

1er. CERTIFICADO DE ADICION
=====

O.Z. 21.981
=====

289924

Memoria Descriptiva ²⁸⁹⁹²⁴

sobre:

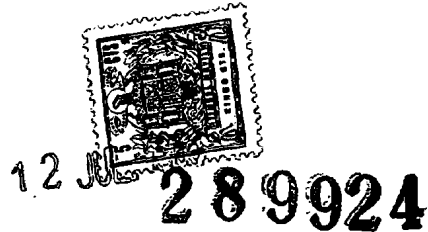
"Mejoras introducidas en el objeto de la paten-
te principal nº 277.612, concedida el 26 de Ju-
nio de 1962, por "Procedimiento para la obten-
ción de lactamas".

Solicitante:

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLS-
CHAFT, entidad alemana, residente en Ludwings-
hafen/Rhein, Alemania.

Este descubrimiento se refiere al -
nuevo procedimiento para la obtención de lacta-
mas por medio de transposición catalítica de -
cetoximas cíclicas.

En los procedimiento usuales para la



- obtención de lactamas, se transponen las ceto-
ximas cicloalifáticas en ácidos minerales, -
preferentemente en ácido sulfúrico conc., dan-
do lactamas. Sin embargo, se necesitan gran-
des cantidades de ácido sulfúrico, que después
de la transposición se neutraliza generalmen-
te con amoníaco. Aparecen soluciones concen-
tradas de sulfato de amonio, que no son fáci-
les de manejar técnicamente.
- 5.
10. Por lo tanto, se han buscado proce-
dimientos en los que se transponen las oximas
en la fase gaseosa, a catalizadores sólidos.
Un procedimiento de este tipo está descrito,
por ejemplo, en la patente belga 591 897. Se-
gún este procedimiento la oxima se evapora -
antes de la transposición y en forma gaseosa
se conduce sobre el catalizador de transforma-
ción. Sin embargo, durante el proceso de evapo-
ración aparece siempre una descomposición de
las oximas en mayor o menos escala, especial-
mente cuando la oxima se ha de mantener duran-
te largo tiempo a temperatura elevada. Aún -
empleando un evaporador de pared mojada o -
evaporando a presión muy baja, no se puede -
evitar completamente una descomposición de -
las oximas. Los productos de descomposición
que aparecen, además de disminuir el rendimien-
to, dificultan la purificación de las lacta--
mas y empeoran la calidad de la polilactamas.
Además la conducción del calor desprendido -
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



durante la transposición fuertemente exotérmica, especialmente en el caso de grandes cantidades, presenta ciertas dificultades aún en capas fluidizadas.

5. Objeto de la patente 277.612 de los mismos solicitantes, es un procedimiento para la obtención de lactamas por medio de una transposición catalítica de oximas de cetonas cíclicas sobre catalizadores ácidos, que en caso necesario están colocados sobre soportes y mantenidos en movimiento de remolino, a temperatura elevada, con lo que la oxima se lleva en forma flúida sobre el catalizador.
- 10.
15. Se encontró que el procedimiento según la patente 277.612, también se puede llevar a cabo con éxito, en las mismas condiciones, cuando la oxima se conduce en forma sólida con ayuda de una corriente de un gas inerte en la zona, en la que se encuentra el catalizador en movimiento turbillonario.
- 20.
25. El procedimiento derivado ofrece desde el punto de vista técnica las mismas ventajas que el procedimiento de la patente principal. Se evita la descomposición de la oxima a causa de una evaporación anterior. El calor de reacción de transposición se aprovecha para la fusión y evaporación de la oxima. Con ello se ahorra por una parte energía y por otra se facilitan la conduc-
- 30.



9924

- ción de temperatura durante el tiempo de la reacción de transposición. Otra ventaja del procedimiento objeto de esta patente consiste en que el catalizador y la oxima conjuntamente sólo se han de conducir a través de un dispositivo de dosificación. Normalmente se hubiese debido de evitar una conducción del producto de partida con ayuda de una corriente de un gas inerte, ya que se sabe según la
- 5.
- 10.
- 15.
- patente alemana solicitada 1 055 537 que el empleo de gases inertes en la transposición catalítica de oximas origina rendimientos peores. Sin embargo, sorprendentemente el rendimiento es mejor que el que se obtiene empleando el procedimiento de la patente belga 591 897.

- El procedimiento objeto de esta patente no se diferencia del de la patente 277.612, en lo que se refiere a la sustancia de partida catalizadora y temperatura de transformación. Es conveniente trabajar en un tubo de reacción calentable en el que existe una capa catalizadora de 20 a 70 cm. de altura (tamaño de las partículas del catalizador 0,1 a 1 mm.) estando las partículas sometidas a un movimiento de remolino. Es conveniente al poner en marcha la instalación emplear un catalizador usado. Las temperaturas más ventajosas oscilan entre 280 y 400°C, especialmente 360°C. Generalmente se trabaja a
- 20.
- 25.
- 30.



