

373410

P.-43.311
2126 S/HB

Memoria descriptiva



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C-07
SUBCLASE	C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad / de nacionalidad holandesa

con domicilio en van der Maesenstreet 2, Heerlen, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA PRODUCCION DE UNA
OXINA" (Clase internacional C07c)

43311



La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una oxima, por reacción de una cetona con una sal de hidroxilamina, y particularmente se refiere a un procedimiento continuo perfeccionado, usando una zona de formación de sal de hidroxilamina y una zona de formación de oxima, con corrientes de reacción líquidas fluyendo entre ellas.

Las sales de hidroxilamina se usan para preparar oximas a partir de cetonas, en particular para preparar ciclohexanona oxima a partir de ciclohexanona. En uno de tales procedimientos continuos conocidos se hace circular continuamente un ácido y medio de reacción acuoso tamponizado, que contiene ácido o una sal de ácido como tampón, por ejemplo ácido fosfórico o bisulfato, y sales tampón derivadas de tales ácidos, entre una zona de formación de hidroxilamina, en la que los iones nitratos son reducidos catalíticamente a hidroxilamina, con H₂ molecular, y una zona de formación de oxima. Los iones nitrato son introducidos en dicho medio de reacción acuoso en un punto antes de que entre en la zona de formación de sal de hidroxilamina, estando los iones nitrato en forma de, por ejemplo, ácido nítrico de 60 % en peso de concentración.

La hidroxilamina así producida en dicha zona se combina con ácido tampón libre presente, formando la correspondiente sal de hidroxilamina, y la solución resultante se introduce en la zona de formación de oxima, donde la sal de hidroxilamina reacciona con una cetona, formando la correspondiente oxima, y ácido libre.

Trás haber sido eliminada del medio acuoso de

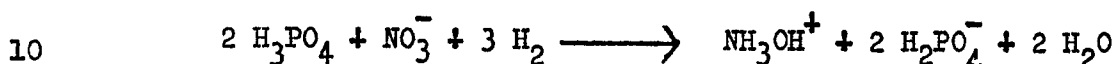
373410



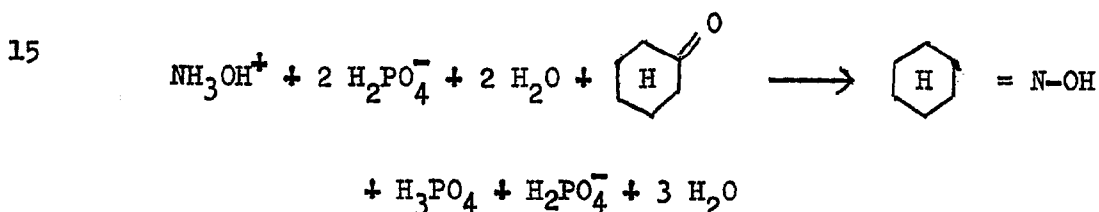
reacción de oxima así formada, aquél es devuelto a dicha zona de formación de sal de hidroxilamina.

Las reacciones químicas que tienen lugar en las sucesivas etapas del procedimiento se representan, a título de ejemplo, por las ecuaciones 1 a 3.

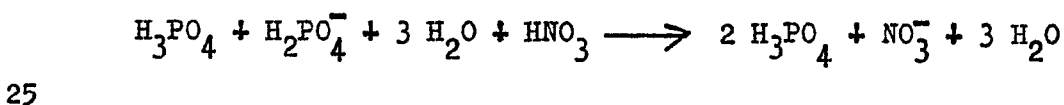
1.- Formación de sal de hidroxilamina



2.- Formación de oxima



20 3.- Reposición de los iones nitrato consumidos, tras eliminar la oxima formada



Después de la introducción de ácido nítrico se eliminan tanto el agua formada en la reacción como el agua introducida en el ácido nítrico suministrado, tras lo cual la solución resultante es adecuada para ser intro

373410



ducida en la zona de formación de sal de hidroxilamina.

