



12 E

/ Exp: 22.774.

33554-

335540

memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO

una PATENTE DE INVENCION,
por veinte años en España.

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE

la r.s. INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND
PATENTVERWERTUNG. (sociedad suiza).

RESIDENCIA Y DOMICILIO

8023 Zürich (Suiza)
Stampfenbachstrasse 38

OBJETO

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION CONTINUA
DE LACTAMOS".

INVENTORES:

Albert Gehring } ambos de nacionalidad suiza.
Giuseppe Bertrossa - - - }
Hans-Joachim Schultze } de nacionalidad alemana.

PRIORIDAD:

Solicitud patente suiza Nº 526/66 del 14-1-1966

=====

12



- 1.-

335540

1
5
La trasposición de Beckmann de cetoximas cíclicas, especialmente de ciclohexanonoxima en sus homólogos más altos empleando ácido sulfúrico, respectivamente oleum u otros catalizadores ácidos de trasposición como, por ejemplo, ácido fosfórico en la fase líquida, conduce a los correspondientes lactamos. Los lactamos representan importantes materiales de partida para la preparación de poliamidas.

10
15
20
Es conocido que en la trasposición de Beckmann, por ejemplo, de ciclohexanonoxima, a consecuencia de la violencia de la reacción de trasposición al mezclar la oxima con el ácido sulfúrico, pueden ocurrir fácilmente indeseadas reacciones secundarias. Estas reacciones secundarias resultan de recalentamientos locales de la mezcla de reacción. Se refuerzan todavía más por la reacción, que siempre transcurre simultáneamente, del agua disuelta en la oxima, que todavía procede de la reacción de oximación, con el trióxido libre de azufre introducido con el ácido sulfúrico, para convertirse en ácido sulfúrico. Los productos obtenidos por el recalentamiento local y de la descomposición química parcial, resultante de ello, por ejemplo, de la ciclohexanonoxima, sólo pueden separarse insuficientemente con frecuencia del caprolactamo obtenido sólo con grandes gastos técnicos, e incluyen negativamente sobre la calidad del caprolactamo.

25
Tal caprolactamo, conteniendo estos productos secundarios o de descomposición, aunque sólo sea en trazas, suministra en la polimerización una poliamida inutilizable para muchos fines.



12

335540

- 2.-

1

Si se quiere evitar recalentamientos locales durante la reacción de trasposición, tiene que cuidarse un tiempo de contacto lo más breve posible de los componentes puros entre sí, es decir que debe procurarse una homogeneización lo más rápida posible de la oxima con el ácido catalizador, respectivamente con la mezcla de trasposición.

5

10

15

20

25

Ya se ha propuesto anteriormente efectuar la trasposición en una caldera agitadora con refrigeración interna y externa y con aportación separada de la oxima y del ácido sulfúrico. (patente de EE.UU. 2.487.246). Por estas medidas, sin embargo, sólo pueden evitarse insuficientemente los peligros descritos durante la trasposición, ya que la eficacia de una agitación en grandes calderas de reacción, con productos de reacción, viscosos, no cumple las exigencias especiales en la trasposición de Beckmann. Tampoco la amplia dilución de la oxima, que tiene lugar en ello y del ácido sulfúrico en la introducción en el producto de trasposición conducido en el circuito, trae consigo ninguna mejora esencial. Por lo tanto, también se ha propuesto anteriormente efectuar la dosificación adicional de la oxima en la caldera de reacción por medio de una tobera, desde la que penetra la oxima líquida con gran velocidad en la mezcla de trasposición (patente francesa 1.346.573). Sin embargo, tampoco esta variante está libre de los mencionados inconvenientes, ya que la homogeneización de la mezcla, ante todo en los homólogos más altos, a consecuencia de las más altas viscosidades de las mezclas, se efectúa demasiado lentamente en la caldera agita



