

386192

P.-46.524  
2236 S/EB

386192

21 ENE



**Memoria descriptiva**

REGION TECNICA
REGISTRACION, S. C.
CLASE <u>CO7</u>
SUBCLASE <u>e</u>

para solicitar **PATENTE DE INVENCIÓN** por 20 años

a nombre de **STALICARBON N.V.**

entidad / ~~de~~ **de nacionalidad** holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO DE RECIRCULACION PARA LA PRODUCCION DE OXIDA DE CICLOHEXANONA", (Clase Internacional CO7c)

**POOR  
QUALITY**

21 ENE



Esta invención se refiere a un procedimiento mejorado de recirculación para la preparación y tratamiento de una disolución de sal de hidroxilamonio en una síntesis de oxima de ciclohexanona, y a un aparato para  
5 llevar a cabo el procedimiento.

Las sales de hidroxilamonio se usan en la preparación de oximas a partir de cetonas, y en particular en la preparación de oxima de ciclohexanona a partir de ciclohexanona.

10 En un procedimiento de recirculación conocido, un medio de reacción acuoso ácido tamponado, que contiene ácidos o sales ácidas tamponadores, por ejemplo ácido fosfórico o un bisulfato y sales tamponadoras derivadas de estos ácidos, es recirculada continuamente a tra  
15 vés de una zona de síntesis de sal de hidroxilamonio, en la que iones de nitrato son reducidos catalíticamente con  $H_2$  molecular a hidroxilamina, y a través de una zona de formación de oxima. La reposición de los iones de nitrato consumidos, usualmente ácido nítrico de aproximadamente  
20 60% en peso, se añade al medio de reacción acuoso de recirculación antes de que entre en la zona de síntesis de sal de hidroxilamonio.

La hidroxilamina formada reacciona con ácido tamponador libre para formar la correspondiente sal de  
25 hidroxilamonio, y la disolución resultante que contiene sal de hidroxilamonio se hace pasar a la zona de formación de la oxima, en la que la sal de hidroxilamonio - reacciona con una cetona para formar la correspondiente oxima, con liberación de ácido.

30 Una vez que el medio acuoso de reacción ha

23-0-73

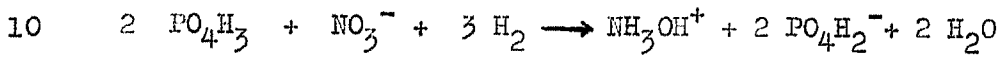
21 ENE 1973



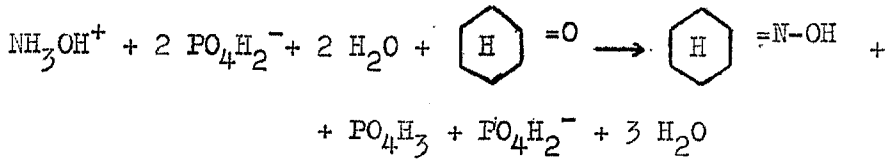
sido desprovisto de la oxima, se recicla a la zona de síntesis de sal de hidroxilamonio.

Si la preparación de la hidroxilamina está basada en una disolución que contiene ácido fosfórico y nitrato, las reacciones químicas que tienen lugar durante las operaciones sucesivas pueden representarse por medio de las ecuaciones siguientes:

1. Formación de la sal de hidroxilamonio:

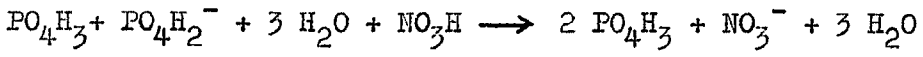


2. Formación de oxima de ciclohexanona:



15

3. Reposición de los iones de nitrato consumidos después de la separación de la oxima formada:



20

Después de haber sido añadido el NO<sub>3</sub>H, la disolución resultante después de la extracción del agua formada en la reacción, y que también ha sido introducida con el ácido nítrico de reposición, tiene teóricamente la misma composición que la disolución inicial usada para la formación de la sal de hidroxilamonio.

25

El catalizador usado en la reducción de los iones de nitrato es un catalizador de paladio, generalmente de 5 a 20% en peso de paladio sobre un material de soporte, por ejemplo carbono o alúmina. La actividad de este catalizador es perjudicada si el catalizador se pone

30

386192

21 LINA



en contacto con sustancias orgánicas, por ejemplo la cetona que ha de convertirse en oxima, o la propia oxima resultante.

