74
74 1/6

Clarke, Modet & Cº
COLOMBIA

ESCOBAR - URIBE ASOCIADOS
Intellectual Property

As. 2906/PCT.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 05-128932- -00004-0000
Fecha: 2007-10-23 16:15:14 Dep: 2020 NUECREACIONI
Tra: 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act: 538 PETICION Folios: 6

Ref.: Expediente No. **05-128.932**
Solicitud de Patente a nombre de
DSM IP Assets B.V.

Yo, **JIMENA ESCOBAR URIBE**, identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en Bogotá, en la Carrera 11 No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la sociedad **DSM IP Assets B.V.,** con domicilio en Heerlen, Holanda, solicitante de la patente de la referencia, pido a usted que se proceda a examinar si la invención, cuya patente se tramita en el expediente de la referencia, es patentable.

Adjunto al presente memorial los recibos Nos. 07 - 84,104 de 11 de octubre de 2007, 07 - 81,192 de 2 de octubre de 2007, 07 - 75,730 de 19 de septiembre de 2007, 07 - 75,083 de 17 de septiembre de 2007 y 07 - 82,713 de 9 de octubre de 2007, por la suma de $404.000.oo, con lo cual queda cubierta la tasa oficial correspondiente a dicho estudio.

Señor Superintendente,

JIMENA ESCOBAR URIBE
C.C.39.779.452 de Usaquén
T.P. 68.228

2. Objeto de la invención

- Título de la solicitud *(folio 1)* **Proceso para la Preparación de Caprolactama por mezcla de Ciclohexanona Oxima a una Mezcla de Reacción**
- Las reivindicaciones 1 a 20 de la solicitud en estudio se refieren a
  - *1. - Un proceso para preparar caprolactama por mezcla de ciclohexanona oxima a una mezcla de reacción que comprende caprolactama y ácido sulfúrico usando un dispositivo de mezclado, dicho dispositivo de mezclado, comprende (i) un tubo a través del cual la mezcla de reacción puede fluir, y (ii) canales dispuestos alrededor del tubo, dichos canales abiertos en el tubo, dicho proceso comprende: pasar la mezcla de reacción a través del tubo, y alimentar la ciclohexanona oxima a la mezcla de reacción a través de uno o más de dichos canales, donde Re>5000, Re es el número de Reynolds definido por $\rho.V.D/\eta$, donde:*
    ρ = densidad (en Kg/m^3) de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo
    V = velocidad de la mezcla en reacción, V se define como W/A, donde W es la tasa de flujo (en m^3/s) de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo y A es el área de la sección transversal del tubo (en m^2) en el nivel donde dichos canales se abren en el tubo.
    D = Diámetro del tubo en el nivel donde dichos canales se abren en el tubo (en m)
    η = viscosidad de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo (en Pa.s).
  - *15. – Un aparato...*
  - *16.- Un aparato ...*
- El anterior procedimiento y el aparato buscan *mejorar la reacción de producción de caprolactama mediante el reordenamiento de Beckmann.*
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es *C07D201/04.*

3. De la solicitud de Patente

3.1. Descripción *(Artículo 28 D. 486)*

La descripción de la solicitud en estudio presenta los siguientes defectos:

- *Los dibujos no apoyan adecuadamente a la descripción, esto es las figuras 1 y 3. Existen convenciones universales empleadas en ingeniería, especialmente ingeniería de diseño de procesos, para el diseño y elaboración de este tipo de figuras y sobre las que se sugiere al solicitante se apoye.*

Por lo anterior, la descripción no cumple con el requisito de claridad y/o divulgación completa que permita su comprensión y ejecución de acuerdo al art. 28 de la Decisión 486 y/o art. 22 del Tratado PCT

3.2. Reivindicaciones *(Artículo 30 D. 486)*

El capítulo reivindicatorio de la solicitud en estudio presenta los siguientes defectos:

- *El solicitante puede ser más conciso en la reivindicación principal. Cualquier técnico medio conoce el significado del número adimensional de Reynolds y sobre que variables trabaja; por consiguiente la definición de dicho número y la explicación de cada variable resultan contrarios a lo que dicta la legislación, esto es la concisión.*

- *Por su estructura todas las reivindicaciones deben constar de dos partes; una primera parte, el preámbulo, sirve para situar el objeto de la invención dentro de un contexto técnico, es lo que se conoce y sobre lo que no se reclama ningún privilegio y la segunda parte, o parte característica, define lo que se considera novedoso y se desea proteger. Estas dos partes están separadas por expresiones como 'caracterizado por' o similares. Al realizar la lectura de la reivindicación principal no es clara la estructura antes mencionada por lo que se torna ambiguo determinar cual es el preámbulo y cual la parte característica; por consiguiente debe corregirse.*
- *No son claras las dependencias establecidas por el solicitante en varias reivindicaciones. La reivindicación 1 relaciona un dispositivo de mezclado empleado en un proceso, donde el dispositivo contiene un tubo y varios canales. La reivindicación 8 enumera un sistema de circulación que involucra dispositivo de mezclado, un enfriador un circuito conector (¿?) y una bomba; nada de esto es una forma particular de las reivindicaciones 1 a 7 de las cuales depende, por consiguiente la dependencia realmente no existe. La reivindicación 15 relaciona un aparato que incluye dispositivos de mezclado, enfriadores, bombas y circuitos conectores, pero nada de lo anterior se relaciona directamente con lo enumerado por ejemplo en la reivindicación principal de la cual depende o de alguna de las reivindicaciones 1 a 14. Etc. El solicitante deberá replantear su solicitud y organizarla de tal forma que en la reivindicación principal quede lo que considera invención y en reivindicaciones dependientes relacione formas particulares de lo contenido en la reivindicación principal.*

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de definición, claridad, concisión o sustento por la descripción de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486 y/o art.22 Tratado PCT.

4. Unidad de invención *(Artículo 25 D. 486)*

La presente solicitud no tiene unidad de invención, dado que contempla diferentes conceptos inventivos relacionados así:

- *Un proceso para preparar caprolactama mediante un dispositivo de mezcla con un número de Reynolds superior a 5000*
- *Un sistema de circulación (reivindicación 8). Nada de este sistema tiene que ver con lo relacionado en la reivindicación 1.*
- *Un aparato (reivindicación 15) compuesto de elementos no relacionados en los otros objetos.*

Por lo anterior, se puede concluir que la presente solicitud no cumple con el requisito de unidad de invención.