289924

- presión normal y se emplean gases inertes como argón, dióxido de carbono o nitrógeno para mantener el catalizador en movimiento turbulento. Las sustancias de partida y catalizador nuevo o regenerado se introducen en la zona de catalización por uno o varios sitios por medio de una instalación de transporte neumática. Es conveniente introducir la sustancia de partida en el último tercio de la zona del catalizador.
- 5.
- 10.
- De la mezcla de gases que abandona la zona del catalizador, se separan las partes sólidas, convenientemente con ayuda de un ciclón, y se enfrían hasta una temperatura tal, que prácticamente se condensa toda la lactama. En la transposición de la ciclohexanonoxima, esta temperatura a presión atmosférica es de 70°C aproximadamente. Del gas restante se pueden separar por medio de refrigeración con agua fría, pequeñas cantidades de agua, de sustancia de partida y de productos secundarios que contienen nitrógeno. Convenientemente se emplea de nuevo el gas inerte para la conducción de la oxima y el catalizador en la zona de reacción.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 1

- En un tubo de reacción calentable eléctricamente, colocado verticalmente, de 100 cm. de longitud y 10 cm. de diámetro, que está cerrado por su parte inferior con una pie-
- 30.

12 JUL

9924

- za sinterizada de vidrio gruesa n-
- tan 600 g. de catalizador, óxid óxi
- do de aluminio nuevo con un cor -
- óxido de aluminio del 60 % en p -
5. en peso de óxido de boro de gra -
- 0,3 a 0,5 mm., y se pone en remolca -
- cias a una corriente de 1400 l/h. ró-
- geno, que se calentó hasta 300°C se -
- introduce a través de la pieza la.
10. Cuando la zona catalizadora ha una
- temperatura de 360°C se introduzo-
- na catalizadora por medio de un ali-
- mentación de 40 cm. de altura le -
- diámetro, que acaba 5 cm. apro e -
15. por encima de la pieza sinteria drío
- bajo un ángulo de 45° en el tub ción,
- durante 185 minutos, 1128 g. de n un
- contenido en agua del 4,8 % en 28 -
- g. de catalizador con ayuda de e ni
20. trógeno/h. Para mantener cons apa
- de catalizador se extrae de la cata
- lizador por medio de un rebosa anti
- dad equivalente a la del catal rodu
- cido. La diferencia de altura poca
25. del tubo de alimentación y la dero
- es de 20 cm. aproximadamente. o del
- tubo de alimentación citado e uci-
- do 0,5 cm. aproximadamente en de
- reacción. Este tubo está recu -
30. otro tubo. A través del espac en--





289924

5. tre el tubo de alimentación y el tubo que -
le recubre se introducen en el recinto de -
reacción 350 l. de nitrógeno por hora. De -
esta manera se enfría el tubo y se impide
que la oxima se funda en dicho tubo.

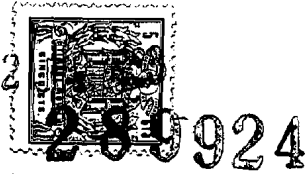
10. La mezcla de transformación gaseosa se lleva a través de un refrigerador que contiene agua a 70°C. Se destila el producto condensado a presión baja y se obtiene a partir de 1074 g. de oxima exenta de agua, - 903 g. de caprolactama, lo que equivale a un rendimiento del 84,1 % del teórico.

EJEMPLO 2

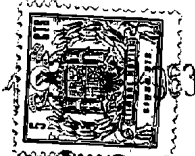
15. Se trabaja igual que en el ejemplo 1, sin embargo en lugar de los 600 g. de catalizador nuevo se emplea la misma cantidad de catalizador usado. Durante 195 minutos - introducen en el espacio de reacción 1 900 - g. de oxima con un contenido en agua del 5,1%
20. en peso y 915 g. de catalizador por medio - de 1 500 l. de nitrógeno/h. Se produce al - igual que en el ejemplo 1 y se obtiene a partir de 1803 g. de oxima exenta del agua, 1661 g. de caprolactama, lo que corresponde al -
25. 92,1 % del rendimiento teórico.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica--



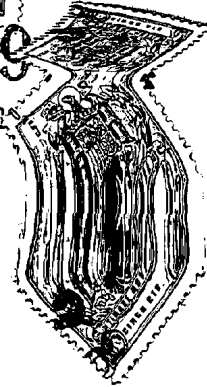
- das, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 26 de Junio de 1.962, bajo el número 277.612, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er. Certificado de Adición en España "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 277.612, CONCEDIDA EL 26 DE JUNIO DE 1962, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LACTAMAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 277.612, - concedida el 26 de Junio de 1.962, por "Procedimiento para la obtención de lactamas", caracterizadas porque la oxima se introduce en forma sólida con ayuda de una corriente de gas inerte, en la zona, en la que se encuentra el catalizador sometido a un movimiento de remolino.
- 2ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 277.612, - concedida el 26 de Junio de 1.962, por "Procedimiento para la obtención de lactamas"; tal y como queda substancialmente descrito -



289

en la presente Memoria.

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



Madrid, 12 JUL 1957

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLS
CHAFT

J. GOMEZ AIZSO Y MODEY

1000 9 14 1 18
4 0 1 60