La influencia de la oxima de ciclohexanona en la actividad del catalizador de paladio se muestra en los experimentos siguientes, usando en los mismos un catalizador, que consta de 5% en peso de paladio sobre carbón activo, usado anteriormente para la preparación de hidroxilamina por reducción de iones de nitrato en un medio de ácido fosfórico. Sobre dicho catalizador se hizo pasar el mismo líquido que contiene iones de nitrato y ácido fosfórico, y que también contiene 0'1 ó 0'03, ó 0'01% en peso de oxima de ciclohexanona.

La disminución de actividad del catalizador de paladio, expresada en gramos de hidroxilamina por gramo de paladio por hora, se muestra en el gráfico de la Fig. 1 de los dibujos anejos, en el que la actividad del catalizador, a 1 atmósfera y 25°C, se representa en ordenadas, y la cantidad de líquido de reacción, en kg., hecha pasar sobre 1 kg. de catalizador, se representa en abscisas.

Cuando el líquido de reacción está contaminado con 0'1% en peso de oxima, la actividad disminuyó a 1/3 de su valor original una vez hechos pasar 500 kg. sobre el catalizador. Un líquido contaminado con 0'03% en peso de oxima redujo la actividad al 67% del valor original después de haber pasado 1400 kg. sobre el catalizador. Cuando el líquido contenía 0'01% en peso de oxima, la actividad estaba casi inalterada después de haber pasado sobre el catalizador 1500 kg. de líquido de reac-

386192

21 EN



ción.

Para evitar que el catalizador se envenene, el medio de reacción recirculado, antes de entrar en la zona de síntesis de hidroxilamina, ha de ser desprovisto casi completamente de cetona y oxima, siendo reducido el contenido total de cetona y oxima preferiblemente a un valor de no más de 0'02% en peso.

Para conseguir este efecto en la práctica, el líquido de reacción acuoso descargado de la zona de síntesis de oxima de ciclohexanona es desprovisto sustancialmente de cualquier compuesto orgánico por medio de un procedimiento de rectificación. No obstante, en condiciones prácticas pueden quedar en dicho líquido residuos de cetona y oxima, que perjudican mucho la actividad del catalizador en el medio acuoso de reacción.

Se ha comprobado ahora que los residuos de cetona y/o oxima pueden hacerse sustancialmente inocuos si, preferiblemente después de la reposición de ácido nítrico, el líquido de recirculación que ha de ser devuelto a la zona de síntesis de hidroxilamina se calienta a una temperatura tal que los compuestos que perjudican a la actividad del catalizador se descomponen u oxidan formando compuestos que no afectan a la actividad del catalizador.

La velocidad a la que el contenido de los compuestos orgánicos perjudiciales es reducido a un nivel deseable, o sea menos de 0'02% en peso, depende no sólo de la temperatura, sino también de la composición del líquido de recirculación.

Así, si el líquido de recirculación no contiene

**386192**

27 ENE



ne ácido nítrico libre y consta de una disolución de ácido fosfórico y nitrato de amonio, es necesaria una temperatura de 90°C o más para que la descomposición y oxidación requerida tenga lugar en un período de tiempo razonable. Si hay presente ácido nítrico libre puede usarse una temperatura de entre 50° y 90°C, según la concentración de ácido nítrico libre.

La presencia de sulfato de amonio en el líquido de recirculación retrasa las reacciones en cierto grado, de modo que en estas circunstancias, y con la posible presencia de ácido nítrico libre, se prefiere una temperatura de aproximadamente 90°C. Para evitar la ebullición, se usa preferiblemente una temperatura de tratamiento inferior a 106°C.

Los experimentos siguientes, en los que se utilizaron diferentes composiciones de líquido de recirculación, dan una indicación de las condiciones que pueden emplearse en el procedimiento de la invención para efectuar la descomposición de la oxima de ciclohexanona, en función de temperatura y tiempo.

En los experimentos, el líquido de recirculación contenía 0'05% peso de oxima de ciclohexanona, que es suficiente en los procedimientos hasta ahora utilizados para perjudicar la actividad del catalizador.