12

ENE 1907

- 3.-

335540

1
dora. En la patente holandesa 78.624 (memoria de patente
alemana publicada 1.004.615) se propone ejecutar la reacción
de trasposición en un sistema de circuito sin caldera agita
5 dora, pero empleando una "cámara de torbellino". En esta
cámara de torbellino reina una fuerte corriente de ciclón,
por la que puede alcanzarse una mezcla íntima más rápida del
producto de trasposición procedente del circuito, con la
oxima que penetra en la cámara de torbellino. La introduc
10 ción del ácido sulfúrico en el circuito se efectúa después
de la cámara de torbellino y la extracción del producto de
trasposición terminado se efectúa desde el depósito de reac
ción, que rodea la cámara de torbellino. La evacuación de
calor se efectúa por medio del refrigerador dispuesto des
15 pués de la bomba de circulación. Este modo de proceder pre
senta dos defectos fundamentales. Por la extracción de pro
ducto de trasposición desde el recipiente, que rodea la cá
mara de torbellino, existe en primer lugar el peligro de que
se extraiga oxima no variada, es decir todavía no traspues
20 ta y que después se encuentre en el lactamo. Por otra par
te no está garantizada la mezcla homogénea inmediata del
ácido sulfúrico introducido en el circuito con el producto
de trasposición conteniendo oxima, ya que en el sistema de
corriente sólo se efectúa muy lentamente la mezcla de dos
25 componentes líquidos. Pero como es de importancia decisiva
para la supresión de reacciones secundarias indeseables y
además para la duración de la trasposición, no sólo la homo
geneización inmediata de la oxima en el producto del circui



335540

- 4.-

1 to de trasposición, sino de igual manera también la del ácido sulfúrico, respectivamente del oleum, esta solución es técnicamente insuficiente para el problema aquí propuesto.

5 Ahora se ha encontrado, que pueden evitarse todos los inconvenientes indicados en la trasposición de Beckmann en alto grado, cuando se efectúa la reacción en un circuito sin caldera agitadora empleando dos mezcladores de paso y adición de oxima y ácido catalizador en distintos lugares del circuito del producto por medio de toberas. Este sencillo modo de proceder produce una sorprendente mejora de la calidad de los lactamos producidos, que va unida a rendimientos de lactamo en parte considerablemente más altos, referidos a la oxima introducida. Esto tiene lugar en medida especial, por ejemplo, para la trasposición de ciclododecanoxima en presencia de ciclododecanona, en la que la utilización de una caldera agitadora de trasposición con alta velocidad de agitación se obtienen rendimientos peores aproximadamente por 7% que al emplear dos mezcladores separados.

15 En los mezcladores de paso se trata de mezcladores intensivos de alto número de revoluciones con impulsión exterior (fig. 3) que están montados en el circuito del producto de trasposición y que son recorridos por el producto del circuito con la velocidad de corriente reinante en el circuito. La introducción de la oxima y del ácido se efectúa a través de toberas con una o varias aberturas, preferentemente de 0,5 - 2 mm de diámetro, directamente en el mezclador de paso respectivo o inmediatamente delante del correspon-



12

335540

- 5.-

1 diente mezclador respectivo en el circuito. La dirección de entrada del producto introducido en el circuito, es idéntica a la dirección de la corriente del circuito.

5 Las aberturas de salida de las toberas fundamentalmente pueden estar dispuestas como se quiera. Una forma de ejecución especial de la tobera es, por ejemplo, la de una cuña o de un anillo, estando dispuestas las aberturas de salida en el canto delantero del tubo de suministro, que termina en forma de cuña, respectivamente en forma de anillo. Por esta conformación se evita que el producto, que sale de las aberturas, vaya a parar a zonas de torbellino estacionarias.

10 Esta disposición tiene por consecuencia primariamente una distribución fina de las sustancias dosificadas adicionalmente al circuito, en muchos hilos de corriente individuales, y secundariamente su disolución momentánea por el mezclador en el producto del circuito de trasposición. La introducción de oxima y ácido se efectúa además ventajosamente a una presión tal, que la velocidad de salida, a medida del número de aberturas de salida y de su diámetro, importe 3 - 15 m/seg. La velocidad de salida efectivamente requerida de la oxima y, por ejemplo del ácido sulfúrico, desde las toberas, se rige según la velocidad de la corriente del circuito de trasposición. Tiene que importar un múltiplo, pero por lo menos el doble, de la velocidad de la corriente del circuito. En el cálculo del número de las aberturas de salida de la tobera de oxima, así

25

12



335540

1

como de su tamaño debe procederse para la conservación de una velocidad de salida con el valor de por lo menos el doble de la velocidad de la corriente del circuito, de tal modo que la proporción de la cantidad participante en el circuito, respecto a la cantidad de oxima empleada por hora, importe desde 50 : 1 hasta 150 : 1, pero preferentemente 100:1.