5. Determinación del Estado de la Técnica

De acuerdo a lo observado, **NO** es posible realizar una correcta **Determinación del Estado de la Técnica y Evaluación de los requisitos de patentabilidad.** Solo cuando se haya corregido adecuadamente la solicitud y se haya orientado de forma tal que sea claro lo que quiere ser protegido, sólo en ese momento esta oficina podrá elaborar una determinación correcta del estado de la técnica y una evaluación correcta de los requisitos de patentabilidad.

Una evaluación preliminar del primer objeto de la invención muestra:

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es 23 de mayo de 2003
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación*
D1	GB1105805	Production of lactams	13.03.1968
D2	GB 1240756	Mixing apparatus	28.07.1971
D3	GB 1581788	Process for preparing lactams from cyclic oximes	17.12.1980
D4	US 3914217	Process for the preparation of lactams	21.10.1975
D5	US 3553204	Process for the continuous manufacture of lactams	05.01.1971
D6	Octave Levenspiel	Ingeniería de las reacciones químicas	1986

6. Análisis de patentabilidad (Artículo 14 D. 486)

El solicitante refiere que la reacción que involucra el conocido reordenamiento de Beckmann se aumenta al pasar de un número de Re de 5000. Cualquier técnico medio encuentra que:

- Las reacciones químicas se ven afectadas por el grado de mezcla de los reactivos, más aún si se encuentran en la misma fase; el no contacto entre los reactivos causa la ineficiencia de la reacción. Cualquier técnico medio conoce y la literatura básica refiere (por ejemplo el documento citado aquí como D6) que los problemas más importantes en las reacciones con mezcla de fluidos son el grado de segregación del fluido (si la mezcla se realiza a nivel microscópico o macroscópico) y el tiempo que tarda en realizarse la mezcla.
- El número de Reynolds es un número adimensional utilizado en mecánica de fluidos, diseño de reactores y fenómenos de transporte para caracterizar el movimiento de un fluido. Cualquier técnico medio conoce que para valores del número de Reynolds menores a 2000 el flujo se mantiene estacionario y se comporta como si estuviera formado por láminas delgadas, que interactúan solo en base a esfuerzos tangenciales, por eso a este flujo se le llama flujo laminar. Para valores del número de Reynolds entre 2000 y 4000 los fluidos pierden estabilidad formando pequeñas ondulaciones variables en el tiempo, manteniéndose sin embargo delgada; este régimen se denomina de transición. Para valores superiores a 4000 se encuentra el régimen llamado turbulento, caracterizado por un movimiento desordenado, no estacionario y tridimensional.
- Cuando los reactantes son fluidos, al mezclarse frecuentemente se forman capas o fibras de un fluido dentro de otro; nótese que coincide con la definición de flujo laminar. Por consiguiente, la reacción no es homogénea, es incompleta y es totalmente ineficiente.
- Es deseable una relación de flujo turbulento para que los reactantes interactúen de mejor forma en una mezcla que se más rápida y más íntima; esto es conocido por cualquier experto en el arte. Por consiguiente es deseable para cualquier técnico un Reynolds superior a 4000

Lo anterior, lo conoce un experto en el arte. Por consiguiente la propuesta del solicitante en su reivindicación 1 resulta evidente. Prueba de esto es lo que revela el documento D2 explícitamente; enseña lo mismo que el solicitante pretende proteger. D1, D3, D4 y D5 si bien no hablan ni de Reynolds superiores a 4000 ni de un flujo en régimen turbulento si hablan de mezclados rápidos, altas velocidades de mezclado o frase similares que implícitamente llevan al técnico a considerar regímenes turbulentos.

85

Por todo lo anterior, la presente solicitud carecería de los requisitos adecuados para que se le conceda el privilegio solicitado.

7. Conclusión:

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

N°	Documento N°	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	GB1105805	1 - 20	Novedad
			Nivel Inventivo
D2	GB 1240756	1 - 20	Novedad
			Nivel Inventivo
D3	GB 1581788	1 - 20	Novedad
			Nivel Inventivo
D4	US 3914217	1 - 20	Novedad
			Nivel Inventivo
D5	US 3553204	1 - 20	Novedad
			Nivel Inventivo
D6	Octave Levenspiel	1 - 20	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de SESENTA días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.

Alix Carmenza Céspedes De Vergel
Jefe de División de Nuevas Creaciones

Concepto Técnico No. **3152**
Examinador Técnico **202003**
El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 25 SET. 2009

1,105,805

PATENT SPECIFICATION 1,105,805

DRAWINGS ATTACHED.

Date of Application and filing Complete Specification:
16 Jan., 1967. No. 2282/67.

Application made in Switzerland (No. 526) on 14 Jan., 1966.

Complete Specification Published: 13 March, 1968.

© Crown Copyright 1968.

Index at Acceptance:—C2 C(3A14A3A, 3A14A7C).

Int. Cl.:—C 07 d 41/00.

COMPLETE SPECIFICATION.

Production of Lactams.

We, INVENTA A.G. FUR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, Zürich, a Body Corporate organised under the laws of Switzerland, of Stampfenbachstrasse 38, Zürich 6, Switzerland, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This Beckmann rearrangement of cyclic ketoximes, in particular cyclohexanone oxime and its higher homologues, in the presence of acid, namely sulphuric acid or oleum or other acid rearrangement catalyst, such as, for example, phosphoric acid, in the liquid phase results in the production of the corresponding lactams. The lactams obtained are important starting materials for the preparation of polyamides.

It is known that when Beckmann rearrangement of, for example, cyclohexanone oxime, with, for example, sulphuric acid is carried out, undesirable secondary reactions may easily occur, primarily due to local overheating of the *reaction mixture*. One cause of these is the violence of the rearrangement reaction that occurs when the oxime is mixed with the sulphuric acid. Another is the reaction of the water that is dissolved in the oxime and which originates from the production of the oxime with the free sulphur trioxide introduced with the sulphuric acid to give sulphuric acid. These two reactions always take place at the same time. The products formed by local overheating and the partial chemical decomposition, for example of the cyclohexanone oxime, resulting therefrom can be separated from the caprolactam obtained only at great technical expense and even then frequently only to an inadequate *extent* and have a detrimental effect on the quality of the caprolactam. A caprolactam containing such by-products or decomposition products, even only in traces, yields on polymerisation a polyamide which is unusable for many purposes.

If it is desired to avoid local overheating during the rearrangement reaction, care must be taken that the duration of contact of the pure constituents with one another is as short as possible, i.e. that the homogenisation of the oxime with the catalyst acid or the rearrangement mixture is as rapid as possible.

