

400282

PATENTE DE INVENCION

Dossier 1175.

29



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE C07 _____
SUBCLASE B _____

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA LA OXIMACION DE
CICLOALCANOS.-

Solicitante SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE, entidad
francesa, residente en Tour Aquitaine, 92 COURBEVOIE,
Francia.-

Los procedimientos fotoquímicos conocidos de oximación de los cicloalcanos consisten en esponer una mezcla que comprende: cicloalcano líquido o en solución y el agente nitrosante, en presencia de un exceso de ácido clorhídrico y eventualmente de un ácido orgá-

5.

400282

- 2 -

29 FEB 1952



- nico carboxílico, o, de un ácido mineral, a la acción de una energía fotónica emitida por una o por varias lámparas de mercurio de alta presión excitadas o no u otra fuente de activación. Las lámparas están generalmente sumergidas en el medio reaccional y se ha comprobado que cualquiera que sean: las proporciones de la mezcla reaccional, las longitudes de onda utilizadas, los revestimientos transparentes y hidrófugos aplicados sobre las paredes que transmiten la energía luminosa en contacto con el medio reaccional, los medios diversos de extracción del producto de reacción, la reacción está considerablemente frenada, tras una duración de funcionamiento variable, por formación de depósitos alquitranosos sobre las carcassas de los emisores. Estos depósitos alquitranosos resultan de la presencia simultánea del emisor, del agente nitrosante y del cicloalcano en el reactor.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otro inconveniente de los procedimientos descritos se refiere a la necesidad de evacuar el exceso de calorías desarrolladas en el medio reaccional, estando comprendida la temperatura óptima de reacción entre 10° y 30°C.
- 20.

- La presente invención tiene por objeto un procedimiento de oximación en continuo de los cicloalcenos, que permite remediar los diversos inconvenientes mencionados anteriormente que consiste en efectuar la
- 25.

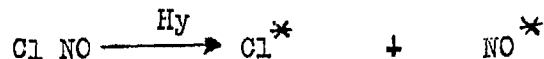


- oximación por medio de un agente de nitrosación gaseoso introducido en una zona de irradiación en ausencia de cicloalcano, las partículas de agente nitrosante disociadas y activadas en la zona irradiada son inmediatamente transferidas a una zona de reacción adyacente que contiene el cicloalcano en fase líquida, de donde la oxima o el clorhidrato de oxima formado es extraído.
- 5.

- La zona irradiada está separada de la zona de reacción adyacente por un tabique agujereado, perforado, permeable a los gases y al agente nitrosante en mezcla con un gas vector que es introducido bajo una presión tal que asegure la transferencia inmediata de las partículas activadas a la zona de oximación al mismo tiempo que evita el paso de cualquier traza de cicloalcano en la zona de irradiación.
- 10.
- 15.

La invención permite por tanto proceder en continuo en dos etapas simultáneas.

- 1º Una etapa estrictamente fotoquímica para la disociación del agente nitrosante en partículas activadas:
- 20.

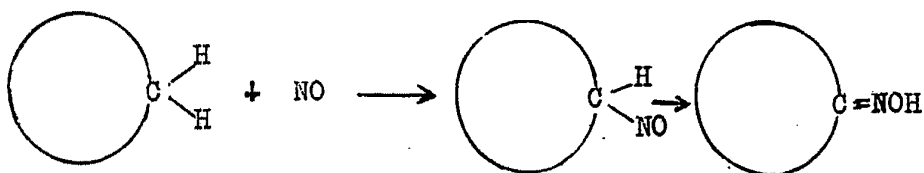


- 2º Una etapa química de oximación que comprende la formación de un compuesto nitroso y su isomerización en oxima.
- 25.

400282



- 4 -



5. En este procedimiento la pared del emisor que transmite la energía luminosa no está jamás en contacto, a la vez con el cicloalcano y con el agente nitrosante, la combinación de estos 3 elementos no puede efectuarse y por tanto no hay formación de depósitos alquitranosos. Así ningún depósito resultante de una fotodegradación de los reactivos y productos de reacción puede formarse ni frenar la reacción.

10. Resulta que es inútil añadir al medio reaccional cualquier fase, tal como una fase sulfúrica, capaz de extraer en continuo los depósitos de oxima o de sales de oxima que se forman sobre las paredes de los emisores en los procedimientos conocidos.