5

La dosificación de adición de oxima y ácido se efectúa separadamente en distintos lugares del circuito de trasposición. De esta manera se alcanza que los componentes de reacción puedan actuar siempre sólo en la dilución máximamente alcanzable entre sí, por lo que se excluye la formación de verdaderas zonas de reacción y el peligro unido a ello del recalentamiento local. La caída de calor, que resulta en la trasposición de la oxima en el correspondiente lactamo y del calor de formación, por ejemplo, del ácido sulfúrico y agua y SO_3 , por lo tanto, en contraposición a las formas de ejecución conocidas y de la trasposición de Beckmann de oximas en calderas agitadoras con o sin circuito de producto, interior o exterior, en el procedimiento según el invento se distribuye a la totalidad del circuito del producto, por lo que se facilita la evacuación de calor y ampliamente la inevitable gran caída de temperatura, que se manifiesta en la utilización de calderas agitadoras.

10

15

20

25

La evacuación del calor de reacción puede efectuarse por ejemplo. por medio de un refrigerador de tubos, que está montado en el circuito entre el mezclador de paso de oxima y, por ejemplo, el mezclador de paso del oleum.

12 ENT 1967

335540

- 7.-

1
5
10
15
20
25

La ejecución de la reacción de trasposición de acuerdo con el procedimiento según el invento, es independiente de la clase de la oxima utilizada. Al utilizar los homólogos más altos de la ciclohexanonoxima en circunstancias se requiere el empleo de disolventes, ya que, por ejemplo, la ciclododecanonoxima con un punto de fusión de 133 - 134°C con el fin de la dosificación de adición líquida tendría que calentarse a una temperatura tan alta, que ya antes de la verdadera trasposición debe esperarse un daño térmico a la oxima.

El procedimiento para la preparación continua de lactamos, por trasposición de Beckmann de cetoxinas cíclicas en presencia de ácido sulfúrico y/o de oleum o de ácido fosfórico, según el presente invento, por lo tanto, se caracteriza porque la oxima y el ácido se agregan al circuito por medio de toberas empleando en cada caso un mezclador de paso, importando la velocidad de salida de las toberas de la oxima y aquella del ácido, por lo menos el doble de la velocidad de la corriente del circuito, y la proporción de volumen de la cantidad de producto conducida por la bomba por hora en el circuito, respecto a la cantidad de oxima introducida por hora, importa de 50 : 1 hasta 150 : 1. Con ventaja se emplea el presente procedimiento en la trasposición de Beckmann de cetoximas cíclicas con 5 - 15 átomos de C.

Los siguientes ejemplos deben explicar más detalladamente el procedimiento para la ejecución de la traspo-



335540

1 sición de Beckmann según el presente invento, pero sin limi-
tar éste de ningún modo. Los ejemplos 1 y 2 representan
dos variantes de ejecución aparativas, mientras que los
ejemplos 3 y 4 representan ejemplos de aplicación.

5 Ejemplo 1 (véase fig. 1)

La oxima se alimenta en forma líquida (líquida o
como solución) desde el recipiente de reserva 1 a través de
la bomba 2 dentro del circuito relleno con mezcla de lac-
tamo ácido sulfúrico, respectivamente de producto de tras-
10 posición. La adición se efectúa directamente en el mezcla-
dor de paso 3 ó inmediatamente delante del mismo. La mez-
cla momentánea homogeneizada llega después de ello, después
de recorrer el refrigerador 4, en que se ajusta la tempera-
tura del producto al valor debido, al recipiente intermedio
15 5. Este recipiente sirve para la regulación del tiempo de
permanencia deseado, y desde aquí se efectúa, por medio del
regulador del nivel 10 y de la bomba 11, la exportación del
producto de trasposición terminal a la neutralización. El
producto del circuito se mezcla en el mezclador 6 con la
20 cantidad requerida de ácido sulfúrico y/o de oleum, que se
toma del tanque 8 por medio de la bomba 9. Para revolver
el producto del circuito sirve la bomba 7 revolvedora.

Ejemplo 2 (véase fig. 2)

25 La oxima desde el tanque 1', por medio de la bom-
ba 2', en el mezclador 3', se introduce en el circuito de
trasposición, el calor de reacción se evacúa en el refrige-
rador 4' y el producto se transporta directamente a través



12

335540

- 9.-

1 del circuito hacia el mezclador 5', donde se efectúa la adición del oleum desde el tanque 7' por la bomba 8'. La agitación de la mezcla de trasposición se efectúa con la bomba 6'. El recipiente intermedio 9', requerido para el ajuste del tiempo de permanencia, es decir para la terminación de la reacción de la trasposición, se encuentra en este caso al exterior del circuito del producto. La disposición ofrece la garantía de que no llegue ninguna oxima residual desde el circuito en corriente a la neutralización y que pueda rebajar la calidad del lactamo producido. La extracción del producto de trasposición terminado se regula de nuevo a través del regulador de nivel 10' y de la bomba 11'.