It has already been proposed that the rearrangement be carried out in a stirring vessel which is cooled internally and externally and to which the oxime and the sulphuric acid are supplied separately. This is not found to be completely satisfactory because the stirrer in a large reaction vessel containing a viscous reaction mixture is not efficient enough to entirely prevent local over-heating, such as occurs in the Beckmann rearrangement. Even the considerable dilution of the oxime and the sulphuric acid taking place in this case on introduction into the moving rearrangement product does not bring any substantial improvement. It has therefore moreover already been proposed that the metering of the oxime into the reaction vessel be effected by way of a nozzle from which the liquid oxime passes into the rearrangement mixture at high velocity. This variant, however, is also not free from the drawbacks mentioned, since the homogenisation of the mixtures takes place too slowly, especially in the case of the higher homologues, owing to the higher viscosities of the mixture in the stirring vessel. It has also been proposed that the rearrangement reaction be carried out in a cyclic system without a stirring vessel, but using a "vortex chamber". A powerful cyclonic flow prevails in this chamber and as a result improved and faster mixing of the

[Price 4s. 6d.]

BEST AVAILABLE COPY

rearrangement product from the circuit with the oxime entering the vortex chamber can be achieved. Recycled material enters the vortex chamber with fresh oxime; on leaving the chamber some of the product is removed and the remainder is mixed with sulphuric acid and recycled. Heat of reaction is removed by way of a cooler arranged after the circulating pump. This method has two basic faults. Firstly, due to the removal of rearrangement mixture from the vessel surrounding the vortex chamber, there is the danger that unchanged, i.e. not yet rearranged, oxime will be discharged and be present subsequently in the lactam. Secondly, immediate even mixing of the sulphuric acid introduced into the circuit with the oxime-containing rearrangement mixture is not ensured, since the mixing of two liquid constituents takes place only very slowly in the flowing system. Since, however, not only the immediate homogenisation of the oxime being added into the circulating rearrangement mixture, but also of the acid, is important for suppressing undesirable secondary reactions and furthermore for the duration of the rearrangement, this solution is technically inadequate for the problem in question.

In the method of the present invention we continuously circulate the rearrangement mixture through a circuit. However we do not use a stirring vessel. Instead the acid and oxime to be added to the mixture are injected through separate nozzles, each positioned before a throughflow mixer. It is necessary that the oximes and the acid shall be introduced through different nozzles and there should be a substantial separation between points of introduction of the acid and the oxime. Preferably the positions are sufficiently far apart that complete homogenisation of the acid or oxime introduced at one position into the rearrangement mixture is effected *before* the oxime or acid is introduced at the next position. As a result the oxime and acid are able to act on one another only after the maximum degree of dilution possible has been achieved, with the result that the formation of actual reaction zones, with the consequential danger of local overheating, is minimised or excluded. Thus in processes according to the invention the heat yield resulting from the heat of rearrangement, i.e. the amount of heat liberated when the oxime is rearranged to give the corresponding lactam, and from the heat of formation of, for example, the sulphuric acid from water and SO_3, may therefore be distributed substantially over the entire product *circuit* in contrast to the known methods of carrying out the Beckmann rearrangement of oximes in stirring vessels with or without an internal or external product circuit. As a result the removal of the heat is facilitated and the large temperature change which is unavoidable when stirring vessels are employed is largely nullified.

Thus each throughflow mixer may be positioned within a tubular part of the circuit and may comprise a mixing device operating within the said tubular part. The mixing device may comprise *paddles rotating* at high speed.

Each nozzle through which acid or oxime is introduced is preferably positioned to eject acid or oxime in the direction of flow of the rearrangement mixture. Each nozzle may be positioned to eject the acid or oxime directly into its associated throughflow mixer or into the circuit immediately in front of its associated throughflow mixer. In any event each nozzle is positioned just before a mixing device of a throughflow mixer.

Each nozzle may have one or more orifices. These are preferably fine, for example having a diameter of 0.5 to 2 mm.

Basically, the outlet orifices of the nozzles may be arranged in any desired manner. A special constructional form of the nozzle, for example, is that of a wedge or that of a ring, the outlet orifices being arranged at the front edge of the feed pipe having a wedge-shaped or *annular* termination. This shaping avoids the product issuing from the orifices forming stagnating eddy zones.

This arrangement results primarily in fine division of the substances supplied to the circuit in metered amounts into a large number of flow filaments or threads and secondarily in their instantaneous dissolution in the circulating rearrangement product by the mixer. The introduction of oxime and acid is moreover advantageously effected under a pressure such that the outlet velocity is 3—15 m/sec., depending upon the number of outlet orifices and their diameter. The outlet velocity of the oxime and the outlet velocity of the acid, for example, sulphuric acid, from the nozzles which is actually necessary depends on the flow velocity of the rearrangement mixture. It must be a multiple of the flow velocity of the circuit and should be at least twice this velocity. In calculating the number of outlet orifices for the oxime nozzle and the size thereof, it is necessary, in order to obtain an outlet velocity with a value of at least twice the flow velocity of the circuit, to proceed so that the ratio of the rate of flow by volume of *rearrangement mixture* per hour to the volume of oxime introduced per hour is 50:1 to 150:1, and preferably 100:1.

The removal of heat of reaction may, for example, be effected with the aid of a tubular cooler which is installed in the circuit between the oxime throughflow mixer and, for example, the oleum throughflow mixer.

The process according to the invention is not dependent on any particular oxime be-

ing employed. When homologues higher than cyclohexanone oxime are used, the use of solvents may be necessary, since, for instance, cyclododecanone oxime, with a melting point of 133—134°C, would have to be heated to so high a temperature to allow metered supply in liquid form that thermal damage of the oxime might occur even before injection into the rearrangement mixtures.

The present process is applied with advantage to the Beckmann rearrangement of one or more cyclic ketodimes with 5 to 15 carbon atoms.

The method according to the invention is a simple method and results in a surprising improvement in the quality of the lactams produced, this improvement being associated with higher yields of lactam, based on the oxime used. This is true to a special degree, for example, in the case of the rearrangement of cyclododecanone oxime in the presence of cyclododecanone, in which the yields obtained are about 7% poorer when a rearrangement stirring vessel with a high stirring speed is used than when two separate mixers in accordance with the invention are used.

The invention is illustrated by the accompanying drawings and by the following examples. In the drawings: Figures 1 and 2 are diagrammatic representations of two circuits that may be used in the process of the invention while Figure 3 is a perspective view, with part broken away, of a nozzle and throughflow device.