15. La refrigeración del medio reaccional es inútil por una parte porque la escisión de la molécula de agente nitrosante no es termosensible y por otra parte la circulación de la corriente gaseosa en la zona de reacción química tiene un doble efecto. Por una parte refrigera el medio reaccional y por otra parte, agita continuamente este medio de manera radial arrastrando la oxima formada lejos de la pared de separación
- 20.
- 25.

400282

- 5 -



permeable a los gases. De esta forma, esta última no presenta jamás ninguna incrustación.

5. La zona de irradiación comprende por tanto una fase gaseosa que sirve de filtro a las longitudes de onda perjudiciales que podrían, a través del tabique permeable, llegar a la zona de oximación.

10. Finalmente es conocido que el rendimiento cuantitativo de la fotólisis de un agente nitrosante gaseoso tal como el cloruro de nitrosilo es muy superior en fase gaseosa. En efecto es de 2 en fase gaseosa y de 0,75 en solución en tetracloruro de carbono, por ejemplo: "Symposium on photochemistry - 1957 - Heidt - Livingston - Rabinowitch - New-York. London Wiley & Sons- The Photolysis of Nitrosyl Chloride".
15. Esta fotólisis en fase gaseosa permite por tanto liberar muchos más radicales activos que en los procedimientos tradicionales.

20. El agente nitrosante se elige generalmente del grupo de los halogenuros de nitrosilo pero es posible utilizar una mezcla de cloro y de óxido de nitrógeno. Se introduce en la zona de irradiación bajo una presión suficiente para asegurar la transferencia inmediata de las partículas activadas cuya duración de vida es para el cloro de 6×10^{-3} seg. bajo 0,1 mm de mercurio- (Sidgwick "The Chemical elements" p. 1140 -
- 25.

400282



- 6 -

- 1955). La duración de vida de estas partículas activadas no es por tanto un obstáculo al procedimiento porque radicales de una duración de vida media de 8×10^{-3} seg. pueden transportarse sin desactivación, sobre una distancia de 30 cm a la velocidad de 1.000 a 1.400 cm/seg.
5. - "Paneth et al. Ber. 1929 - 62 -1335). Para obtener la presión necesaria en la zona de irradiación al mismo tiempo que se respeta una concentración en NOCl predeterminada, el agente nitrosante puede ser transportado por un gas vector inerte, o, útil como el ácido clorhídrico en las condiciones de la reacción.
- 10.

La zona de irradiación y de disociación fotoquímica del agente nitrosante puede estar realizada de diversas maneras.

15. En un reactor de material resistente a la corrosión y opaco de cloruro de polivinilo por ejemplo, tal como el representado en la figura 1, las zonas de irradiación y de disociación del agente nitrosante pueden estar constituidas por conductos provistos de un extremo capilar o de sección obstruida por ejemplo por una rejilla transparente de vidrio Pyrex, cuarzo o resinas fluoradas, 2, entre las cuales se intercalan los emisores de radiación luminosos 3. Se introducen respectivamente en 4 y 6 el cicloalcano líquido o en solución, y, el ácido clorhídrico, un agitador 5 asegura la homogeneidad
- 20.
- 25.

400282

- 7 -



de la mezcla reaccional. El agente nitrosante, 8, transportado o no por un vector que puede ser el nitrógeno, el argón, el ácido clorhídrico anhidro o el tetracloruro de carbono, se introduce después de disociado en

5. partículas activadas en el conducto 2, estas últimas son transferidas rápidamente al reactor químico 1.

Otro modo de realización consiste en introducir directamente los emisores 3 en los conductos 2, llevando el agente nitrosante y su vector 8.

10. Un tercer modo de realización representado en la figura 2 consiste en un reactor de doble carcasa. La carcasa exterior 10, puede ser transparente totalmente o parcialmente. La carcasa interna, 11, que limita la zona interior 12, de reacción química está constituida
15. por un material opaco que resiste a la corrosión química, que presenta perforaciones 14. Los emisores 3, están situados en el exterior de la carcasa 10, delante de las partes transparentes, o situados entre las dos carcasas.

20. Se introduce en 13, en el intervalo entre las dos carcasas el agente nitrosante ClNO y el agente vector donde bajo el efecto de la irradiación se produce la disociación y/o la activación en partículas activadas Cl^* y NO^* que transportadas por el vector se difunden a través de las perforaciones 14 en el reactor químico propia-
- 25.

400282

- 8 -



mente dicho que es alimentado con cicloalcano en 4 y con ácido clorhídrico en 6.