Una descomposición de la oxima hasta menos de 0'02% en peso corresponde a una descomposición de al menos 60%.

Experimento 1

Un líquido de alimentación para la síntesis

1967



21 ENE 1971

de hidroxilamina que constaba de

- 200 moles de  $PO_4H_3$
- 275 moles de  $KO_3Mn_4$ , y
- 3000 moles de  $H_2O$

5 se mantuvo en un recipiente de almacenamiento a  $75^{\circ}C$ , tomándose muestras a intervalos regulares para determinar la descomposición de la oxima de ciclohexanona.

La descomposición, en función del tiempo, transcurrió como sigue:

10

<u>Tiempo(horas)</u>	<u>Descomposición, %</u>
0	0
0'5	32'5
1'0	41'6
2'0	50'0
4'0	66'7
6'0	70'0

15

Experimento 2

20 El mismo líquido de alimentación de síntesis de hidroxilamina usado en el Experimento 1 se mantuvo a una temperatura de  $90^{\circ}C$ .

La descomposición en función del tiempo transcurrió ahora como sigue:

25

<u>Tiempo(horas)</u>	<u>Descomposición, %</u>
0	0
0'25	30'6
0'5	38'8
1	47'0
2	55'1
3	63'2

30

386192

POOR QUALITY



21 ENE 1971

Experimento 3

Un líquido de alimentación para la síntesis de hidroxilamina, que constaba de:

- 100 moles de  $PO_4H_3$ ,
- 80 moles de  $NO_3H$ ,
- 36 moles de  $NO_3NH_4$  y
- 1000 moles de  $H_2O$

fué mantenido a una temperatura de 50°C.

La descomposición de la oxima de ciclohexano-  
na en función del tiempo tuvo lugar como sigue:

	<u>Tiempo(horas)</u>	<u>Descomposición, %</u>
	0	0
	0'5	23
	1	60
15	2	96
	3	99

Experimento 4

El mismo líquido de alimentación de síntesis de hidroxilamina usado en el Experimento 3 se mantuvo a una temperatura de 90°C.

La descomposición en función del tiempo transcurrió como sigue:

	<u>Tiempo(horas)</u>	<u>Descomposición, %</u>
25	0	0
	0'25	96
	0'50	más del 99

Experimento 5

Un líquido de alimentación para la síntesis

386192



21 ENE

de hidroxilamina, que constaba de

125 moles de  $PO_4H_3$ ,

50 moles de  $NO_3H$ ,

76 moles de  $NO_3H_4$ ,

40 molas de  $SO_4(NH_4)_2$ , y

5 1500 moles de  $H_2O$

se mantuvo a 50°C.

La descomposición en función del tiempo transcurrió como sigue:

	<u>Tiempo(horas)</u>	<u>Descomposición, %</u>
10	0	0
	0'5	12
	1	18
	2	32
	3	46
15	4	58

Experimento 6

El mismo líquido de alimentación usado en el Experimento 5 fué mantenido a 90°C.

20 La descomposición en función del tiempo transcurrió como sigue:

	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Descomposición, %</u>
25	0	0
	0'25	83
	0'5	85
	1	87
	2	89

En realizaciones prácticas de la invención, 30 el líquido de reacción que ha de recircularse puede hacer



21 ENE 1971

se pasar a través de uno o más recipientes equipados con serpentines de calentamiento, recipientes que están colocados antes del reactor de síntesis de hidroxilamina, preferiblemente entre el punto en que se añaden los iones -  
5 de nitrato y el reactor de síntesis de hidroxilamina.

La capacidad total de dichos recipientes ha de ser tal que el líquido que ha de ser recirculado, al ser hecho pasar a través de ellos, pueda mantenerse durante un período de tiempo suficiente a la temperatura requerida para efectuar las conversiones deseadas. Para este  
10 objeto, el recipiente puede estar provisto, por ejemplo, de salidas a varios niveles, de modo que el tiempo de permanencia pueda variarse seleccionando el nivel de descarga.

En general, son suficientes tiempos de permanencia de desde 3 a 6 horas para lograr el deseado descenso del contenido de oxima, mientras que bajo condiciones muy favorables para la descomposición y oxidación -  
(por ej. alta temperatura, disolución que contiene ácido  
20 nítrico libre, ausencia de sulfato), es suficiente un tiempo de permanencia de una hora, e incluso menor.