5 La introducción de ácido nítrico tiene la des-
ventaja de que, junto con el ácido nítrico, se introduce
en el medio de reacción en circulación agua que ha de ser
eliminada por evaporación. También existe la posibilidad
de que se puedan introducir en el medio de reacción en --
circulación, procedentes de impurezas del ácido nítrico, --
iones de metales pesados que pueden envenenar el caro ca-
talizador, por ejemplo paladio, usado en la reducción ca-
talítica de iones nitrato con hidrógeno.

10 Estas desventajas se evitan, según la inven- --
ción, introduciendo los iones nitrato en el medio de reac-
ción en circulación, no suministrando ácido nítrico al --
mismo, sino haciendo que se genere ácido nítrico en dicho
medio, por absorción de gases nitrosos en él.

15 La invención se puede efectuar por integración
de una instalación de producción de ácido nítrico, en la
que el NO obtenido por combustión de amoniacó es oxidado
con aire a NO₂, que es absorbido por el medio de reacción
20 en circulación antes mencionado, lo que tiene como resul-
tado la formación de HNO₃. Tal procedimiento integrado --
tiene otras ventajas, como sigue:

25 a) Dado que se produce una solución diluída de
ácido nítrico, en vez de una solución de la mayor concen-
tración posible, y dado que la cantidad de líquido de ab-
sorción disponible por mol de NO₂ a absorber es muchas ve-
ces mayor que la cantidad de que se dispone usualmente en
la producción de ácido nítrico, se puede conseguir una --
30 absorción prácticamente completa a una temperatura sustan-

373410



cialmente mayor que la que se aplica usualmente en los --
procedimientos normales de producción de ácido nítrico, --
lo que tiene como resultado ahorros en la inversión de ca
pital.

5 En el procedimiento de la invención se puede --
prescindir del refrigerante usado normalmente para los ga
ses calientes, y de la columna de oxidación, que están --
ambos interpuestos entre el recipiente de combustión de -
NH₃ y las columnas de absorción.

10 b) Se puede obtener una mejora en el balance -
térmico, ya que el agua de reacción producida en la forma
ción de la sal de hidroxilamina y en la redistribución -
a oxima ya no necesita ser eliminada del líquido en circu
lación en una operación especial de evaporación, sino --
15 que puede ser evaporada automáticamente durante la forma
ción de ácido nítrico a partir de NO. En una absorción -
a presión atmosférica, se pueden elegir unas temperaturas
de absorción, por ejemplo entre 70 y 80° C, tales que el
20 gas de desecho liberado de gases nitrosos, en el que se -
incluye el agua de procedimiento evaporada, no está, o es
tá justamente, saturado de vapor de agua.

 El calor sensible del gas a absorber, el calor
de oxidación desprendido en la oxidación del NO a NO₂, --
25 y el calor desprendido en la formación de ácido nítrico -
a partir de NO₂ y agua, son generalmente más que suficien
tes para evaporar el agua formada en el procedimiento. -
Si se presenta la posibilidad de que de esta forma se pue
da eliminar demasiada agua del líquido en circulación, es
30 to se puede remediar simplemente reduciendo la temperatu-

373410



ra de absorción, o suministrando agua al líquido en circulación enriquecido en ácido nítrico, que sale de la columna de absorción.

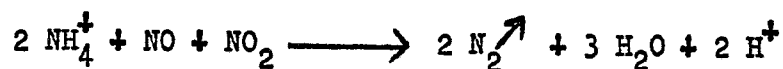
5

c) La absorción de gases nitrosos en el medio de reacción en circulación se puede usar en la descomposición de iones NH_4^+ que se pueden formar, además de iones hidroxilamina, por reducción continuada de los iones nitrato, en cantidades correspondientes a de 5 a 20 % de los iones nitrato disponibles, dependiendo de las condiciones de reacción.