En cuarto modo de realización utilizado de preferencia y representado en la figura 3 consiste en

5. equipar cada lámpara emisora 3 con un forro perforado 15 y en introducir en el espacio 16, comprendido entre el emisor y el forro perforado, el agente nitrosante 8, gaseoso, diluido o no, en un gas vector con una presión suficiente para impedir cualquier infiltración del medio reaccional contenido en el reactor 17. Se introduce en el reactor en 4 el cicloalcano líquido o disuelto y en 6 el ácido clorhídrico. En este dispositivo la disociación del cloruro de nitrosilo bajo la irradiación se efectúa en el espacio comprendido entre el emisor y el difusor o forro perforado y, la reacción química de oximación se efectúa, tras difusión de las partículas activadas en el espacio comprendido entre el forro y la pared del reactor, en el reactor propiamente dicho.

- 10.
- 15.
20. El tiempo de residencia de las partículas activadas en la zona irradiada está determinado por la distancia comprendida entre la pared del emisor y el forro, la presión y la transparencia del forro.

- El porcentaje de transparencia es decir
25. el porcentaje de superficie perforada con relación a



la superficie total del forro y el diámetro medio de las perforaciones puede también variar entre amplias proporciones y alcanzar 50 %.

5. Si se designa por T el porcentaje de transparencia de la superficie perforada se puede admitir que T % de la luz emitida es transmitida al medio reaccional y utilizable en el reactor. Para utilizar esta energía transmitida en el medio reaccional se puede introducir en el reactor una proporción de agente nitrosante capaz de utilizar esta energía luminosa de forma que conduzca a un proceso complementario por inyección simultánea de agente nitrosante en la zona anular entre el emisor y el forro y en el reactor lo que permite una utilización óptima de los fotones emitidos por la
10. fuente.
- 15.

- Este aumento de rendimiento puede explicarse también por el hecho de que las moléculas de ClNO que se escapan en el reactor antes de disociación y las moléculas de Cl_2 nacidas de la recombinación de los átomos de cloro activos, pueden, merced a la energía luminosa transmitida en el reactor, ser disociados de nuevo y reaccionar con el cicloalcano.
- 20.

- Además, se ha comprobado que la productividad de algunas reacciones fotoquímicas era mejor cuando la fuente emisora de radiación funcionaba en periodos alter-
- 25.

400282

- 10 -



nados de iluminación y de extinción en una zona adyacente a la rejilla. La pared perforada del forro permite reproducir, sobre el trayecto de las partículas activadas, estas alternancias.

5. Finalmente la distribución espectral en la zona de oximación no es necesariamente la misma que en el espacio delimitado por el forro porque las longitudes de onda más cortas son preferentemente absorbidas en esta zona antes de penetrar en la zona de oximación, la cual de este hecho recibe las longitudes de ondas más largas y por tanto menos perjudiciales a la oxima. Esta absorción en el interior de la zona de irradiación es tanto más importante cuanto más elevada es la concentración en agente nitrosante y mayor es la distancia entre el emisor y el forro.
- 10.
- 15.

Los ejemplos siguientes dados a título indicativo pero no limitativo ilustran la invención.

EJEMPLO 1 - Descripción del aparato

20. El difusor que comprende el forro perforado, está representado en la figura 3, que comprende una vista con arranque de material al nivel del difusor. El forro cilíndrico 16, que tiene un diámetro de 47 mm y una altura de 110 mm, está constituido por un material resistente a la corrosión tal como el acero inoxidable, el níquel, el titanio, o cualquier otra aleación conveniente. También
- 25.

400282

- 11 -



5. puede ser de alúmina fritada o de refractario o estar compuesto de un soporte metálico revestido de una resina fluorada o incluso estar puede constituido por una resina fluorada transparente ópticamente. El número de perforaciones puede variar de una rejilla a la otra de 100 a 10.000 orificios/cm² y el grado de perforación de la superficie total del forro puede variar de 5 a 50 %.

10. Uno de los materiales elegidos de preferencia está constituido por rejillas electroconformadas de níquel o de aleación. Estas rejillas presentan la ventaja con relación a los revestimientos hidrofobos, tales como resinas fluoradas y siliconas, de reflejar todos los fotones mientras que los restantes materiales les absorben.-

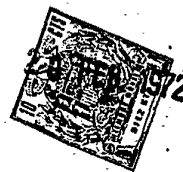
15. La sección recta de las perforaciones practicadas puede presentar cualquier forma geométrica. El forro 15 está mantenido en la base de un frasco de politetrafluoretileno, 18, mecanizado cuya fijación alrededor del emisor 3 está asegurada por un sistema de arandelas, de juntas y de bridas 19 a su vez de resina fluorada mecanizada.

