

223346

223346

P.- 13.581.-
A. 12600
Case 2-372-F

SEP. 1955



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Ten Light Street, Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE PRODUCIR OXIMA DE CICLOHEXANONA".

Este invento se refiere a la reducción de nitro-ciclohexano para producir oxima de ciclohexanona.

En el pasado se han utilizado varios reactivos para la reducción parcial de nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona. Ejemplos de ellos son sulfuros, incluyen-
5 do sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, sulfuro de sodio e hidrosulfuro de sodio. El sulfuro de hidrógeno es un reactivo ventajoso para efectuar esta reducción, particularmente ya que su uso evita la formación de productos de

223346



reducción excesiva, incluyendo, por ejemplo, ciclohexilároxilamina y ciclohexilamina. El sulfuro de hidrógeno puede ser utilizado de varias formas; por ejemplo, el gas puede ser introducido en una solución acuosa o alcohólica de la sal de sodio de nitrociclohexano.

De acuerdo con el invento, se crea un método de producir oxima de ciclohexanona, el cual comprende mezclar de 6 a 60 partes de una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno con 1 parte de una solución acuosa de 10 a 20% de de nitrociclohexano de sodio, calculado como nitrociclohexano, para efectuar una reducción para producir oxima de ciclohexanona, añadir simultáneamente ácido sulfúrico diluido a la mezcla de reacción para mantener durante toda la reacción el pH de la mezcla desde 2 a 4, añadir prontamente después de tal mezcla, a la mezcla de reacción, un disolvente orgánico inmiscible con agua para disolver y separar la oxima de ciclohexanona del medio acuoso de reacción, y separar la oxima de ciclohexanona del disolvente orgánico.

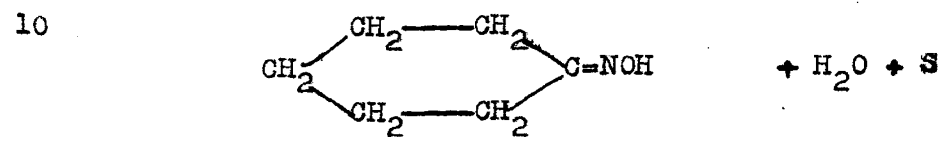
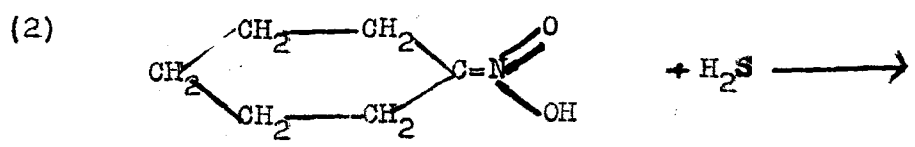
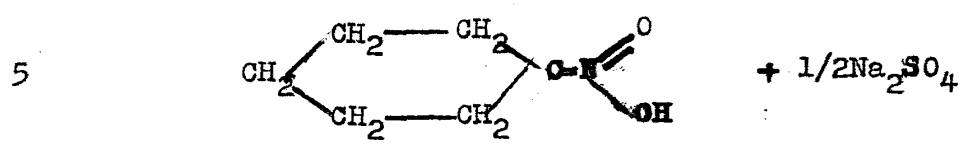
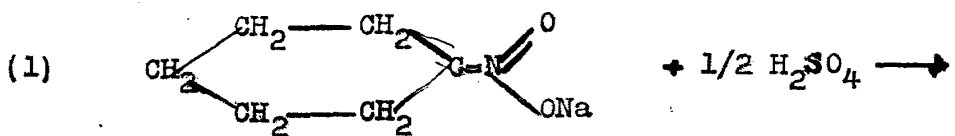
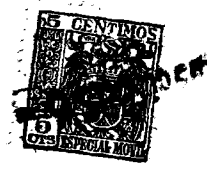
Al llevar a cabo el procedimiento del presente invento, se mezcla una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno con una solución acuosa de la sal de sodio de nitrociclohexano. Al mismo tiempo que la solución de sal de sodio es mezclada con la solución de sulfuro de hidrógeno, se añade una solución separada de ácido sulfúrico diluido, en proporción conveniente para mantener la mezcla resultante a la deseada concentración ácida. Prontamente des-



pués de la mezcla de los reactivos, es introducido en el sistema de reacción un disolvente orgánico inmiscible con agua para extraer del licor acuoso la oxima de ciclohexanona resultante. La oxima es entonces recuperada del extracto en disolvente orgánico.