In the apparatus shown in Figure 1 oxime is fed in liquid form, either as a melt or a solution, from a supply vessel 1 by way of a pump 2, into the circuit filled with rearrangement mixture, e.g. lactam-sulphuric acid mixture or rearrangement product. The addition is made directly into, or immediately in front of, a throughflow mixer 3. The mixture is instantaneously homogenised, and after flowing through a cooler 4, in which the temperature of the product is adjusted to the desired value, passes into an intermediate vessel 5. This vessel serves for adjusting the desired residence time and the discharge of the finished rearrangement product into the neutralisation stage takes place from this vessel by means of a level regulator 10 and a pump 11. At a mixer 6 the circulating mixture is mixed with the required amount of sulphuric acid and/or oleum, which is obtained from a tank 8 by way of the pump 9. A circulating pump 7 serves to circulate the product in the circuit.

In the apparatus shown in Figure 2 the oxime is introduced into the rearrangement circuit from a tank 1' by way of a pump 2' at a mixer 3'. the heat of reaction is removed in a cooler 4' and the product is conveyed directly through the circuit to a mixer 5', where the addition of the oleum from a tank 7' by way of a pump 8' is effected. The circulation of the rearrangement mixture is effected with a pump 6'. In this case, an intermediate vessel 9', required for adjusting the necessary residence time, i.e. for completing the rearrangement reaction, is located outside the product circuit. This arrangement offers the assurance that no residual oxime will pass into the neutralisation stage from the flowing circulation and lower the quality of the lactam formed. The removal of the finished rearrangement product is again controlled by means of a level regulator 10' and a pump 11'.

The throughflow mixer shown in Figure 3 comprises a tubular part 12, of which part is broken away in which is located a nozzle 13 and a mixing device 14. The nozzle is fed with oxime or acid through a pipe 15. The nozzle is wedge shaped and has a plurality of orifices out of which the acid or oxime is ejected as filaments 16. These filaments are quickly and thoroughly mixed into the rearrangement product flowing in the direction of the arrows. The mixing device that assists the mixing comprises two paddles 17 mounted on a shaft 18 that is driven at high speed by a motor outside the tubular part 12.

Example 1.

The rearrangement circuit shown in Figure 2 was charged with a mixture of 18 kg of oleum (2% of SO_3), 20 kg of dodecalactam and 8.5 kg of cyclododecanone (as solvent or melting-point depressor). Into this circulating rearrangement mixture 43 kg (about 40 litres) per hour of a mixture of cyclododecanone oxime and cyclododecanone (70:30 parts by weight) were introduced by way of the mixer 3' (the mixer including a nozzle with three holes with a diameter of 1.8 mm) and 27 kg of oleum (2% of SO_3) per hour were introduced by way of the mixer 5' (the mixer including a nozzle with three holes with a diameter of 1 mm). The ratio by weight of cyclododecanone oxime to oleum was 1:0.9, the temperature between 3' and 4' was 103°C and the temperature beyond 4' was 101°C. The circulating pump circulated about 4 cu.m. of product per hour. The level in the intermediate vessel 9' was so adjusted that the residence time of the product was 59—65 minutes. After this time, no more cyclododecanone oxime could be detected in the rearrangement product. The rearrangement product discharged by means of the pump 11' by effecting control by the level regulator 10' was neutralised in known manner with aqueous ammonia with the use of circulated ammonium sulphate solution, which facilitates the separation of the lactam, and the crude mixture of dodecalactam and cyclododecanone was washed and distilled. The dodecalactam was thereafter obtained with a melting point of 154°C in a yield of 95% calculated on the cyclododecanone oxime used.

In a comparison test with the use of the same amounts of product, weight ratios and dwell time, but carried out in an apparatus of conventional type, i.e. without throughflow mixers for the oxime and oleum, but instead with a rearrangement stirring apparatus in accordance with the state of the art heretofore (80 litres capacity, vane stirrer with a maximum speed of 1750 r.p.m., stirring baffles and normal feed pipes for oxime and oleum, external product circuit with cooler and with parallel-connected given-level vessel for completing the reaction), the yield of dodecalactam, calculated on the cyclododecanone oxime used, was 88% of the theoretical. Due to the high proportion of by-products, the working up of the rearrangement product caused considerable difficulties. The dodecalactam obtained showed a melting point of only 152—153°C.

Example 2

The rearrangement of cyclohexanone oxime was carried out in a manner similar to that described in Example 1 in the apparatus shown in Figure 1 with an addition of 44 litres of cyclohexanone oxime per hour (water content of the oxime 3.6%) and of 32 litres of oleum (26% of SO_3) per hour, the residence time being 1 hour. The excess of SO_3 in the rearrangement product was 5.7%. The nozzles employed for feeding in the oxime had six holes with a diameter of 0.6 mm. The rate of flow of rearrangement mixture was about 5 cu.m. per hour. After neutralisation, an oxime-free lactam oil with a cyclohexanone content of 0.04% was obtained.

After extraction of the product obtained with benzene, a lactam was obtained having a triple permanganate number and half the content of volatile bases compared with a product obtained with an apparatus of conventional type, i.e. with the aid of a rearrangement stirring apparatus, but worked up in the same way.

Example 3.

A mixture consisting of 16.5 kg of phosphoric acid (10% of P_2O_5), 15 kg of dodecalactam and 10 kg of cyclododecanone was charged into the rearrangement circuit and heated to 120°C by means of the heat exchanger 4' in an apparatus as shown in Figure 2. When this temperature had been reached 29.7 kg of phosphoric acid (containing 10% of P_2O_5) and 45 kg of a mixture consisting of 27 kg of cyclododecanone oxime and 18 kg of cyclododecanone were added per hour. The ratio of oxime to phosphoric acid was 1:1.1 parts by weight, the reaction temperature between 3' and 4' was 122°C and beyond 4' 118—120°C and the residence time of the product was about 60 minutes. The other conditions corresponded to those described in Example 1.

The neutralisation of the rearrangement product with aqueous ammonia was carried out to pH 5.5.