20. En el frasco 18 un tubo 20 y una unión adecuada 21 permiten introducir en el espacio anular entre la carcasa del emisor y el forro perforado el cloruro

25.

400282

- 12 -



de nitrosilo solo o mezclado con un gas vector.

El emisor es una lámpara de mercurio de alta presión de 450 W de 11 mm de diámetro, 110 mm de longitud, el diámetro exterior de la carcasa es de 40 mm.

5. El difusor está colocado en un reactor 17 que tiene 450 mm de altura, y un diámetro de 110 mm. En el reactor vacío se comienza por poner bajo presión el espacio entre el emisor y el forro enviando un gas vector para evitar toda infiltración ulterior de la mezcla reaccional. Cuando se alcanza una presión suficiente se introduce por 20 el cloruro de nitrosilo, 8 y por 4 la mezcla reaccional con un caudal tal que el nivel no sobrepase la parte superior del difusor y se enciende el emisor.
- 10.
15. Por 16 se introduce ácido clorhídrico. Por 22 se extrae el clorhidrato de oxima formado.

EJEMPLO II

En el aparato descrito en el ejemplo I equipado con un forro que tiene una transparencia del 23 %, se introduce en continuo ciclohexano.

20.

Se hace pasar en la zona anular entre la carcasa del emisor y el forro -16 litros de ClNO por hora en un gas vector tal como el ácido clorhídrico anhidro mezclado con nitrógeno cuyo caudal es de 11,5 l por hora.

25.



El ciclohexano líquido se introduce en el reactor en 4 con un caudal de alimentación de 150 g/hora. Se satura con ClH seco por 6.

5. La temperatura de la mezcla reaccional se mantiene a 15°.

Se obtiene un rendimiento de 100 g de oxima por hora y la reacción puede marchar en continuo sin ninguna incrustación del emisor.

EJEMPLO III

10. Se procede como en el ejemplo II con un forro que tiene una transparencia del 23 %, pero se introducen simultáneamente en 6 en el reactor ClNO con un caudal de 10 l/h para utilizar la energía luminosa que penetra en el reactor por el 23 % de transparencia.

15. Se obtiene entonces un rendimiento en oxima de 139 g/hora.

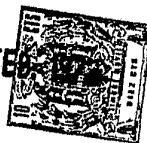
EJEMPLO IV

20. En un dispositivo semejante al utilizado en los ejemplos precedentes se introduce en 4, en el reactor, una solución al 20 % de ciclododecano en tetracloruro de carbono. El caudal es de 300 g/h de ciclododecano por hora. Se procede como en el ejemplo II con el mismo caudal y la misma presión en ClNO + ClH. Se obtienen 200 g de oxima/hora.

25.

400282

29 FEB 1972



- 14 -

EJEMPLO V

5. Se procede como en el ejemplo IV pero con ciclododecano fundido que se introduce a una cadencia de 300 g/hora y la temperatura de reacción se mantiene entre 65° y 70°. Simultáneamente se inyecta ClNO en el reactor químico como en el ejemplo III y se obtienen 250 g de oxima por hora.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 1º de Marzo de 1.971, bajo el número 71 06963; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO Y REACTOR PARA LA OXIMACION DE CICLOALCANOS; caracterizándose por lo siguiente:

20.

25. 1.- Procedimiento de oximación de cicloalcanos, por medio de un agente de nitrosación gaseoso, caracterizado porque comprende introducir el agente nitrosante ga-

400282

- 15 -



- seoso en una zona de irradiación en ausencia de cicloalcano, transferir inmediatamente los radicales activados así formados a la zona de reacción adyacente que contiene el cicloalcano, formar la oxima en la citada zona de reacción y extraer la oxima así formada.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la transferencia de los radicales activados de la zona de irradiación hacia la zona de reacción se opera manteniendo una sobrepresión en la zona de irradiación por medio de un gas vector soporte del agente nitrosante gaseoso.
10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la zona de reacción contiene el cicloalcano en fase líquida.
15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se regula el caudal gaseoso de la mezcla del agente nitrosante y del gas vector de forma de impedir el paso del cicloalcano a la zona de irradiación.
20. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la zona de reacción está separada de la zona de irradiación por un tabique, de un material opaco agujereado, perforado o permeable a los gases.
25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1,

**POOR
QUALITY**

400282

- 16 -



caracterizado porque la reacción de los radicales activados, por irradiación con el cicloalcano, se opera al abrigo de la luz.