5 En la aplicación del presente invento a un proceso cíclico, la operación es esencialmente la misma, excepto en que es devuelto al ciclo un líquido de reacción acuoso a través del sistema, y se disuelve en él sulfuro gaseoso de hidrógeno, para formar la deseada solución de sulfuro de hidrógeno. En el método cíclico, el disolvente es devuelto al ciclo a la etapa de extracción después de que la oxima producida es separada, y la solución acuosa producida en la etapa de extracción es devuelta al ciclo a la operación de formación de la solución de sulfuro de hidrógeno, con o sin sufrir un tratamiento de purificación.

10 Es esencial que sean observadas varias condiciones en el procedimiento del presente invento, si se han de conseguir satisfactorios rendimientos de oxima de ciclohexanona. Por el presente procedimiento, se pueden obtener con un cuidadoso control de las condiciones de la operación, rendimientos del orden del 80% o más de oxima de ciclohexanona. Las reacciones que pueden ser efectuadas en la etapa de reducción, son puestas de ejemplo por las siguientes ecuaciones.



En la ecuación (1), la sal de sodio de nitro-
 ciclohexano en la forma aci-nitro es acidificada para for-
 15 mar el ácido libre, mientras la ecuación (2) muestra la
 ecuación del ácido libre, inestable, por medio de sulfuro
 de hidrógeno.

La solución de sulfuro de hidrógeno utilizada
 en el procedimiento del presente invento, puede ser prepara-
 20 da introduciendo sulfuro gaseoso de hidrógeno bajo presión
 conveniente en el líquido acuoso. Después, una solución
 acuosa de nitrociclohexano de sodio y una corriente de áci-
 do sulfúrico diluido son separadas y simultáneamente mezcla-

223346



das, ventajosamente bajo condiciones de turbulencia, o con la solución acuosa de sulfuro de hidrógeno. Si estas soluciones no son añadidas simultáneamente, los rendimientos pueden ser reducidos en desde un 35 a un 60% a causa de la indeseable variación del pH sobre el periodo de reacción. Aunque este invento no ha de ser limitado por ninguna teoría de mecanismo, parece importante que el sulfuro de hidrógeno esté presente en solución cuando el nitrociclohexano de sodio es convertido por el ácido sulfúrico en su forma aci-nitro. Bajo estas condiciones, el sulfuro de hidrógeno puede reaccionar con la forma aci-nitro resultante del nitrociclohexano de sodio antes de que se reagrupe en nitrociclohexano de la fórmula convencional. El aci-nitrociclohexano naciente, parece ser el compuesto más susceptible para la reducción por sulfuro de hidrógeno. La introducción del nitrociclohexano como tal o en solución neutra, ó en un disolvente orgánico tal como alcohol, es ineficaz en la producción de reducciones satisfactorias. Hasta donde hemos determinado, los rendimientos deseados son obtenidos solamente cuando la secuencia de operaciones es llevada a cabo de acuerdo con el presente invento.

El gas de sulfuro de hidrógeno empleado para formar la deseada solución de sulfuro de hidrógeno, puede ser sustancialmente puro, pero esto no es esencial. Los diluyentes que son inertes en el presente procedimiento, pueden estar en el gas de sulfuro de hidrógeno aun en alta proporción. De hecho, hemos encontrado que nuestros mayores

223346



rendimientos y conversiones han sido obtenidos con gas in-
troducido que tiene una relación molar de sulfuro de hidró-
geno a dióxido carbónico de 1/2,7. Tampoco se pueden po-
ner objeciones como diluyente al nitrógeno. Los gases de
5 por lo menos aproximadamente un 10% en peso de sulfuro de
hidrógeno, sin embargo, son preferidos, ya que una canti-
dad menor necesita el manejo de mayores volúmenes de gases
y la capacidad del equipo de tratamiento puede por tanto
ser reducida.