Ejemplo 3

15 El circuito de trasposición se carga con una mezcla de 18 kg de oleum (2% SO_3), 20 kg de dedecalactamo y 8,5 kg de ciclododecanona (comodisolvente, respectivamente como depresor del punto de fusión). En este producto de circuito, según la disposición de la fig. 2, a través del mezclador 3' (tobera con tres agujeros con 1,8 mm de diámetro) se introducen por hora 43 kg (aproximadamente 40 l) de una mezcla de ciclododecanonoxima/ciclododecanona [70 : 30 partes de peso] así como a través del mezclador 5' (tobera con tres agujeros de 1 mm de diámetro) 27 kg de oleum (2% SO_3) por hora. La proporción de peso de ciclododecanonoxima : oleum, importa 1 : 0,9, la temperatura entre 3' y 4' importa 103°C, después de 4' importa 101°C. La bomba de circulación transporta por hora aproximadamente 4 m³ de produc



335540

- 10.-

1 to en el circuito. El nivel en el recipiente intermedio 9'
se regula de tal modo que el tiempo de permanencia del pro-
ducto importe 60 - 65 minutos. Después de este tiempo ya
no puede demostrarse la presencia de ninguna ciclododecano-
5 noxina en el producto de trasposición. El producto de tras-
posición extraído por regulación, por medio de 10' con ayuda
de la bomba 11', de manera conocida, utilizando solución de
sulfato amónico, conducida en circuito, por lo que se facili
ta la separación del lactamo, se neutraliza con amoniaco
10 acuoso, se lava la mezcla cruda de dodecalactamo/ciclodode-
canona y se destila. Se obtiene después de ello el dodeca-
lactamo con un punto de fusión de 154°C en un rendimiento de
95%, referido a la ciclododecanonoxima empleada.

15 En un ensayo de comparación, empleando iguales can-
tidades de producto, proporciones de peso y tiempo de perma-
nencia, pero que se ejecutó en un equipo de aparatos del ti-
po clásico, es decir sin mezclador de pase para oxima y oleum,
pero con un mecanismo agitador de trasposición, correspon-
diente al estado de la técnica hasta ahora existente (80 l de
20 contenido, agitador de aletas con un máximo de 1.750 revolu-
ciones por minuto, mamparos de agitación y conducciones nor-
males de entrada para oxima y oleum, circuito de producto,
exterior con refrigerador y recipiente de nivel conectado en
paralelo para la terminación de la reacción) importó el ren-
25 dimiento de dodecalactamo, referido a la ciclododecanonoxima
empleada, 88% de la teoría. La preparación del producto de
trasposición ocasionó considerables dificultades a consecuen



335540

1

cia de la elevada participación de productos secundarios. El dodecalactamo obtenido presentó un punto de fusión de solamente 152 - 153°C.

Ejemplo 4

5

La trasposición de ciclohexanonoxima se efectúa de manera análoga al ejemplo 3 en la disposición aparativa correspondiente a la fig. 1, con una adición de oxima de 44 l de ciclohexanonoxima/h (contenide de agua de la oxima 3,6%) y oleum (26% de SO₃) de 32 l/h, con tiempo de permanencia de una hora. El exceso de SO₃ en el producto de trasposición importó 5,7%. Las toberas empleadas para la alimentación de oxima presentaron 6 agujeros de 0,6 mm de diámetro. La bomba de circulación transportó por hora aproximadamente 5 m³. Después de neutralización se obtuvo un aceite de lactamo, libre de oxima, con un contenido de ciclohexanona de 0,04%.

10

15

Después de extracción del producto obtenido con benzol se obtuvo un lactamo con un número triple de permanganato y con la mitad de contenido en bases volátiles comparado con un producto obtenido con un equipo de aparatos del tipo clásico, es decir con ayuda de un mecanismo agitador de trasposición, con elaboración del caprolactamo crudo igual por otra parte.

