

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	462.349	
	14.9.77	

**PATENTE DE INVENCION**

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 OCT. 1978

⑤① PRIORIDADES:	⑤② FECHA	⑤③ PAIS
⑤① NUMERO		
P 26 41 389.8	15.9.76	Rep. Federal Alemana

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤④ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑤⑤ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J; C07D	

⑤⑥ TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN GRANULADO CATALITICO A BASE DE HOLLIN, ACIDO BORICO Y AGUA.

⑦① SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwer, República Federal Alemana.

⑦② INVENTOR (ES)
Harry Danziger., Otto Immel., Bernd-Ulrich Kaiser., Hans-Helmut Schwarz., Eberhard Bandtel

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Los catalizadores resistentes a la abrasión de ácido bórico y hollín para la transposición de ciclohexanonoxima a caprolactama en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidificado ya son conocidos (véase publicación alemana DOS 1 670 816). Estos catalizadores se emplean generalmente en forma de granulado. El granulado se puede preparar según el procedimiento de granulación sintética de hollín finamente particulado, de ácido bórico finamente particulado, agua y en caso dado aditivos nitrogenados. El método de la granulación sintética ha sido descrito en la revista "Aufbereitungstechnik" nº 11, 1971.

Para la transposición de la ciclohexanonoxima se necesitan por lo general catalizadores de un tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula determinados. Tales granulados son muy difíciles de preparar y en especial es prácticamente imposible lograr una reproducción exacta de tamaño, forma y distribución del tamaño de partícula.

La presente invención pone a disposición un procedimiento para la obtención de granulados de catalizador de hollín, ácido bórico, agua y en caso dado aditivos nitrogenados, que se caracteriza porque se le adiciona de un 3 a 50 % en peso, basado en el peso total de la mezcla, de un catalizador finamente particulado que ya ha sido empleado para la obtención de caprolactama y que, en caso dado, ha sido regenerado.

La adición de este catalizador aporta una asombrosa reproducibilidad del tamaño y de la distribución del tamaño de partícula deseados y, además, una ulterior mejora en la resistencia a la abrasión del catalizador y a la distribución del ácido bórico en el mismo.

Los catalizadores empleados ya para la obtención de caprolactama son preferentemente aquellos que han sido retirados para su regeneración, después de un cierto periodo de tiempo de operación,

del reactor empleado en la conversión en fase gaseosa de ciclohexanonoximas a caprolactama. En lugar de retornar estos catalizadores empleados al proceso después de haberlos regenerado, son multurados a tamaños de partícula generalmente inferiores a 0,1 mm y se emplean conforme a la presente invención.

En la transposición en fase gaseosa de ciclohexanonoximas a caprolactama en lecho fluidificado parte del catalizador se pierde de las partículas por abrasión y es evacuado como polvo del reactor junto con los gases de reacción. Este polvo es separado y en la mayoría de los casos desechado. Se ha descubierto ahora que este polvo es especialmente adecuado para el procedimiento de la presente invención.

#### Ejemplo

18 partes en peso de ácido bórico, 12 partes en peso de hollín de gas, 0,75 partes en peso de úrea y 8,25 partes en peso de catalizador reducido en tamaño, que ya ha sido empleado para la conversión de ciclohexanonoximas a caprolactama por el procedimiento según la patente alemana 1 802 887 y que ha sido recuperado del mismo por regeneración con aire a través de un separador de ciclón, se mezclan intimamente en un tornillo mezclador fabricado por Nauta Company. La mezcla se moltura entonces en un molino de Bauermeister y se pulveriza con 16 partes en peso de agua en un segundo mezclador según Nauta. La mezcla humedecida se conforma entonces a pellets por pulverización con agua sobre una placa de granulación. Los pellets se secan en un armario secador por aire en circulación, primeramente durante 8 horas a temperatura ambiente y después durante 8 horas a 300°C. Los pellets secados se recuecen durante 3 horas a 580°C en un horno rotativo a través del cual se pasa una débil corriente de nitrógeno. Los pellets de catalizador resultantes se tamizan. El rendimiento en pellets

teniendo un diámetro de 0,4 hasta 1,2 mm, granulometría adecuada para la transposición molecular, asciende a un 72 % en peso de la totalidad de pellets.

5 a) Para determinar la abrasión se mantienen 50 g de catalizador en un tubo de vidrio de 5 cm de anchura con una frita como base a través de la cual se introduce una corriente de nitrógeno durante 200 horas en vigoroso movimiento. Al final de este periodo de tiempo el fino polvo formado por abrasión se retira por tamización del catalizador a través de un tamiz de 0,4 mm de ancho de malla y el residuo se  
10 pesa. La abrasión, medido como diferencia entre el peso final y el peso inicial, fue inferior a 0,01 g.

b) 120 g de ciclohexanonoximas y 360 litros de nitrógeno se pasan a través de 10 g del catalizador de la fracción 0,4 - 1,2 mm durante 6 horas a 340 - 350°C y 760 Torr. La ciclohexanonoxima contenía  
15 un 4 % en peso de agua. El producto de reacción condensado correspondía a una conversión de un 98 % en peso con un rendimiento en peso de un 98 % de caprolactama basada en la cantidad de ciclohexanonoxima reaccionada.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un granu  
lado catalítico a base de hollín, ácido bórico y agua, caracteri  
zado porque comprende combinar hollín, ácido bórico y agua con  
5 3 a 50 por ciento en peso, basado en el peso total de un catali  
zador finamente dividido que ya ha sido usado para la prepara  
ción de caprolactama y que se ha regenerado opcionalmente y a  
continuación se transforma la combinación en pellets en una  
placa de granulación, secar los granulados formados en primer  
10 lugar a temperatura ambiente, a continuación a 200°C y, final  
mente, calentar las partículas catalíticas en un horno rotato  
rio bajo una corriente lenta de nitrógeno a aproximadamente  
580°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
15 racterizado porque se combina un aditivo nitrogenado.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1  
y 2, caracterizado porque el catalizador finamente dividido  
tiene una granulometría de 0,1 mm o menos.

4.- Procedimiento para la obtención de un granu  
20 lado catalítico a base de hollín, ácido bórico y agua, tal y  
como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 6 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 7 AGO. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT .

J. M. GOMEZ AGUDO Y POMBO  
p. p. Firmado: J. Suarez Diaz