98.5% of the theoretical amount of dodecalactam, calculated on the cyclododecanone oxime used, and 96.8% of the cyclododecanone employed as solvent, calculated on the amount used, was obtained by distillation under reduced pressure from the mixture of dodecalactam and cyclododecanone settling above the aqueous phase, after the melt, which was at a temperature of 95°C, had been washed once more with water.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the continuous preparation of one or more lactams by Beckmann rearrangement of one or more cyclic ketoximes in a rearrangement mixture including sulphuric acid or oleum or phosphoric acid together with recycled previously prepared lactam in which the rearrangement mixture is continuously circulated through a circuit and acid and oxime are injected and mixed into the circulating rearrangement mixture through separate nozzles, the nozzles being substantially separated and each positioned before a throughflow mixer, the outlet velocities of the oxime and of the acid from their respective nozzles being at least twice the flow velocity of the rearrangement mixture and the ratio of the rate of flow by volume of rearrangement mixture per hour to the volume of oxime introduced per hour being 50:1 to 150:1.

2. A process according to claim 1 in which one or more cyclic ketoximes having 5 to 15 carbon atoms are rearranged.

3. A process for the continuous preparation of a lactam by Beckmann rearrangement of a cyclic ketoxime having from 5 to 15 carbon atoms in a rearrangement mixture including sulphuric acid or oleum or phosphor acid together with recycled previously prepared lactam, in which the rearrangement mixture is continuously circulated through a circuit, acid and oxime are injected through separate nozzles located within a tubular part of the circuit and having a plurality of fine orifices directed to extrude fine filaments of the material ejected from the nozzle in the direction of flow of the rearrangement mixture, each nozzle being positioned before a throughflow mixing device operating within the said tubular part of the circuit, the nozzles being located at positions sufficiently far apart that complete homogenisation of one material into the rearrangement mixture is effected before the other is introduced, the

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☑ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

1240756

PATENT SPECIFICATION (11) 1240756

DRAWINGS ATTACHED

(21) Application No. 18805/69 (22) Filed 11 April 1969
(31) Convention Application No. 5504 (32) Filed 10 April 1968 in
(33) Switzerland (CH)
(45) Complete Specification published 28 July 1971
(51) International Classification B01F 5/02, 5/04; C07d 41/06
(52) Index at acceptance
B1C 1T 19A1 4
C2C 3A14A3A 3A14A7C
F1B 10A2A 2B 3J 3S

(54) MIXING APPARATUS

(71) We, INVENTA A.G. für Forschung und Patentverwertung, Zurich, a Swiss Body Corporate organised and existing under the laws of Switzerland, of Stampfenbachstrasse 38, Zurich 6, Switzerland, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The present invention is concerned with apparatus for mixing two liquid phases. The apparatus according to the invention will be described particularly in relation to the production of ketones from cyclic oximes, but is in no way limited to such use; it may be used with advantage whenever it is desired to mix two liquid phases with as little turbulence as possible, such as in neutralising reactions, for example the neutralisation of a Beckmann rearrangement reaction product with ammonia, or in the addition of a dissolved or suspended catalyst to a liquid medium.

A wide variety of jet mixers for mixing two liquid phases is known. In impingement-type mixers, jets of liquid produced by pressure are directed into each other and the liquids are thereby mixed together. In the case of viscous liquids in particular, however, the mixing obtained is limited. In orifice and vortex or whirling mixers, various types of inserts are mounted in a mixing tube and the desired mixing is achieved by the repeated deflection or slowing-down and subsequent acceleration of the streams of liquid by these inserts. The risk of formation of dead and reflux zones, that is zones in which the liquid stagnates, is particularly great in such mixers, and their through-put is limited by the cross-sections of the various parts of the tube. In injector mixers, a liquid constituent is generally sucked into the main stream and the whole then passed through one or more nozzles so that the constituent is mixed with the stream. With these mixing arrangements, however, only a slight distributing or mixing action is obtained. The orifices of the nozzles and the suction orifices have a tendency to become fouled, even to the extent of becoming blocked, and cleaning is difficult. Mechanical throughflow or continuous mixers, that is, for example, externally driven continuous mixers, installed in pipe lines, are also known in various constructional forms. The liquid constituents to be mixed are introduced into the pipe lines immediately in front of the mixer (see, for example, *F. Krause*, Dechema-Erfahrungsaustausch 1967, Sheet 21; *Stirling; R. E. Treybal*, Liquid Extraction, pp. 253—72, Mc Graw-Hill Book Co. 1951; *L. S. Harris*, Chemical Engineering 1966, p. 216; *J. H. Perry*, Chemical Engineers Handbook, Mc Graw-Hill Book Co. 1963, Chapter 6, Section 20, Chapter 21, Section 12, Chapter 21, Section 13; *J. S. Smith*, Chem. Process Engineering 1969, p. 34). The common feature of all these mixing arrangements is that they operate with fixed flow cross-sections. If the amounts of liquid constituents to be fed in change, the mixing effect also changes with the velocities.

By comparison, it is generally relatively easy to obtain mixing under turbulent conditions and therefore turbulent flow is often produced just for this reason. In classical processing techniques, however, it is of high importance that it is also necessary to mix two liquids substantially where turbulence is slight or practically non-existent, for example, with high viscosity liquids, since turbulent flow conditions cannot readily be produced in such liquids. An example of this is the addition, or metered addition of a liquid to a stream of a product flowing under laminar conditions.

This problem of thorough mixing of two streams of liquid, at least one of which exhibits no turbulence or only slight turbulence, or the metered addition of a liquid to a circulated product which exhibits no turbulence or only slight turbulence, occurs, for example, in the continuous performance of the Beckmann rearrangement of cyclo

BEST AVAILABLE COPY

ketoximes in the presence of an acid. Lactams can be produced continuously by Beckmann rearrangement of cyclic ketoximes in the presence of sulphuric acid or oleum or of phosphoric or polyphosphoric acid, as described in our Specification No. 1105805, in that Specification we describe and claim a process for the continuous preparation of one or more lactams by Beckmann rearrangement of one or more cyclic ketoximes in a rearrangement mixture including sulphuric acid or oleum or phosphoric acid together with recycled previously prepared lactam in which the rearrangement mixture is continuously circulated through a circuit and acid and oxime are injected and mixed into the circulating rearrangement mixture through separate nozzles, the nozzles being substantially separated and each positioned before a throughflow mixer, the outlet velocities of the oxime and of the acid from their respective nozzles being at least twice the flow velocity of the rearrangement mixture and the ratio of the rate of flow by volume of rearrangement mixture per hour to the volume of oxime introduced per hour being 50:1 to 150:1. The actual design of the nozzles depends on the properties and the amount of the reactants that are supplied. With large amounts of oxime or acid, it is advantageous to employ multi-jet nozzles with a large number of smaller nozzle orifices or a number of parallel-connected single nozzles. The velocity of exit from the nozzle orifices must be substantially greater than the mean flow velocity of the circulating rearrangement mixture. This arrangement produces a distribution in the form of separate flow lines of the substances metered into the circuit and the thorough mixing thereof with the circulating product in each throughflow mixer. The heat evolved in the course of reaction is transmitted directly and evenly to the circulating mixture and then to the apparatus itself which is of sufficiently large dimensions as to be heated by a small amount only. The cooling of the circulating mixture to the desired temperature can be effected in circulating coolers.