20

Ejemplo 5

Una mezcla de 16,5 kilos de ácido fosfórico (10% de P₂O₅), 15 kilos de dodecalactamo y 10 kilos de ciclododecanona, como iniciación de arranque se llena en el circui

25

12



335540

- 12.-

1

to de trasposición y se calienta con ayuda del cambiador de calor 4', de acuerdo con la disposición de la fig. 2, a 120°C. Después de alcanzar la temperatura, se efectúa la adición horaria de 29,7 kilos de ácido fosfórico (conteniendo 10% de P₂O₅) y 45 kilos de una mezcla de 27 kilos de ciclo dodecanoxima y 18 kilos de ciclo dodecanona. La proporción de oxima : ácido fosfórico importó 1 : 1,1 partes de peso, la temperatura de reacción entre 3' y 4' fué de 122°C, después de 4' importó 118 -120°C, el tiempo de permanencia del producto importó aproximadamente 60 minutos. Las demás condiciones corresponden a las descritas en el ejemplo 3.

5

10

15

La neutralización del producto de trasposición con amoníaco acuoso se efectuó empleando una solución al 45 - 50% de fosfato amónico hidrogenado, a un pH de 5,5.

20

De la mezcla de dodecalactamo ciclo dodecanona, que se precipita sobre la fase acuosa, después de un repetido lavado de agua previo, de la fusión caliente a 95°C puede obtenerse, por destilación a presión reducida, 98,5% de la cantidad teórica de dodecalactamo, referido a la ciclo dodecanoxima empleada, así como 96,8% de la ciclo dodecanona empleada como disolvente, referida a la cantidad empleada.

25

N O T A . -
 = = = = =



335540

1
La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

5
1. - Procedimiento para la preparación continua de lactamos por trasposición de Beckmann de cetoximas cíclicas en presencia de ácido sulfúrico y/o de oleum o ácido fosfórico, caracterizado porque la oxima y el ácido se agregan al circuito por medio de toberas, empleando en cada caso un mezclador de paso, importando la velocidad de salida de las toberas de la oxima y aquella del ácido, por lo menos el doble de la velocidad de la corriente del circuito, y la proporción del volumen de la cantidad de producto, conducida por hora en el circuito por la bomba, respecto a la cantidad de oxima introducida por hora, importa de 50 : 1 hasta 150 : 1.

10
15
2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trasponen cetoximas cíclicas con 5 - 15 átomos de carbono.

20
3. - Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las aberturas de las toberas presentan diámetros de 0,5 a 2 mm.

25
4. - Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la velocidad de salida desde



12

335540

1

las toberas importa de 3 a 15 metros por segundo.

5

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción de la cantidad de productos conducidos en el circuito respecto a la cantidad de oxima introducida, importa 100 : 1.

6.- Procedimiento para la preparación continua de lactamos.

10

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con las figuras que a la misma se acompañan, cuya memoria consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