10 Es preferible introducir sulfuro de hidróge-
no en aproximadamente las proporciones teóricas requeri-
das por la anterior ecuación (2). Aunque puede ser emplea-
do un exceso, cuando es considerable, aumenta la propor-
ción de subproductos orgánicos que contienen azufre redu-
15 ciendo los rendimientos, y aumentando la dificultad para
separar la oxima. El sulfuro de hidrógeno puede ser intro-
ducido manteniendo una presión de sulfuro de hidrógeno so-
bre el sistema, desde 0,35 a 7 Kgs/cm². En un sistema con-
tínuo, la presión que ha de mantenerse para dar la canti-
20 dad necesaria de sulfuro de hidrógeno, depende de la canti-
dad de nitrociclohexano de sodio introducida (a su vez de-
terminada por la concentración y proporción de alimentación
de la corriente de nitrociclohexano de sodio), el grado de
flujo de la corriente acuosa de devolución al ciclo, y la
25 temperatura. De esta forma, se mantiene una presión sufi-
ciente de sulfuro de hidrógeno para introducir en el sis-
tema aproximadamente un mol por minuto por mol de nitroci-



clohexano de sodio por minuto. La presión puede ser tan
baja como de 0,35 Kgs./cm², cuando la temperatura es baja
(por ejemplo, de 30 a 40°C), cuando el flujo de la corrien-
te acuosa de devolución al ciclo es alta (suministrando una
5 gran cantidad de disolvente para sulfuro de hidrógeno), y
cuando el nitrociclohexano de sodio es cargado en una ba-
ja proporción. Son necesarias mayores presiones de sulfu-
ro de hidrógeno cuando la temperatura es aumentada (reducién-
do la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en el líquido
10 acuoso), según se reduce el grado de devolución al ciclo
de la corriente acuosa (reduciendo el volúmen disponible
de disolvente de sulfuro de hidrógeno), y según es aumenta-
do el grado de introducción de nitrociclohexano de sodio
(aumentando la proporción de sulfuro de hidrógeno requeri-
15 do). Según se aumenta el grado de introducción de nitroci-
clohexano de sodio, es deseable aumentar el grado de flujo
del líquido acuoso de devolución al ciclo, reducir la tem-
peratura y aumentar la presión de sulfuro de hidrógeno so-
bre el sistema.

20 El nitrociclohexano es introducido en el pro-
cedimiento del presente invento en forma de una solución
acuosa de la sal de sodio, la cual puede ser obtenida disol-
viendo nitrociclohexano en cáustico acuoso diluído. El ni-
tro ciclohexano puede ser obtenido directamente por la ni-
25 tración de ciclohexano como una solución acuosa del deriva-
do de sodio, por ejemplo, como se describe en el procedi-
miento de nuestra Solicitud de Patente número 223.345 y
tal solución, ajustada a la concentración apropiada, es con-

223346



veniente para utilizarla en el procedimiento del presente invento.

La concentración de la sal de sodio en la solución añadida a la mezcla de reducción es de 10 a un 20% en peso, calculada como nitrociclohexano y, preferiblemente, es aproximadamente un 15%. Cuando la concentración de la sal introducida está por debajo del 10%, la capacidad del equipo es reducida materialmente. La separación de la sal de sodio puede ocurrir cuando las concentraciones están muy por encima del 20%, especialmente cuando la temperatura de reacción cae apreciablemente por debajo de la temperatura ambiente. La relación en partes en peso de solución de nitrociclohexano de sodio introducida en el medio acuoso de reducción de sulfuro de hidrógeno, es 1:6 a 1:60, y preferiblemente 1:10 a 1:40.

Es introducido ácido sulfúrico diluido en la solución de sulfuro de hidrógeno simultáneamente con la sal de sodio de nitrociclohexano para mantener la mezcla de reacción a la deseada acidez. La proporción de ácido sulfúrico diluido, convenientemente aproximadamente un 10% en peso de H_2SO_4 , es controlada para mantener la mezcla de reacción a un pH de 2 a 4, preferiblemente 3 aproximadamente, durante toda la reacción. Los rendimientos son mejorados con más altos pH, pero las conversiones quedan marcadamente menos fuera de la gama indicada. Cuando el pH es aproximadamente 1, los rendimientos son más bajos. Los rendimientos máximos por pasada, se obtienen cuando el pH es aproxi-

223346



madamente 3. Aunque preferimos utilizar ácido sulfúrico diluído de aproximadamente un 10% de fuerza, la concentración de este ácido puede variar entre un 5 a un 98% en peso. Sin embargo, cuanto más concentrado es el ácido, requiere un control de medida más cuidadoso. Normalmente, la concentración ácida y la concentración de nitrociclohexano de sodio son mutuamente ajustadas para asegurar que el sulfato de sodio resultante permanezca disuelto en la solución acuosa.