When the mixing is carried out on an industrial scale (for example, when 1000 tons of lactam are produced per month), difficulties arise, for instance in particular in the addition of the oxime to the circulating rearrangement mixture. Stagnation and eddy zones may form at the point of feed into the main stream and this results, for example, in *inadequate mixing of the reactants* and excessive residence time, with above-average local concentrations of the reactants and local overheating and accumulation of heat. Even slight fouling of the nozzle orifices affects the flow pattern; the jet entering is deflected or becomes asymmetrical, as a result of which mixing may take place irregularly and even only intermittently. All this has a detrimental effect on the uniformity and the course of the desired rearrangement reaction. If there are breakdowns in operation, for example, if the pump supplying the reactants stops or there is trouble with the regulating valves, the supply of oxime or acid may be interrupted. The circulating mixture flows back into the nozzles and this results in mixing of the constituents under unfavourable and undesirable conditions. In this case, tar-like by-products and degradation products are formed and block the nozzle orifices. It has been found, moreover, that it is difficult to keep the amounts of reactants flowing through the individual nozzles constant. Every irregularity in the supply of the reactants has a detrimental effect on the uniformity of the course of the reaction and thereby on the quality of the end product obtained, while it is in fact essential to the polymerisation that follows that the lactam should be as pure as possible.

Indications of the purity of a lactam are the *melting point*, the Permanganate Number (P.No), the Volatile Base Number (VB No.) and the so-called APHA number. The *Permanganate Number is the time* in seconds which is needed to decolorise 1 ml of N/100 $KMnO_4$ solution, admixed with 100 ml of 1% by weight aqueous lactam solution, to the colour shade of an equal amount of a comparison solution prepared by dissolving 3 g of $CoCl_2.6\ H_2O$ and 2 g of $CuSO_4.\ 5\ H_2O$ in 1 litre of water. The Volatile Base Number is determined by distilling 100 ml into a receiver charged with N/10 acid from a solution of 20 g of lactam in 200 ml of N NaOH. The consumption of N/10 acid in millilitres determined by back titration and equivalent to the bases distilled over represents the VB number. The APHA number is determined by comparison of a 40% by weight aqueous lactam solution with the dilution series on a standard solution. The standard solution contains 1.245 g of potassium chloroplatinate (K_2PtCl_6) and 1 g of cobalt chloride in 1 litre of water and corresponds to 500 APHA units. The following results are typical of those which may be obtained in the case of caprolactam.

Test	Caprolactam obtained by rearrangement under	
	good reaction conditions	disturbed reaction conditions
APHA number:	5	increases to 20
V.B. :	0.1	0.3
P.No. :	5000	1000

Surprisingly, a new mixing arrangement of very simple design has now been found, which precisely speaking does not exhibit the above-enumerated drawbacks and makes it possible to adapt the cross-section of the flow of the substances to be admixed to the desired mixing conditions without using any regulating valves at the feed points.

According to the invention, apparatus for mixing two liquid phases comprises a pipe through which one phase is caused to flow having a constriction in it formed by the internal walls of the pipe converging linearly in the direction of flow of the phase and then diverging linearly again so that the angle of divergence does not exceed 15°, an annular chamber surrounding the pipe to which the second phase is supplied under pressure, and one or more nozzles spaced around the circumference of the pipe and leading from the chamber into the pipe and so directed into the interior of the pipe at the constriction as to inject the second phase into the pipe at an angle of from 30° to 90° to the downstream direction of flow in the pipe, each nozzle being controlled by a valve having a spindle which seats in the nozzle and which, when fully seated, extends through the nozzle into the interior of the pipe.

Such an apparatus will now be described with reference to the accompanying drawing. A pipe 1 is formed with a constriction by linear reduction of the cross-section (as at 2) followed by linear increase again in the cross-section (as at 3). The angle of divergence, β, is 15°. The direction of flow of the phase in the pipe is indicated by the arrow 4, and the constriction may be such that the velocity of the phase is increased by from 20 to 80%, as it passes through the constriction. Surrounding the constriction, in the wall of the pipe, is an annular chamber 5 which is heated, (by means not shown); the second phase is supplied under pressure to this annular chamber through a pipe 6.

A number of nozzles 7 connect the chamber 5 to the interior of the pipe at the constriction, the nozzles being so directed as to inject the second phase into the pipe at an angle, α, of 75° to the downstream direction of flow in the pipe indicated by the arrow 4. Each of the nozzles 7 is controlled by a valve, two being shown as 8a and 8b. The spindle of each valve has a conical portion 9 which is adapted to seat in and close the nozzle, and a cylindrical portion 10 beyond the conical portion, which, when the spindle is fully seated in the nozzle, extends through the nozzle to the interior of the pipe. The valve 8a is shown fully open, the valve 8b fully closed.

Any residues which may be in the nozzles 7 are expelled by the valve spindles when the valves are fully closed. When the valves are closed, the nozzles are protected from any possible entry of the first phase. Depending on the productive capacity of the installation, some of the valves are advantageously fully open, while the remainder are closed. The pressure in the annular chamber and, consequently, the velocity of exit from the nozzles can thereby be kept substantially constant whatever the rate of production. If a change is made to a different rate it is simply necessary to close or open the appropriate number of valves. The possible loading range of the mixing arrangement is therefore comparatively large and may cover 20—100% of the maximum possible amount of product to be supplied.

The divergence of the pipe 1 beyond the constriction causes a slowing-down of the flow velocity of the circulating mixture. However, this also prevents any undesirable impingement of the individual jets of the second phase against the pipe wall. The angle of divergence however, must also not be too large, since otherwise a separation of the flow from the wall takes place and this promotes the occurrence of eddies. The angle of divergence must not exceed 15° and is preferably from 3 to 15°.