10

La descomposición de los iones NH_4^+ transcurre según la ecuación:

15



20

La velocidad de descomposición depende de la temperatura. En un medio fuertemente ácido, la descomposición transcurre algo rápidamente a una temperatura de solo 40° C, mientras que a 20° C apenas tiene lugar descomposición alguna. Si las sales tampón en el medio de reacción en circulación están en forma distinta de sales amónicas, por ejemplo en forma de sales alcalinas, todos los iones NH_4^+ presentes en el líquido en circulación se originarán de iones nitrato reducidos. Si se ha de mantener constante la composición del medio de reacción para la síntesis de sal de hidroxilamina, se necesita descomponer estos iones NH_4^+ .

30

373410



5 Esto se puede hacer poniendo en contacto todo -
el líquido en circulación con una contracorriente de ga--
ses nitrosos, en una zona de absorción en la que los ga--
ses nitrosos sean absorbidos a temperatura relativamente
alta, por ejemplo a una temperatura media de 75° C. Sin
embargo, si el medio de reacción a mantener en circulación
contiene sales tampón en forma de sales de NH_4^+ , de mane-
ra que el número de iones NH_4^+ a descomponer sea solo una
fracción del número total, se puede poner en contacto una
10 porción de la corriente del líquido en circulación con --
gases nitrosos, en una zona de absorción a alta temperatu
ra, siendo absorbido el resto de los gases nitrosos en --
circulación en una segunda zona de absorción, a relativa-
mente baja temperatura.

15 En la zona de absorción a alta temperatura pre-
domina la descomposición de NH_4^+ , mientras que en la - -
otra zona de absorción tiene lugar principalmente la for-
mación de ácido nítrico. En esta última zona, debido a -
que la absorción tiene lugar a una temperatura relativa--
20 mente baja, es imposible que se evapore toda el agua for-
mada en la síntesis de la sal de hidroxilamina y en la oxi-
mación, durante el contacto del líquido en circulación --
con los gases nitrosos, de manera que normalmente se nece-
sitan medidas adicionales para la evaporación del resto -
25 no evaporado.

A continuación se describen e ilustran unas rea-
lizaciones de la invención, en las figuras 1 a 3 de los -
dibujos adjuntos, que son representaciones esquemáticas -
de procedimientos según la invención, y donde la figura -
30 1 se refiere a un procedimiento en el que la absorción --

373410



se efectúa a presión atmosférica y temperatura elevada, -
poniéndose en contacto toda la corriente de líquido en --
circulación con vapores nitrosos, en relación en contracorriente.

5 La figura 2 se refiere a un procedimiento con --
absorción atmosférica parcial, y además absorción a pre--
sión para el resto, aún no absorbido, de los vapores ni--
trosos. En comparación con el procedimiento ilustrado en
10 la figura 1 esto produce un ahorro de inversión en colum--
nas de absorción, ya que éstas se pueden hacer considera--
blemente más pequeñas para la absorción a presión, pero,--
por otra parte, hay costes de inversión adicionales para
un refrigerante y un compresor, que han de ser usados pa--
ra condensar vapor de agua de los gases a comprimir, y pa--
15 ra comprimir estos gases; y

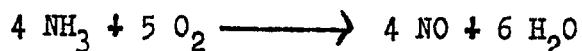
La figura 3 ilustra un procedimiento en el --
que tanto el líquido de reacción en circulación como la --
corriente gaseosa que contiene gases nitrosos son dividi--
dos, y en el que la absorción se efectúa en dos sistemas
20 de absorción separados, trabajando uno de los sistemas --
a una temperatura relativamente alta, del orden de 70 a --
80° C, que favorece la descomposición de los iones NH_4^+ ,
y trabajando el otro sistema de absorción a baja tempera--
tura, preferiblemente menor de 25° C, que favorece la for--
25 mación de ácido nítrico.