10 Para la introducción de las soluciones de ácido sulfúrico y de nitrociclohexano de sodio en el medio reductor acuoso de sulfuro de hidrógeno, es particularmente conveniente un mezclador Venturi, pero puede ser empleado cualquier dispositivo de mezcla que produzca turbulencia suficientemente alta. La cantidad de ácido que ha de añadirse, depende del pH de la solución de sulfuro de hidrógeno antes de la adición de ácido. La proporción del ácido sulfúrico añadido, es ajustada para mantener la mezcla de reacción a los valores especificados de pH en la zona de reducción.

20 La temperatura de la mezcla de reducción es preferiblemente mantenida dentro de los límites de 30° a 50°C. A temperaturas más bajas, se requiere refrigeración, pero tales bajas temperaturas son innecesarias para llevar a cabo satisfactoriamente la reacción. A temperaturas más altas, la solubilidad del sulfuro de hidrógeno en el líquido acuoso es menor, y de nuevo son reducidos los rendimientos. Por esta razón, es ventajoso mantener la temperatura



entre los 30° y los 50°C.

Otra característica esencial del procedimiento del presente invento, es que debe ser introducido un disolvente orgánico inmiscible con agua inmediatamente después de que tenga lugar la reacción de reducción, a fin de separar la oxima de ciclohexanona del medio acuoso de reacción. Generalmente, el disolvente será añadido al cabo de 2 segundos a 2 minutos después de la mezcla de la solución de nitrociclohexano de sodio y ácido sulfúrico. El tiempo exacto de la adición del disolvente, dependerá, entre otras cosas, de la velocidad de la reacción, la cual es afectada por el grado de turbulencia obtenido en la zona de reacción. La introducción del disolvente en una etapa sustancialmente anterior, parece que interfiere la reducción, y por ello se obtienen conversiones más bajas. Bajo las condiciones preferidas de temperaturas y presión, parece que la reducción es sustancialmente instantánea y el tiempo de permanencia requerido antes de la introducción del disolvente extractivo, es del orden de 2 segundos a 2 minutos. Es importante sacar la oxima tan completamente como sea posible por medio de extracción con disolvente, antes de devolver al ciclo la parte acuosa de la mezcla de reducción, ya que la recuperación es mejorada de esta forma. Esto puede ser debido a haber evitado una sobrerreducción o ulterior reacción de la oxima para formar compuestos de subproductos sulfurosos.

El disolvente es completamente mezclado con el



efluente desde la zona de reducción, y después pasado a una zona de separación en la cual la solución en disolvente orgánico de la oxima es estratificada por gravedad o separada de otro modo del líquido acuoso. En la operación cíclica del presente invento, el líquido acuoso es devuelto al cielo al punto de introducción del sulfuro de hidrógeno, mientras se retira una corriente de purga como sea necesario para mantener el volumen del medio de reacción dentro de los límites de la capacidad del sistema. La oxima es recuperada desde el extremo en disolvente orgánico.

El ciclohexano es particularmente ventajoso para la inyección de disolvente, aunque puede ser empleado cualquier disolvente orgánico conveniente para la extracción de la oxima desde el líquido de reacción, que sea inmiscible en agua. El benceno, tolueno, heptano, hexano y éter de petróleo, son ejemplos de disolventes de hidrocarburos que pueden ser utilizados.

El disolvente de hidrocarburo, es introducido inmediatamente después de la reacción de reducción. Este procedimiento es crítico, y se obtienen resultados particularmente ventajosos además de conseguir la extracción del producto de oxima. Los rendimientos por pasada pueden ser de aproximadamente de un 70%, los rendimientos finales son de aproximadamente un 80%, y las conversiones son por tanto de aproximadamente un 85%. La pronta inyección del disolvente inmediatamente después de la reacción, también es ventajoso para evitar la separación de un sólido gomoso y pega-



5 joso evitar la obturación del equipo. Además, algo de azu-
fre se separa en la fase acuosa como subproducto, y, en pre-
sencia del disolvente, permanece suspendido en el agua, y
es fácilmente extraído por filtración. En ausencia del di-
solvente, la retirada del azufre probablemente será difícil,
ya que frecuentemente precipita en forma pastosa que no es
fácilmente separable. Este precipitado pastoso, es parti-
cularmente molesto en un sistema de operación continua. Los
rendimientos finales en ausencia de disolvente, son en pro-
10 medio de aproximadamente 44% solamente, y los rendimientos
por pasada, son en promedio aproximado de un 30%. La inyec-
ción del disolvente antes de la acidificación del nitroci-
clohexano de sodio, reduce las conversiones a aproximada-
mente de 25 a 30%, aparentemente al facilitar la isomeri-
15 zación de la forma aci-nitro del nitrociclohexano a la for-
ma nitro-comparativamente no reactiva.

