salida del serpentín, después de una completa transposición de la oxima, la solución de lactama atraviesa un refrigerante y se recoge sin interrupción en una solución de amoníaco. El producto, tratado como

20 de costumbre, proporciona 92 a 94% de caprolactama.

El procedimiento no queda limitado a los modos de operar que se han descrito en los ejemplos precedentes, sino que comprende todas las variantes de los mismos, p.e. cuando se trabaja de un modo continuo, la circulación puede hacerse de arriba abajo en un tubo ligeramente inclinado respecto a la horizontal, o en una serie

25 de recipientes dispuestos en cascada y calentados a temperaturas crecientes, p.e. de 100° a 120°C.

30

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:



1.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas por isomerización de las cetoximas respectivas mediante ácido sulfúrico y en caliente, caracterizados por efectuar la isomerización en presencia de un líquido que destile a la temperatura de trabajo y que es practicamente inerte al ácido sulfúrico, de manera que este líquido inerte se vaporice por el calor de la reacción y absorba así el exceso de calor desarrollado, manteniendo la reacción a una temperatura en que no resulta peligrosa.

2.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas según la reivindicación 1, caracterizados por emplear como líquido inerte un disolvente de la cetoxima.

3.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas, según la reivindicación 1, caracterizados por emplear como líquido inerte un hidrocarburo aromático.

4.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas, según la reivindicación 1, caracterizados por emplear como líquido inerte un hidrocarburo alifático saturado.

5.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por disolver o diluir la cetoxima en el líquido inerte, calentar separadamente el ácido sulfúrico hasta la temperatura de reacción y añadir lentamente al ácido sulfúrico la disolución de cetoxima.

6.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por cargar un aparato provisto de órganos de agitación y de destilación con 300 a 400 partes de ácido sulfúrico a 66° Bé, calentarlo hasta unos 95°C. y retirar el foco de calor; diluir separadamente 100 partes de la oxima

220215

- 7 -

15 FEB 1955



5 elegida en 130 a 200 partes del líquido inerte y verter lentamente esta solución tibia (a 40-45°C.) sobre el ácido sulfúrico caliente, recuperando por destilación el líquido inerte que se evapora por el calor desarrollado por la reacción; dejar enfriar el producto de la reacción y destilarlo para obtener la lactama.

7.- Perfeccionamientos en la preparación de amidas o lactamas.

10 Esta memoria consta de siete páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 15 FEB 1955

P.A.