Preferably the nozzles are so directed into the interior of the pipe at the constriction that the second phase is injected into the pipe at an angle of from 30° to 75° to the down-

stream direction of flow in the pipe. As the angle is made smaller, so the jet of the second phase penetrate less and less into the first phase and this results in less satisfactory mixing of the entire system. The nozzles are preferably cylindrical at their ends, where they advantageously have orifices with a diameter of from 1 to 5 mm. The exit velocity of the second phase from the nozzles must in any case be considerably above the mean flow velocity of the first phase; it is advantageously 2 to 15 times greater, and is preferably 3 to 15 m/sec.

The number of nozzles extending from the annular chamber depends on the maximum amount of the second phase to be supplied. Under the above-mentioned conditions, the amount supplied per nozzle may be, for example, from 30 to 300 litres per hour.

The mixing apparatus according to the present invention, with its very simple design, represents a neat and reliable solution to the problems involved in laminar flow mixing. The apparatus has no re-entrant angles at the mixing points, so that the desired mixing is possible without any flow eddies occurring. The nozzles may be cleaned by means of the spindles without interrupting operation; furthermore they are very simple to operate since they are either fully open or fully closed. When the apparatus is started up, the nozzles may be kept closed until the necessary excess pressure in relation to the pressure in the pipe has been set up in the annular chamber.

The most striking feature of the apparatus is that it is possible to obtain a uniformly intensive mixing action even under changing operating conditions. Even with varying metering-in of the added phase, it is possible to operate with a constant mixing effect. The number of open nozzles can be adapted to the amount of the added phase supplied at any given time; the velocity of entry of the jets into the pipe can be kept constant. The greater the number of nozzles running from the annular chamber of the pipe, the better the mixing effect can be adapted to the desired conditions or the better a constant mixing effect can be achieved under changing conditions.

If the apparatus is used for continuous Beckmann rearrangement of oximes, the effect on the mixing process of variations of a few degrees from the optimum operating temperature is slight. In previous mixing arrangements, moreover, the presence of water gave rise to a hydrolysis of the oxime and local over-heating by reason of the heat of reaction produced on contact of water with the sulphuric acid. The mixing apparatus according to the present invention has also proved to be less susceptible to trouble in this connection.

For all the reasons indicated, a very pure lactam can be obtained in continuous production by means of the new mixing apparatus and thus purification by subsequent heating becomes practically unnecessary. In the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to give caprolactam, very pure end product may be obtained. The same applies to the rearrangement of cyclododecanone oxime and cycloundecanone oxime to give the corresponding lactams.

According to a further feature of the invention, therefore, there is provided an improvement in the process according to claim 1 of Specification No. 1105805 whereby the acid or the oxime is injected into the circulating rearrangement mixture by means of an apparatus comprising a pipe through which the mixture is caused to flow having a constriction in it formed by the internal walls of the pipe converging linearly in the direction of flow of the mixture and then diverging linearly again so that the angle of divergence does not exceed 15°, an annular chamber surrounding the pipe to which the acid or oxime is supplied under pressure, and one or more nozzles spaced around the circumference of the pipe and leading from the chamber into the pipe and so directed into the interior of the pipe at the constriction as to inject the acid or oxime phase into the pipe at an angle of from 30° to 90° to the downstream direction of flow in the pipe, each nozzle being controlled by a valve having a spindle which seats in the nozzle and which, when fully seated, extends through the nozzle into the interior of the pipe.

In the rearrangement of cyclic ketoximes, it has been found desirable that the velocity of injection of the acid or oxime from the nozzles should be from 2 to 15 times greater than the mean flow velocity of the recirculating mixture; preferably the velocity of injection should be from 3 to 15 m/sec.

As described in Specification No. 1105805, it is found to be advantageous that the ratio of the rate of flow by volume of rearrangement mixture per hour to the volume of oxime introduced per hour be 100:1. The process may be carried out in either of the forms of rearrangement circuit shown in Figure 1 and Figure 2 of the drawings accompanying Specification No. 1105805.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. Apparatus for mixing two liquid phases

comprising a pipe through which one phase is caused to flow having a constriction in it formed by the internal walls of the pipe converging linearly in the direction of flow of the phase and then diverging linearly again so that the angle of divergence does not exceed 15°, an annular chamber surrounding the pipe to which the second phase is supplied under pressure, and one or more nozzles spaced around the circumference of the pipe and leading from the chamber into the pipe and so directed into the interior of the pipe at the constriction as to inject the second phase into the pipe at an angle of from 30° to 90° to the downstream direction of flow in the pipe, each nozzle being controlled by a valve having a spindle which seats in the nozzle and which, when fully seated, extends through the nozzle into the interior of the pipe.

2. Apparatus according to claim 1 in which the angle of divergence is from 3 to 15°.

3. Apparatus according to claim 1 or claim 2 in which the nozzles are so directed into the interior of the pipe at the constriction that the second phase is injected into the pipe at an angle of from 30° to 75° to the downstream direction of flow in the pipe.

4. Apparatus according to any one of claims 1 to 3 in which the nozzles have a diameter of from 1 to 5 mm.

5. Apparatus according to claim 1 substantially as described with reference to the accompanying drawing.

6. A process according to claim 1 of Specification No. 1105805 in which the acid or the oxime is injected into the circulating rearrangement mixture by means of an apparatus comprising a pipe through which the mixture is caused to flow having a constriction in it formed by the internal walls of the pipe converging linearly in the direction of flow of the mixture and then diverging linearly again so that the angle of divergence does not exceed 15°, an annular chamber surrounding the pipe to which the acid or oxime is supplied under pressure, and one or more nozzles spaced around the circumference of the pipe and leading from the chamber into the pipe and so directed into the interior of the pipe at the constriction, so as to inject the acid or oxime phase into the pipe at an angle of from 30° to 90° to the downstream direction of flow in the pipe, each nozzle being controlled by a valve having a spindle which seats in the nozzle and which, when fully seated, extends through the nozzle into the interior of the pipe.

7. A process according to claim 6 in which one or more cyclic ketoximes having 5 to 15 carbon atoms are rearranged.

8. A process according to claim 6 or claim 7 in which the velocity of injection of the acid or oxime is from 2 to 15 times the mean flow velocity of the recirculating mixture.

9. A process according to any one of claims 6 to 8 in which the velocity of injection is from 3 to 15 m/sec.

10. A process according to any one of claims 6 to 9 in which the ratio of the rate of flow by volume of rearrangement mixture per hour to the volume of oxime introduced per hour is 100:1.

11. A process according to claim 6 carried out in either of the forms of rearrangement circuit shown in Figures 1 and 2 of the drawings accompanying Specification No. 1105805.