El producto de oxima de ciclohexanona puede
ser recuperado desde el extracto en disolvente orgánico en
cualquier forma deseada. Por ejemplo, la solución puede ser
20 concentrada, y cristalizar la oxima desde ella. También
puede ser extraída en forma de su sal de sodio, la cual es
soluble en agua, ó por cualquier otro medio, por ejemplo,
por los procedimientos descritos en nuestra Solicitud de
Patente número y en nuestra Solicitud de Patente X
25 número . La proporción del disolvente extractivo X
al líquido acuoso de reacción empleada no es crítica en
tanto que sea suficiente para extraer la oxima de forma



efectiva desde el líquido acuoso. A fin de conseguir este propósito, la cantidad de disolvente utilizada puede dar como resultado ventajosamente una solución de oxima de aproximadamente un 10% de concentración en peso.

5 El procedimiento del presente invento es todavía ilustrado por el dibujo que en forma esquemática representa un sistema para efectuar el procedimiento del presente invento, sobre una base continua. Refiriéndonos al dibujo, el sulfuro de hidrógeno es cargado desde el depó-
10 sito 11 por la tubería con válvula 12, al líquido acuoso que circula por la tubería 13, y la solución es cargada al mezclador Venturi 14. El ácido sulfúrico es cargado desde el depósito 15 por la tubería con válvula 16, y la solución
15 acuosa de nitrociclohexano de sodio es cargada desde el depósito 17 por la tubería 18, al mezclador Venturi. El controlador de pH 19 toma muestra de la solución de efluyente que circula por la tubería 20, y controla la introducción de ácido sulfúrico diluido operando la válvula en la en la tubería 16. El ciclohexano es cargado desde el depósito 21
20 por la tubería 22 al mezclador 23, donde es puesto en contacto completamente con la mezcla de reacción. Después de pasar por la tubería 24, al separador 25, la solución de oxima en ciclohexano se separa como una capa que sobrenada y es sacada por la tubería 26 a la sección de recuperación de
25 oxima, 27. La oxima separada pasa por la tubería 28 al depósito 29. El ciclohexano recuperado desde las secciones de recuperación 27, es devuelto por la tubería 30 al depósi-



to de ciclohexano 21, juntamente con ciclohexano de compensación introducido a través de la tubería 30a. El efluente gaseoso sale del separador 25, por la tubería 31 que pasa a través de un dispositivo de control de la presión 32, el cual opera sobre la tubería con válvula 12, para controlar la presión del sulfuro de hidrógeno.

El líquido acuoso de reacción es retirado del separador 25 por la tubería 34, y devuelto por la 13 a la zona de reacción. Una parte del efluente puede ser derivada por la tubería 35 al filtro 36, desde el cual es sacado el azufre por la tubería 37, y la mezcla acuosa de reacción es devuelta por la tubería 38 al cuerpo principal del líquido en circulación. Una tubería de purga 39, también está prevista a fin de mantener un volumen constante de líquido acuoso. El líquido purgado de la tubería 39, puede ser extraído con disolvente antes de descartarle. El disolvente puede ser ventajosamente una parte del recuperado desde la sección de recuperación 27, o puede cargarse disolvente nuevo a la operación de extracción como compensación. El extracto puede ser devuelto al depósito de disolvente 21.

El presente invento será además ilustrado por los siguientes ejemplos específicos, los cuales no han de ser considerados como limitativos.