Haciendo referencia a la figura 1, un conducto
1 suministra una corriente de NH_3 , y un conducto 2 sumi--
nistra aire, a un recipiente de combustión, 3, en el que
el NH_3 es quemado sobre tela de platino, 4, a presión at--
30 mosférica y a temperatura de aproximadamente 850 a 950° C,

373410



según la ecuación:



5

Los gases de combustión desprenden calor a los tubos de enfriamiento, 5, en los que el agua se convierte en vapor de agua que luego es llevado, a una temperatura de, por ejemplo, 150 a 200° C, por el conducto 6, es mezclado con aire secundario suministrado por el conducto 7, para la oxidación de NO a NO₂, y es introducido en el sistema de absorción 8, que está provisto de plato de tamiz 9. La figura 1 muestra el sistema de absorción como una columna de absorción, pero, en la práctica, consistirá generalmente en varias columnas conectadas en serie, provistas de platos o cuerpos de relleno.

El líquido de absorción constituye un medio de reacción tamponizado con ácido, que es circulado por el conducto 10 a la zona A, donde tiene lugar la síntesis de la sal de hidroxilamina, y luego por el conducto 12 a la zona de oximación B, y desde allí, por el conducto 13, al sistema de absorción 8 y de nuevo por el conducto 10.

Como resultado de la absorción de gases nitrosos y de la descomposición de iones NH₄⁺, una solución enriquecida en iones nitrato e iones hidrógeno, pero agotada en iones NH₄⁺, fluye por el conducto 10 y a la zona A, para la síntesis de la sal de hidroxilamina. En esta zona, los iones nitrato son reducidos catalíticamente mediante H₂ suministrado por el conducto 15, para formar hi

373410



droxilamina y amoniaco que reacciona con ácido tampón libre, formando las correspondientes sales de hidroxilamina y amónica.

5 En la zona de oximación, B, las sales de hidroxilamina resultantes son puestas en contacto con una cetona o un aldehído suministrados por el conducto 16, a convertir en la oxima correspondiente, en el cual procedimiento se desprende ácido, retirándose la oxima resultante por el conducto 17.

10 En el sistema de absorción 8, los iones NH_4^+ -- formados en la zona A por unidad de tiempo son descompuestos, y los iones nitrato consumidos en la zona A son reemplazados por absorción de gases nitrosos. Una corriente gaseosa prácticamente liberada de gases nitrosos, y consistente principalmente en N_2 y H_2O , sale del sistema de absorción por el conducto 14.

20 La realización según la figura 2 difiere de la según la figura 1 porque la combustión del amoniaco y la absorción en el sistema de absorción 8 tienen lugar a presión atmosférica. La corriente gaseosa no absorbida que aún contiene NO y O_2 es enviada por un conducto 144 y a un condensador 145, en el que el enfriamiento hace que -- condense una porción grande del vapor de agua presente. -- El condensado, que comprende una solución muy diluída de 25 ácido nítrico, en concentración de aproximadamente 0,5 % en peso, es retirado del sistema por el conducto 146. La corriente gaseosa, de la que se ha agotado el vapor de -- agua, se somete a presión, por ejemplo de 3 a 7 atm, en el compresor 147, y luego se envía a un segundo sistema -- de absorción 88, donde se somete de nuevo a absorción, en 30

373410



5 contracorriente con medio de reacción en circulación, suministrado por el conducto 133 y llevado hasta la presión requerida mediante la bomba 134. El líquido de absorción es descargado por el fondo del sistema 88, por un conducto 13 provisto de una válvula de expansión, tras lo cual el líquido es introducido en la parte superior del sistema 8 de absorción.

10 Por el conducto 14 se descarga del sistema una corriente gaseosa prácticamente exenta de gases nitrosos.

15 Las realizaciones de las figuras 1 y 2 son particularmente adecuadas para la absorción de gases nitrosos en un medio líquido de reacción que contenga sales tampón en forma distinta de sales amónicas, por ejemplo presentes como sales alcalinas. Todos los iones NH_4^+ presentes, es decir, los iones NH_4^+ formados en la reducción de iones nitrato en la zona A, son descompuestos.