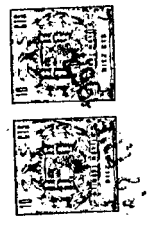
15

Madrid, a 12 ENE. 1967

CARLOS ROEB

20

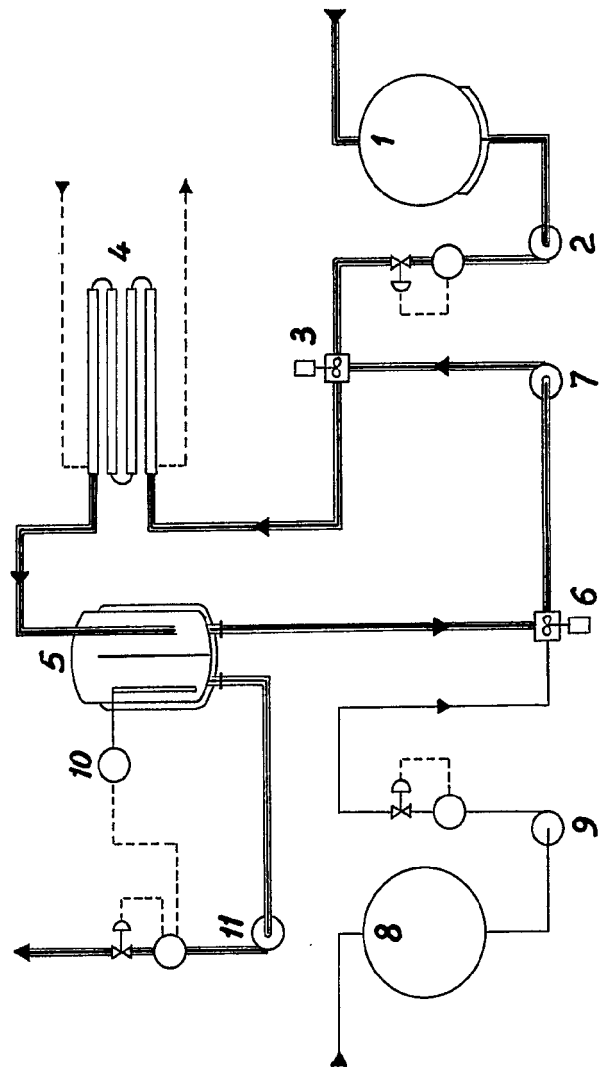
25



335540

Fig. 1

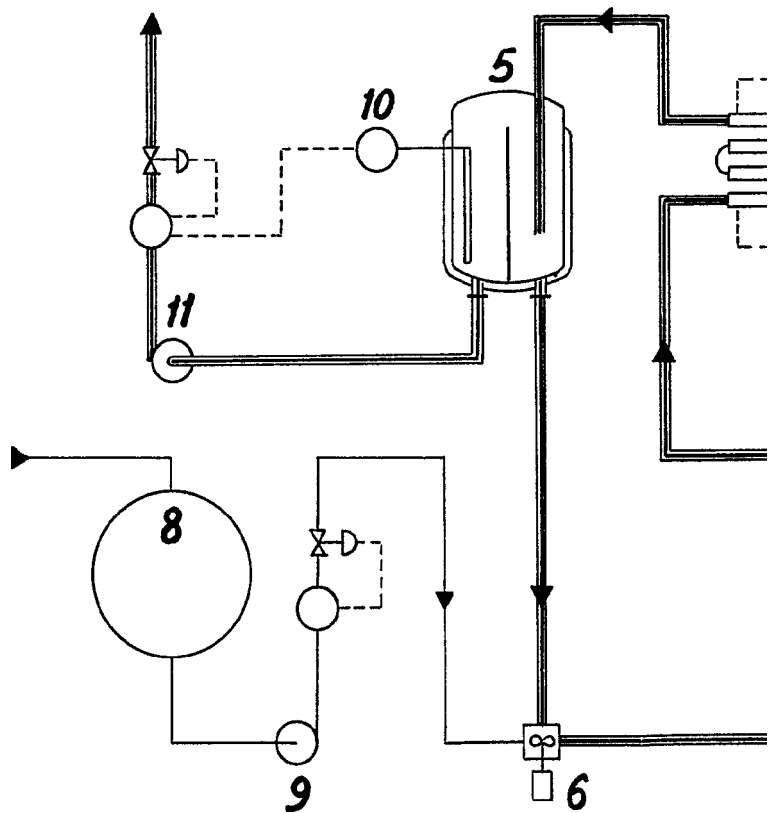
335540



LOS FORNOS
Alfaro

335540

Fig. 1.



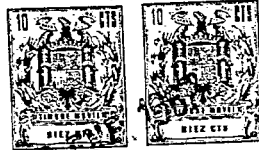
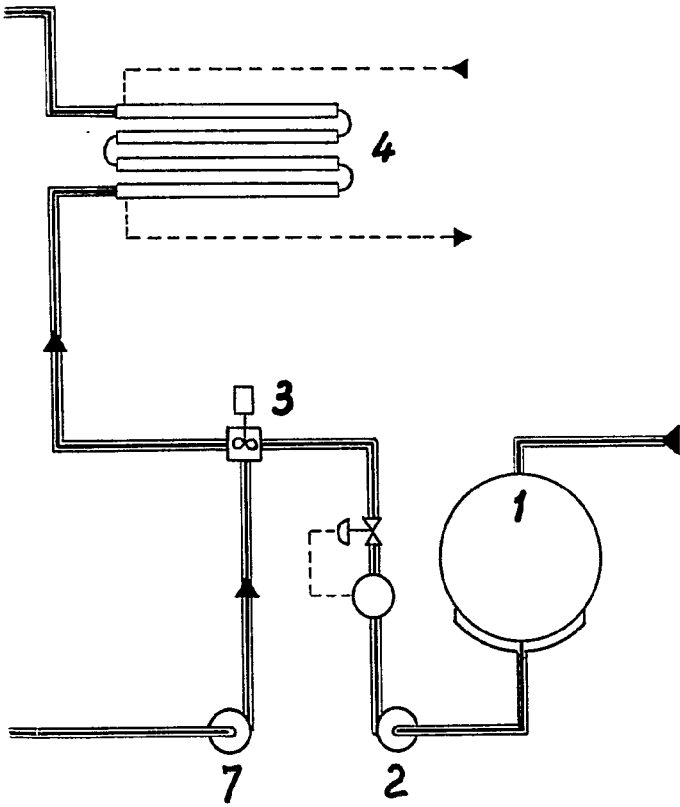


Fig. 1.