EJEMPLO I

Un medio acuoso de reducción fué mantenido saturado con sulfuro de hidrógeno a 1,75 Kgs./cm² y 46°C, y hecho circular en un sistema similar al mostrado esquemáti-

223346



camente en el dibujo, en una proporción de 45,46 litros por minuto. Una solución acuosa introducida con un peso de 78 Kgs. y que contenía 7,80 Kgs. de nitrociclohexano (como su sal de sodio) fué introducida en forma continua en la unidad de reducción durante un periodo de 5 horas. Una solución de ácido sulfúrico que ascendió a 114 Kgs. y que contenía un 10,4% de H_2SO_4 , fué introducida durante el mismo periodo para mantener el pH de la mezcla resultante a 3. El ciclohexano fué totalmente mezclado con el líquido acuoso resultante para extraer los productos orgánicos de la reacción. El extracto rindió 4,58 Kgs. de oxima de ciclohexanona, y 1,27 Kgs. de nitrociclohexano. El disolvente de ciclohexano separado del extracto, fué devuelto al ciclo a la etapa de extracción. Esto representa un rendimiento de un 81,3% de la oxima, y una conversión del nitrociclohexano de un 83,5%.

EJEMPLO II

Una solución de ácido sulfúrico a un pH de 3, fué hecha recircular continuamente a través de un sistema como el mostrado en el dibujo, a una proporción de 22,73 lts. por minuto. La temperatura fué mantenida a 37°C. Constantemente fué extraída una corriente de purga a fin de mantener constante el inventario del sistema. Fué añadida una mezcla de sulfuro de hidrógeno y dióxido carbónico que contenía un 32% de sulfuro de hidrógeno en una proporción tal que asegurara la saturación de la corriente de reciclo a la presión del sistema de 0,35 Kgs./cm². Un total de 72,5

223346



Kgs. de solución acuosa introducida que contenían 7 Kgs. de nitrociclohexano, como su sal de sodio, fué añadida al sistema durante el periodo de 4,5 horas. El pH fué mantenido a 3 añadiendo 64 Kgs. de ácido sulfúrico que contenía 9,9% H_2SO_4 durante el mismo periodo. Después del contacto de la solución de nitrociclohexano de sodio y la corriente de reciclado que contenía H_2S , y ácido sulfúrico fué inyectado benceno e íntimamente mezclado con la fase acuosa. Las dos fases entraron en un separador de líquido, desde el cual fué extraída la fase de disolvente orgánico para la recuperación de producto, y la fase acuosa, menos lo purgado, fué devuelta al ciclo a la zona de reacción. El disolvente de benceno recuperado fué devuelto al ciclo en la etapa de extracción. Se encontró que los productos orgánicos consistían en 4 Kgs. de oxima de ciclohexanona y 1,57 Kgs. de nitrociclohexano correspondiendo a un rendimiento de oxima de un 77,4% con una conversión de un 78,7% de nitrociclohexano.

EJEMPLO III

Una solución de ácido sulfúrico a un pH de 3, fué hecha recircular continuamente a través de un sistema como el mostrado en el dibujo en una proporción de 17,03 lts. por minuto. La temperatura fué mantenida a 30°C. Una mezcla gaseosa que contenía aproximadamente un 20% de sulfuro de hidrógeno y un 80% de dióxido carbónico, fué utilizada como agente reductor. La presión del gas sobre el sistema fué mantenida a 0,35 Kgs./cm². Un total de 121,56 Kgs. de solución acuosa introducida que contenía un 15,5% o 18,82

223346



Kgs. de nitrociclohexano como sal de sodio, fué añadido al sistema durante el curso de 7,5 horas. La solución de ácido sulfúrico con un total de 100 Kgs. de H_2SO_4 al 9,9%, fué añadida, para mantener el pH a 3. Tratada como se ha descrito en el ejemplo II, el rendimiento de oxima fué de un 72,0%, y la conversión de nitrociclohexano fué de un 92,5%.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 5 de Agosto de 1954, bajo el Número 448.088, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

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

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

15 1º. Un método de producir oxima de ciclohexanona, caracterizado por mezclar de 6 a 60 partes de una solución acuosa de sulfuro de hidrógeno con 1 parte de solu-



5 ción acuosa de nitrociclohexano de sodio del 10 al 20% calculado como nitrociclohexano para efectuar una reacción para producir oxima de ciclohexanona, añadir simultáneamente ácido sulfúrico diluído a la mezcla de reacción para mantener a través de toda la reacción el pH de la mezcla desde 2 a 4, añadir prontamente después de tal mezcla, a la mezcla de reacción, un disolvente orgánico inmiscible con agua para disolver y separar la oxima de ciclohexanona del medio acuoso de reacción, y separar la oxima de ciclohexanona del disolvente orgánico.