20 La realización según la figura 3 se refiere a la absorción de gases nitrosos en un medio de reacción que contiene las sales tampón en forma de sales amónicas, de manera que por unidad de tiempo, por ejemplo, solo se ha de descomponer de 2 a 10 % de la cantidad total de iones NH_4^+ presentes.

25 En la figura 3, la corriente que viene de la zona de oximación B, por el conducto 13, es dividida en las corrientes 13a y 13b, en proporción a la cantidad de NH_4^+ a descomponer y la cantidad de NH_4^+ a retener.

30 Si la corriente 13a contiene la cantidad de NH_4^+ a descomponer, el sistema de absorción 88, al que se suministra la corriente 13a como absorbente, es mantenido

373410



a una temperatura tal que, en la absorción de gases nitrosos, se descompongan principalmente los iones NH_4^+ .

5 En el sistema de absorción 8, la absorción de gases nitrosos tiene lugar en un absorbente formado por la corriente 13b, a una temperatura tan baja que apenas hay descomposición de iones NH_4^+ .

10 Los líquidos enriquecidos en ácido nítrico, que han de ser descargados de las colas de los sistemas de absorción 8 y 88, son suministrados a un conducto colector 10, por los conductos 10b y 10a, y luego son suministrados a la zona A, para la síntesis de sal de hidroxilamina.

15 Se presenta el siguiente ejemplo de la invención, que es según la realización ilustrada en la figura 1.

Un líquido de absorción tiene la composición molar:

NH_4NO_3	1
NaNO_3	119
NaH_2PO_4	80
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	8
H_3PO_4	112
H_2O	3460

25 El líquido ácido de absorción que fluye desde la zona de oximación B es puesto en contacto, en el sistema de absorción 8, con una corriente gaseosa en contracorriente, que contiene NO , de la composición molar siguiente:

30

373410



	NO	88
	N ₂	758
	O ₂	88
5	H ₂ O	155

La temperatura de los vapores nitrosos de entrada es 150° C, la temperatura del gas de desecho retirado por el conducto 14 es 78° C. La temperatura del líquido de salida que ha quedado enriquecido en ácido nítrico es 73° C, y la composición molar del líquido ácido es:

	NH ₄ NO ₃	1
	NaNO ₃	199
15	NaH ₂ PO ₄	-
	NH ₄ H ₂ PO ₄	-
	H ₃ PO ₄	200
	H ₂ O	3000

20

25

30

373410



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 12 de Noviembre de 1968, bajo el N^o 6816074 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -
=====

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

10

1.- Un procedimiento continuo para la producción de una oxima, en el cual un medio de reacción acuoso es recirculado entre una zona de formación de sal de hidroxilamina, en la cual son catalíticamente reducidos iones nitrato con hidrógeno molecular, y una zona de formación de oxima en la cual es hecha reaccionar sal de hidroxilamina con una cetona, que comprende la operación de abastecer de iones nitrato al citado medio de reacción acuoso, por absorción de gases nitrosos en el mismo, para formar ácido nítrico.

15

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual dichos gases nitrosos son producidos por la combustión amoníaco para formar NO, que es oxidado a NO₂.

25

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la absorción es efectuada bajo tales condiciones de temperatura que los iones NH₄ presentes en di

18-12-69



cho medio ácido acuoso, son descompuestos para formar ni-
trógeno.

5 4.- Un procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 3, para la producción de ciclohexano
naoxima, en el cual dicha cetona es ciclohexanona.

5.- Un procedimiento continuo para la producción
de una oxima.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y
con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 24 DIC. 1969

F.A.

15

Alberico Elizaburo
Por Poder
Alberico

20

25

30
18-12-69 LJM.