Se describe e ilustra una realización del procedimiento de la invención en la Fig. 2 de los dibujos anexos, que es una representación esquemática de un aparato  
25 utilizado para ello; A y B representan, respectivamente, la zona de síntesis de hidroxilamina y la zona de síntesis de oxima. Se introduce hidrógeno en la zona A rellena con un catalizador de paladio, a través de la conducción 1, y el hidrógeno que no ha reaccionado se descarga, con  
30 otros gases residuales, a través de la conducción 2.

386192

21 ENE 1971



A través de la conducción 12, la zona A recibe además el medio de reacción que ha de ser recirculado, medio que después de haber sido enriquecido en hidroxilamina se hace pasar a la zona B de síntesis de oxima a través de la conducción 3.

A la zona B se suministran, a través de la conducción 4, la cetona y cetona más disolvente orgánico (por ej. tolueno) que han de ser convertidos, mientras que la oxima producida y la oxima disuelta en el disolvente se extraen del sistema a través de la conducción 5.

Un líquido de recirculación, que ahora tiene un contenido reducido de hidroxilamina y contiene residuos de cetona y oxima, se hace pasar a la columna de rectificación C a través de la conducción 6. En esta columna la oxima es hidrolizada a cetona; la cetona así formada y la cetona ya presente se hacen pasar al condensador D en la fase de vapor, juntamente con vapor de agua.

Un azeótropo condensado de agua-cetona para el recipiente E de separación. Del recipiente E de separación se hace volver cetona a la zona de síntesis de oxima B a través de la conducción 8, mientras que el agua vuelve parcialmente a través de la conducción 9 a la parte superior de la columna C, siendo descargado el resto. El condensador D es enfriado con agua de enfriamiento - que circula a través de tubos 14 de enfriamiento, mientras que la columna C de rectificación recibe calor de unos serpentines 13 de calentamiento. El líquido de recirculación se hace volver a la zona A de síntesis de hidroxilamina a través de la conducción 10, recipiente F y

386192

21 ENE



conducción 12.

El ácido de reposición se suministra en forma de ácido nítrico a través de la conducción 11. El tratamiento térmico según la invención tiene lugar en el recipiente #, siendo suministrado el calor requerido a través de un serpentín 15 de calentamiento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 6 de Diciembre de 1.969, bajo el número 69.18366, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

- 1.- Un procedimiento de recirculación para la producción de oxima de ciclohexanona caracterizado porque un medio de reacción acuoso tamponado con una reacción ácida que contiene iones nitrato y ácido fosfórico y/o bisulfato, es recirculado entre una zona de síntesis de hidrosilamina y una zona de síntesis de oxima de ciclohexanona, y en la zona de síntesis de hidroxilamina los iones nitra-

Handwritten signature and scribbles.

17-1-71

386192

POOR QUALITY

22A



to son reducidos catalíticamente con hidrógeno molecular en la presencia de un catalizador de paladio; porque el líquido de recirculación, antes de penetrar en dicha zona de síntesis de hidroxilamina es calentado a una temperatura tal que la proporción total de contaminantes de ciclohexanona y oxima de ciclohexanona es reducida en dicho líquido de recirculación.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el líquido de recirculación es calentado de manera que la proporción total de contaminantes de ciclohexanona y oxima de ciclohexanona es reducida hasta por debajo de 0,02% en peso.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho líquido de recirculación después de la adición de ácido nítrico de reposición comprende de modo efectivo ácido fosfórico, nitrato de amonio y agua, y es calentado a una temperatura de al menos 90°C.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque dicho líquido de recirculación después de la adición de ácido nítrico de reposición comprende de modo efectivo ácido fosfórico, nitrato de amonio, agua, y sulfatos solubles o insolubles, y es calentado a una temperatura de al menos 50°C.

5.- Un procedimiento de recirculación para la producción de oxima de ciclohexanona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

19-4-71

386192

22 ABR



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

22 ABR 1971

Madrid,

P.A.