110

2º. Un método de acuerdo con el punto 1º., caracterizado por el hecho de que el sulfuro gaseoso de hidrógeno es disuelto en el medio acuoso de reacción separado, para formar dicha solución de sulfuro de hidrógeno.

15 3º. Un método de acuerdo con el punto 2º., caracterizado por el hecho de que el sulfuro gaseoso de hidrógeno es disuelto en el medio acuoso de reacción bajo una presión de 0,35 Kgs./cm² a 7 Kgs./cm².

20 4º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por el hecho de que la temperatura de reacción es mantenida desde 30 a 50°C.

25 5º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos de 1º. a 4º., caracterizado por el hecho de que de 10 a 40 partes de la solución de sulfuro de hidrógeno son mezcladas con 1 parte de la solución de nitrociclohexano de sodio.

6º. Un método de acuerdo con cualquiera de



los puntos de 1º. a 5º., caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico es añadido a la mezcla de reacción de 2 segundos a 2 minutos después de que son mezclados la solución de sulfuro de hidrógeno, la solución de nitrociclohexano de sodio y el ácido sulfúrico diluído.

7º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos de 1º. a 6º., caracterizado por el hecho de que la solución de nitrociclohexano de sodio y el ácido sulfúrico diluído son mezclados con la solución de sulfuro de hidrógeno por medio de un mezclador Venturi.

8º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos de 1º. a 7º., caracterizado por el hecho de que la solución de sulfuro de hidrógeno y la solución de nitrociclohexano de sodio son mezcladas en sustancialmente una relación equimolar de sulfuro de hidrógeno a nitrociclohexano de sodio.

9º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos de 1º. a 8º., caracterizado por el hecho de que la concentración del ácido sulfúrico es desde 5 a 98% en peso.

10º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º. a 9º., caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico es ciclohexano.

11º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º. a 10º., caracterizado por el hecho de que el disolvente orgánico separado es devuelto al ciclo a la etapa de disolución.

223346



12º. Un método de producir oxima de ciclohexa-
nona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los
5 fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinte hojas escritas
a máquina por una sola cara.

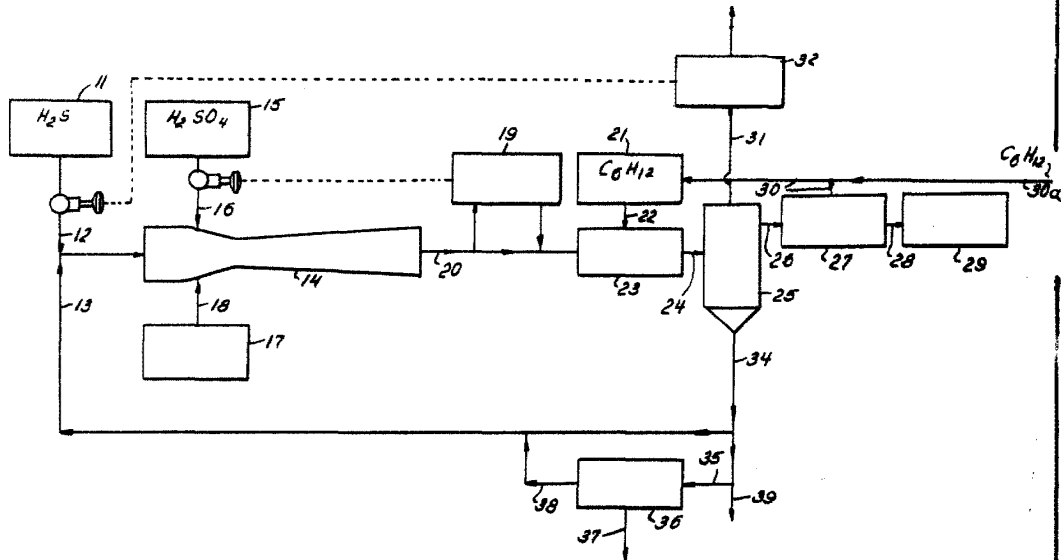
Madrid = 9 SEP. 1955

P. A.

Alberto de Elzabure
Por Poder

M/L/L.

223346



Alberto de Elaurá

Por Fidei