- 15 -

373410

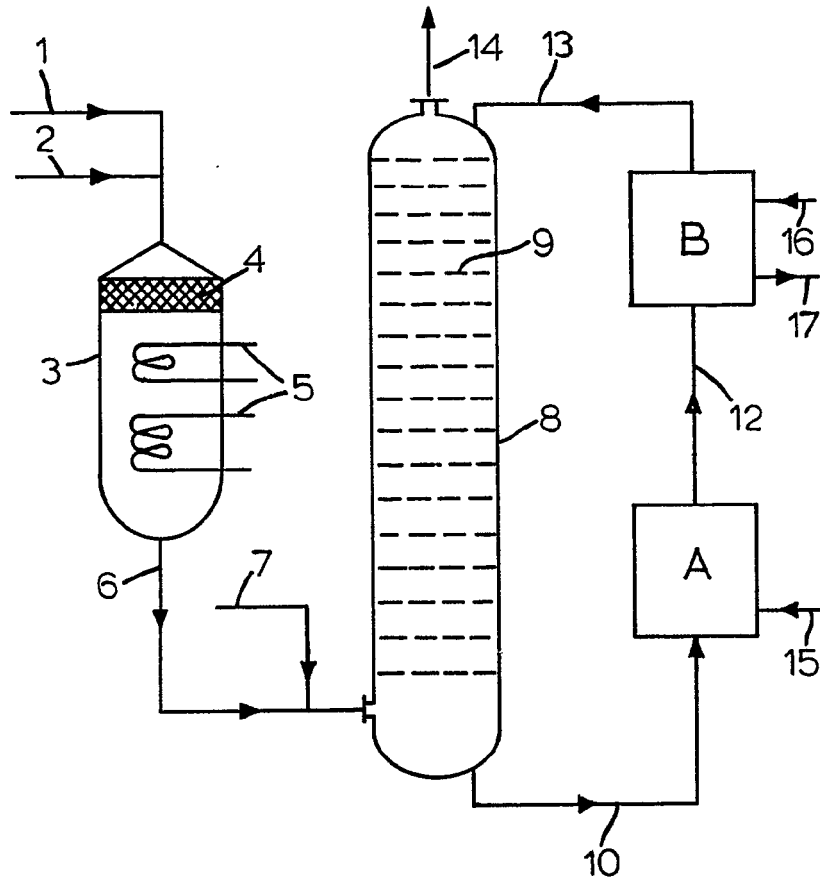


FIG. 1

W. van der Sluis
For Power

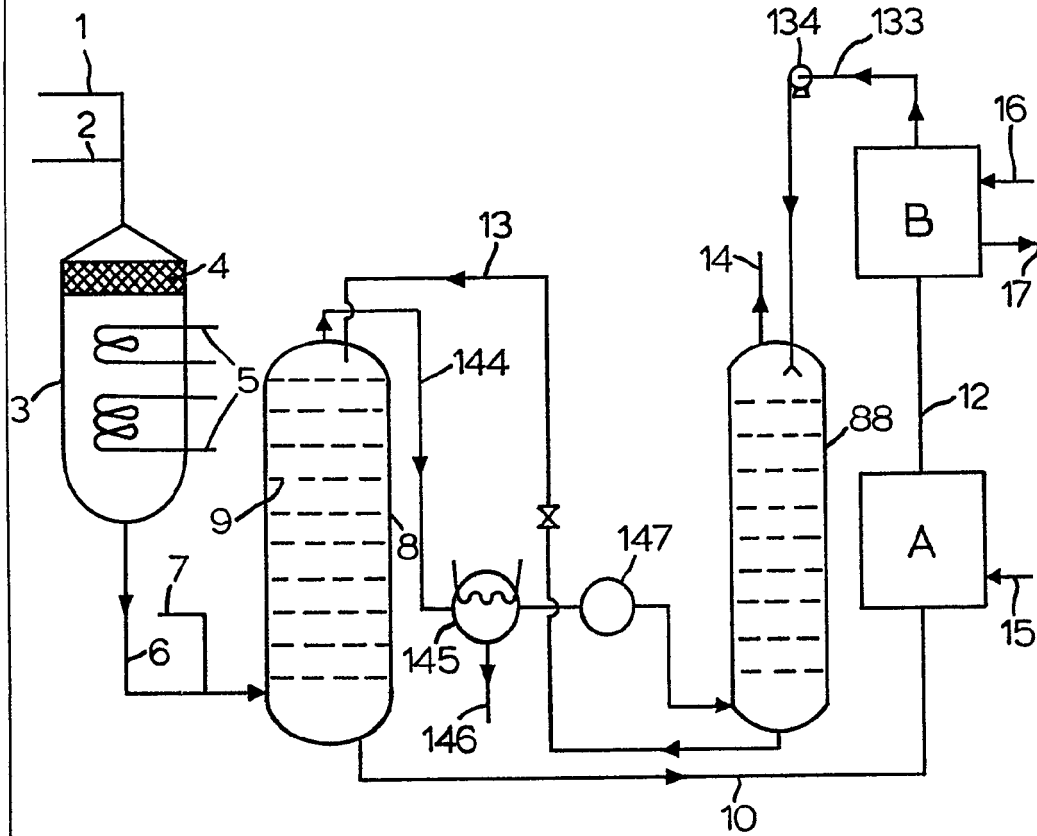