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 2 y 4, caracterizado porque el gas vector del cloruro de nitrosilo puede ser el ácido clorhídrico o un gas inerte como el nitrógeno.

10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la transparencia geométrica del tabique permeable al gas puede variar de 5 a 50 %.

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque las radiaciones que penetran en la zona de reacción a través del tabique permeable a los gases son utilizados en un proceso complementario que comprende una inyección simultánea del ClNO en la zona de reacción.

20. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el tabique está constituido por un material que resiste a la corrosión opaca elegido del grupo del níquel, titanio, tantalio, aleaciones, cerámicas, materiales compuestos que comprenden metales y aleaciones revestidas de resinas fluoradas y siliconas y rejillas electroconformadas.

25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la fotooxidación de ci-



cicloalcanos que comprenden de 6 a 12 átomos de carbono inclusive.

5. 12.- Reactor para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la carcasa exterior del reactor provista de conductos de entrada de los reactantes y de extracción de los productos de reacción está separada de la fuente de irradiación exterior o interior por un tabique permeable a los gases, el cual delimita un recinto de fotólisis provisto de conductos de introducción de gas.
- 10.

- 13.- Reactor según la reivindicación 12, caracterizado porque el recinto de fotólisis del agente nitrosante está constituido por un difusor de forma cilíndrica que comprende un forro cilíndrico perforado en el que está dispuesta coaxialmente una fuente de irradiación y fijada a las dos extremidades opuestas en dos frascos estancos provistos de conductos para la introducción de gas y de pasos para las conexiones eléctricas de la lámpara.
- 15.

20. 14.- Procedimiento y reactor para la oximación de cicloalcanos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 FEB. 1972

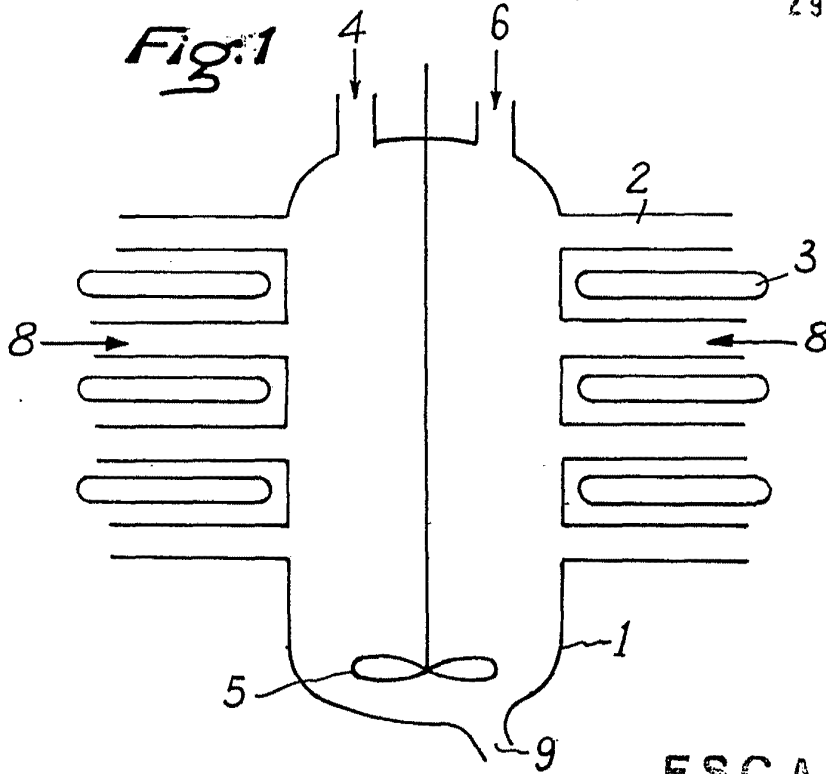
25.