Alberto G. *[Signature]*  
Por Fodny *[Signature]*

*[Handwritten scribble]*  
18-4-71  
7

386 192

386 192

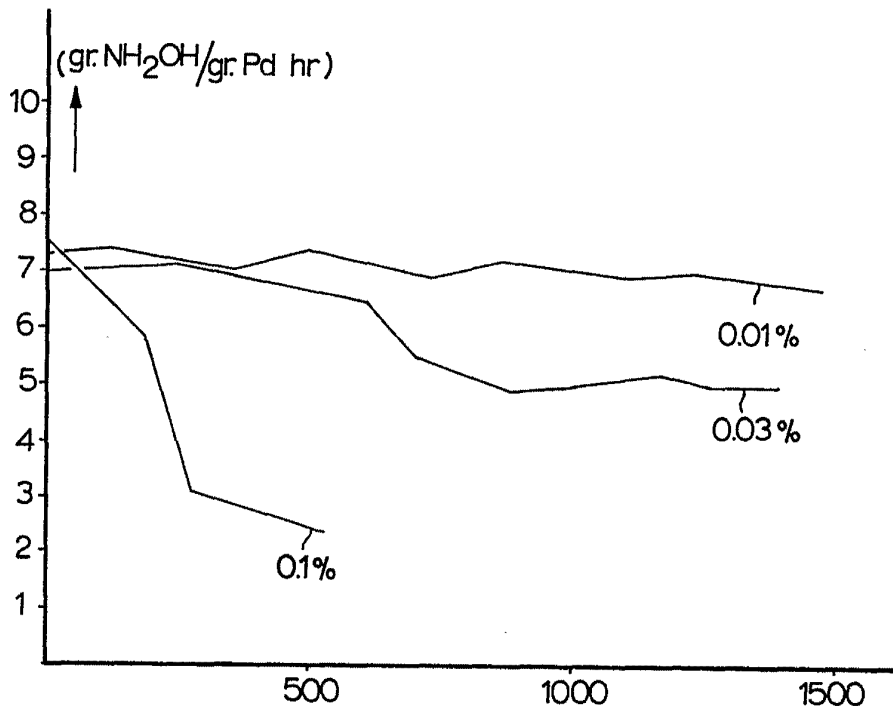


FIG.1

*Handwritten signature or initials.*

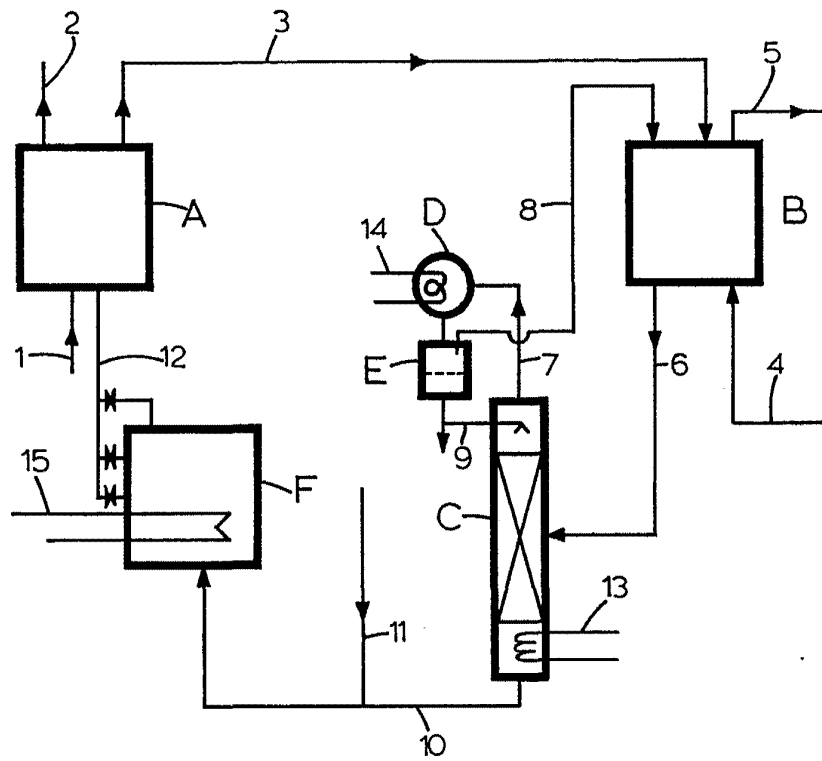


FIG.2