FIG. 2

Handwritten signature or name, possibly 'J. de Groot'.

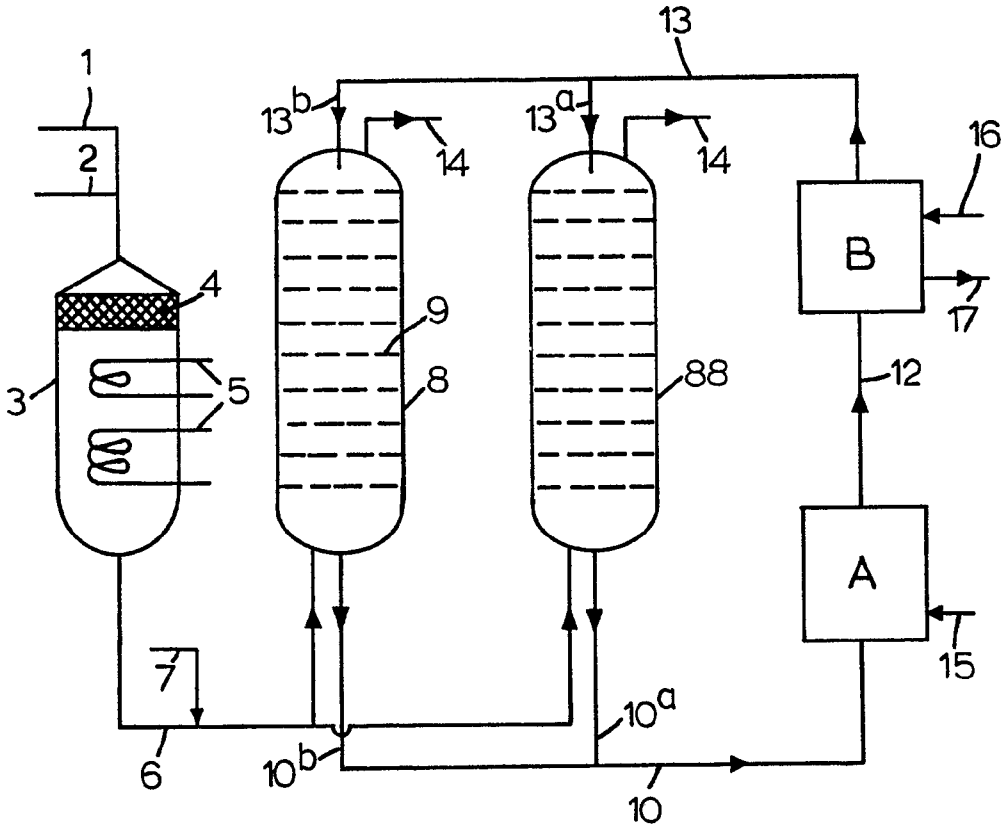


FIG.3

Stam Carbon N.V.
Dordrecht