Madrid,

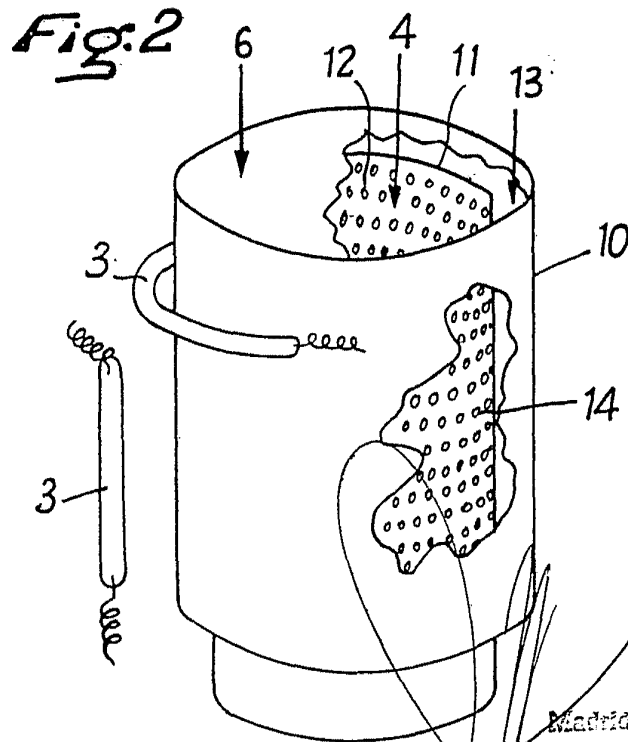
SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE.-

GOMEZ ACEBO Y MODER
 P. Firmado: F. Hernández Ruiz

400282 29 FEB. 1972



ESCALA VARIABLE



29 FEB. 1972

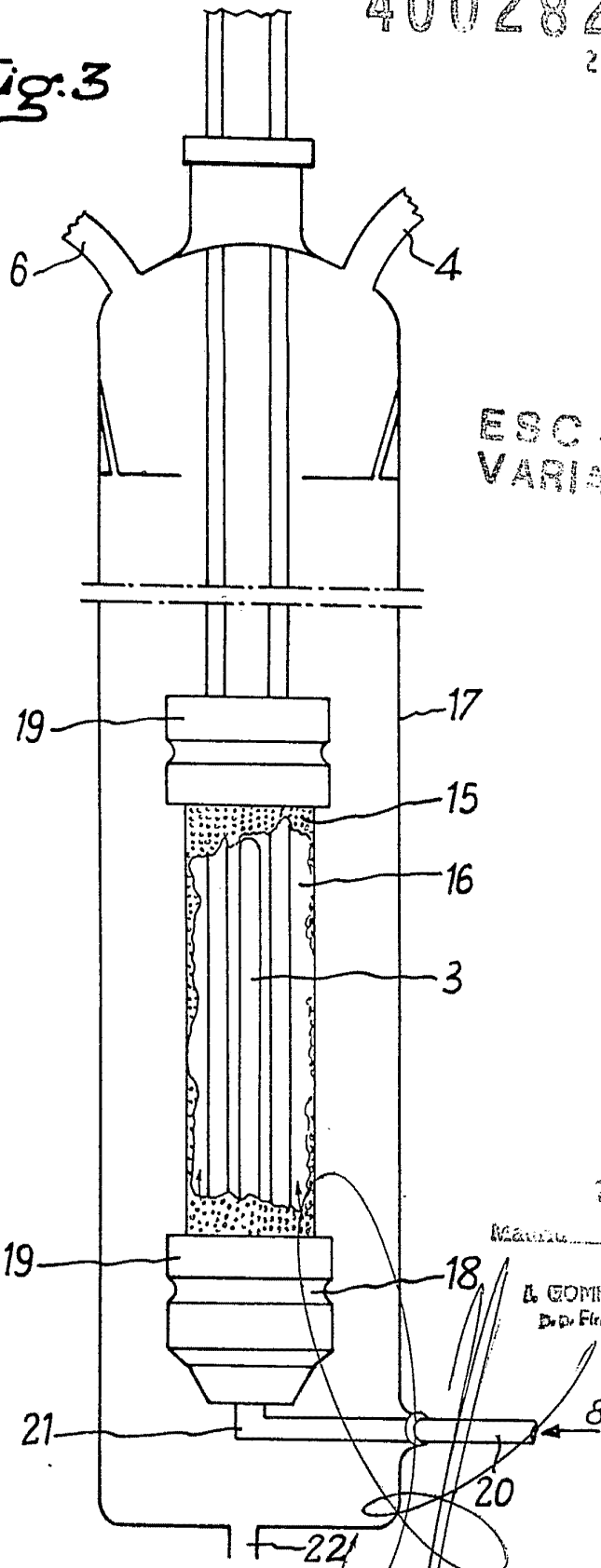
Madrid

A. GOMEZ ACEBO Y MODER
Firmado: F. Hernández Ruiz

Fig.3

400282

29



ESCALA
VARIABLE

29 FEB. 1972

MADE IN

E. GOMEZ ACEBO Y MEDINA
D.º.º. Firmador: F. Hernández Rolo