335540



Carlos Roera
CARLOS ROERA

335540

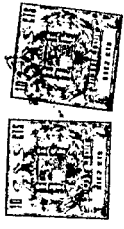


Fig. 2.

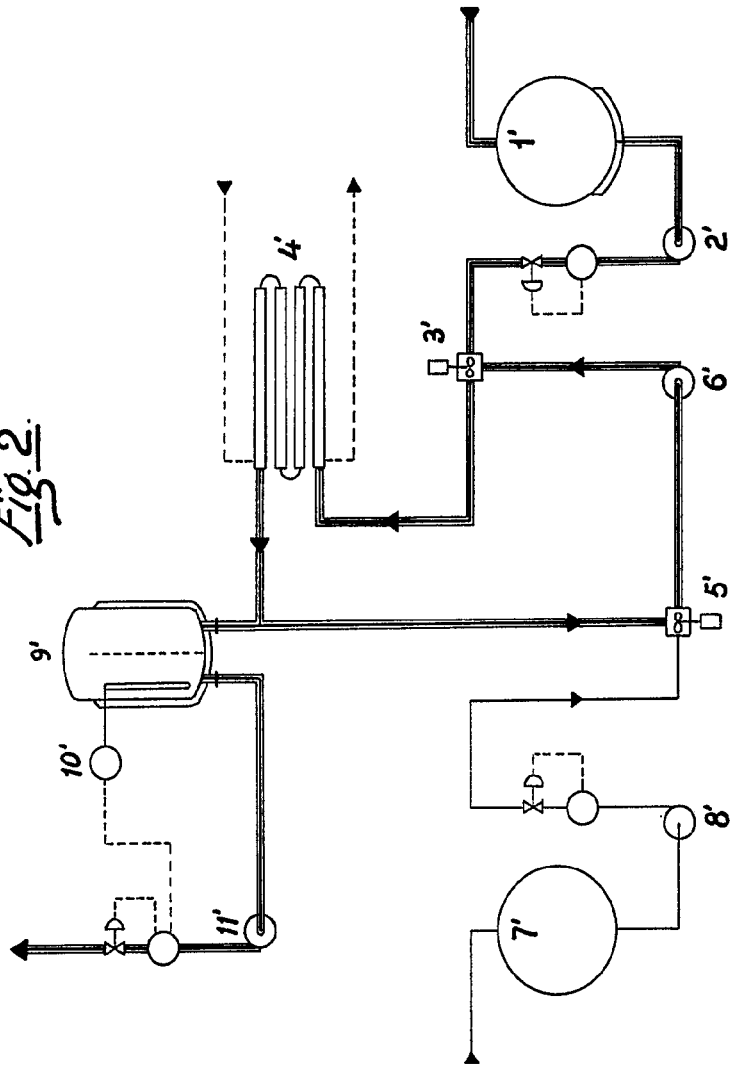
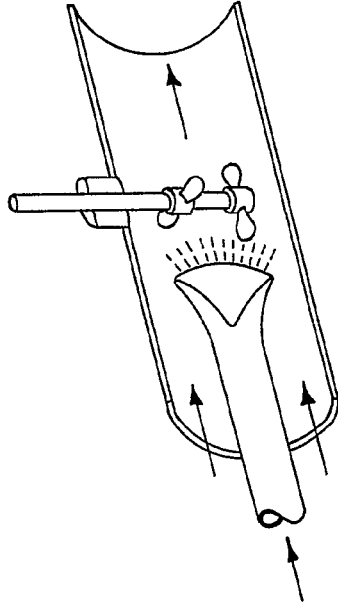


Fig. 3.



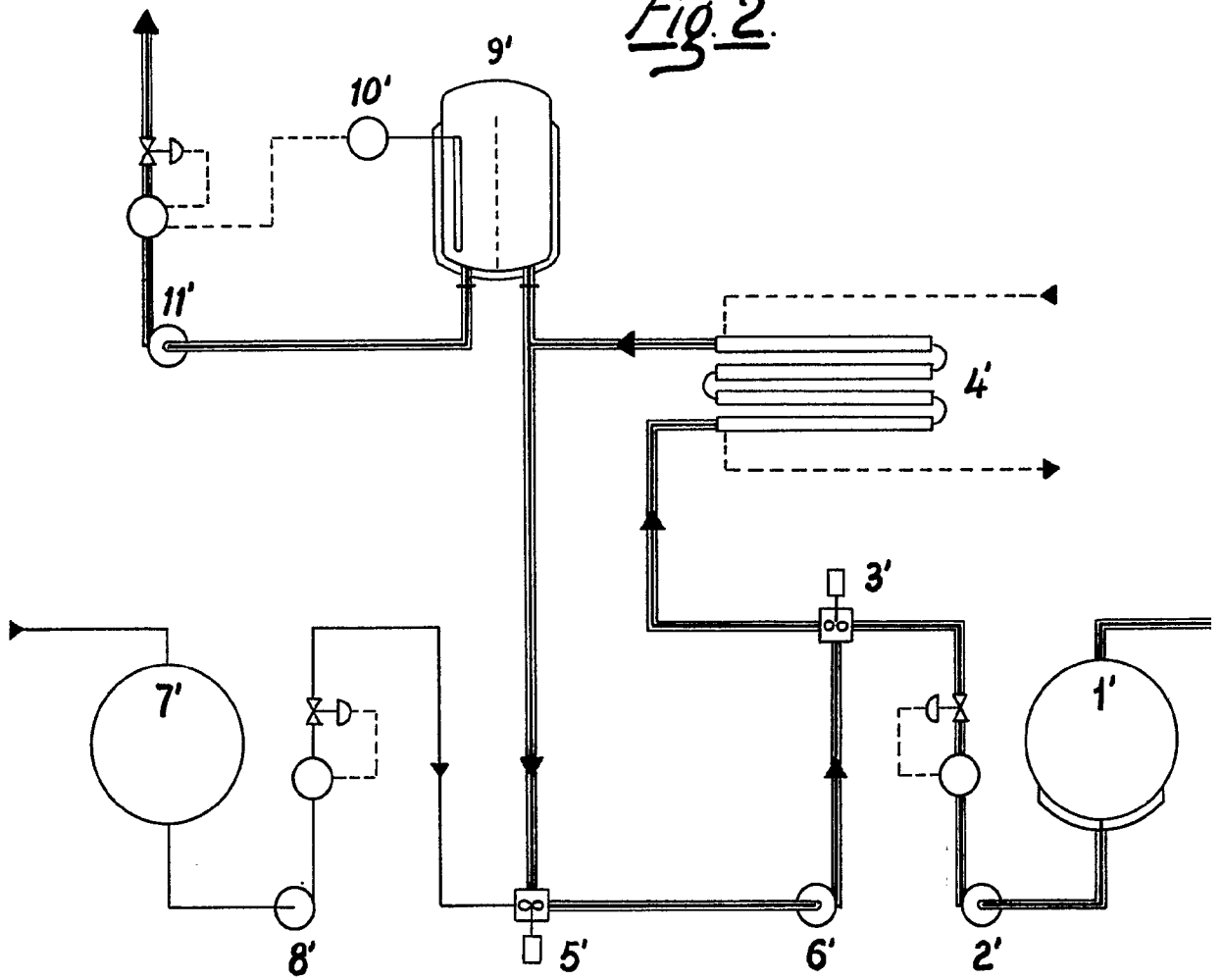
177

CARLOS RUBEI

Ally

3 3 5 5 4 0

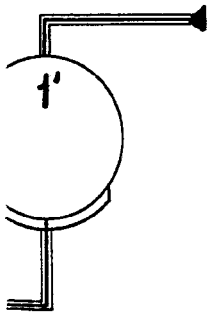
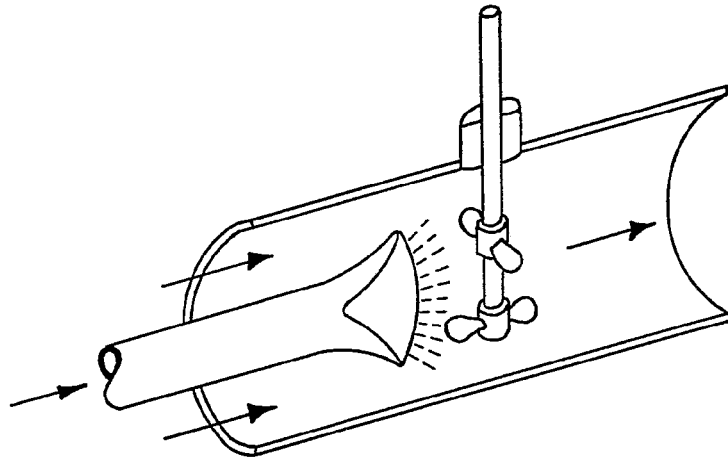
Fig. 2.



335540



Fig. 3.



ENCARGADO DE LA PATENTE

CARLOS ROZZ