12. Lactam produced by a process according to any one of claims 6 to 11.

For the Applicants:
GILL, JENNINGS & EVERY,
Chartered Patent Agents,
51/52 Chancery Lane,
London, W.C.2.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1971.
Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

1 581 788

PATENT SPECIFICATION (11) 1 581 788

(21) Application No. 36791/77 (22) Filed 2 Sep. 1977 (19)
(31) Convention Application No. 7609749 (32) Filed 2 Sep. 1976 in
(33) Netherlands (NL)
(44) Complete Specification Published 17 Dec. 1980
(51) INT. CL.[3] C07D 223/10
(52) Index at Acceptance
C2C 1731 245 247 250 251 25Y 305
30Y 351 352 386 404 40Y 625 761
762 FG TS

BEST AVAILABLE COPY

(54) PROCESS FOR PREPARING LACTAMS FROM CYCLIC OXIMES

(71) We, STAMICARBON B.V., a Netherlands Limited Liability Company of P.O. Box 10, Geleen, the Netherlands, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:-

This invention relates to a process for the preparation of a lactam by the conversion of a cyclic oxime in a reaction vessel (e.g. in the presence of oleum by the so-called Beckmann Rearrangement) wherein a recycle stream of reaction product (optionally with a reaction component) to the said reaction vessel is passed through a rotation chamber wherein it undergoes a cyclonic motion and oxime feedstock is introduced into the stream undergoing cyclonic motion within the said rotation vessel through a feed pipe, and particularly relates to an improvement in such a process whereby a final product of enhanced purity may be obtained.

A process of this type is described for example in United States Patent specification 2,769,000. By such a process lactam e.g. ε-caprolactam, of high quality may be produced containing only a small proportion of impurities which may result from undesired secondary reactions e.g. the decomposition of lactam that has already formed and of oxime that has not yet been converted. When use is made of a rotation chamber for mixing the oxime and the circulating reaction mixture according to the known process, the production of such impurities is limited, but nevertheless the current quality demands for lactams used in the chemical industry are very high, and the object of the invention is so to effect an improvement on such process whereby lactams of enhanced purity may be obtained.

Whereas in the known process the oxime is introduced to the reaction mixture in the rotation chamber along the axis of the cyclone flow through a feed pipe with one central outflow opening, the desired improvement may be obtained according to the invention by introducing the oxime at an angle to the cyclonic flow.

Thus the invention provides a process for the preparation of a lactam by the conversion of a cyclic oxime in a reaction vessel (e.g. in the presence of oleum by the so-called Beckmann Rearrangement) wherein a recycle stream of reaction product (optionally with a reaction component) to the said reaction vessel is passed through a rotation chamber wherein it undergoes a cyclonic motion, and oxime feedstock is introduced into the said stream undergoing cyclonic motion within the said rotation vessel through a feed pipe, characterized in that at least a portion of the said oxime feedstock is introduced through the said feedpipe into the said stream undergoing cyclonic motion in the said rotation vessel at an angle to the axis of the cyclonic flow of the rotating stream.

Use is preferably made of a feed pipe so mounted that an angle of more than 45°, in particular from 80° to 100°, is included between the outflow direction and the axis of the cyclone flow.

A particularly suitable type of feedpipe is one which has a plurality of apertures in the pipe wall for delivering a stream of oxime to the stream undergoing cyclonic motion within the rotation vessel, preferably arranged rotation-symmetrically with respect to the axis of the cyclone flow.

The invention is hereinafter particularly described and illustrated in the accompanying drawings, of which

Figure 1 is a schematic representation of an installation for the preparation of ε-caprolactam from cyclohexenone oxime according to one embodiment of the invention;

BEST AVAILABLE COPY

Figure 2 is a diagrammatical axial section through the rotation chamber shown in figure 1, and

Figure 3 shows a detail of the axial feedpipe of the rotation chamber of Figure 2.

Referring to Figure 1, a reaction vessel 1 containing a process liquid consisting substantially of a mixture of oleum (concentrated sulphuric acid with free SO_3) ε-caprolactam and cyclohexanone oxime that has not yet been converted. A rotation chamber 2 is disposed under the liquid level in reaction vessel 1. A circulating pump 5 draws process liquid from reaction vessel 1 through lines 3 and 4. Part of the liquid drawn off is passed to heat exchanger 7 by way of three-way valve 6 and is cooled therein by cooling water supplied to heat exchanger 7 through line 8 and valve 9, which is always open during normal operation. The cooling water is discharged through line 10. The cooled process liquid is recycled through line 11 and fed tangentially to rotation chamber 2 wherein it undergoes cyclonic motion. Another part of the liquid drawn off by pump 5 is fed uncooled to line 11 by way of three-way valve 6 and line 12. The ratio between the uncooled and the cooled part is adjusted by a temperature controller 13 that controls three-way valve 6. The controller 13 is provided with a sensor measuring the temperature of the liquid in line 3.

Cyclohexanone oxime is fed through line 14 to an insulated and heated buffer vessel 15. Cyclohexanone oxime is fed axially to rotation chamber 2 through lines 18 and 19 by means of a pump 16 that is driven by a motor 17 and is mounted under the liquid level in buffer vessel 15. A flow meter 20, a control valve 21 and a non-return valve 22 are provided in line 18. Control valve 21 is controlled by a flow controller 23.

Oleum is fed to the process liquid in line 4 through line 24 in which a filter 25, a flow meter 26 and a control valve 27 are incorporated. Control valve 27 is controlled by a ratio controller 28, which receives signals from both the oxime flow meter 20 and the oleum flow meter 26 and which controls the oleum flow in a constant ratio to the oxime flow.

The composition of the oleum can be controlled by means of an analyzer 29. Through line 30 a flow of process liquid containing caprolactam and corresponding to the feed of oxime and oleum is continuously discharged to an installation for further processing (neutralization and purification). A sample for analysis may be drawn from line 30 through sampling line 31 and valve 32.

Line 11 is equipped with a pressure gauge 33 and a temperature meter 34, each provided with an alarm that is actuated by too high and/or too low a pressure or temperature. When the supply of oleum and/or oxime is interrupted, the circulating process liquid can be kept at the required temperature by feeding hot water, instead of cooling water, to the heat exchanger 7 through line 35 which incorporates a valve 36 that is closed under normal operating conditions.

Valve 9 must then be closed and valve 36 opened.

Referring to Figure 2, the rotation chamber 2 has a conical part 41 with a discharge opening 49 and a cylindrical part 42 with a cover 43. Feed line 44 is connected tangentially to the cylindrical part to introduce the mixture of oleum recycled reaction product from line 11 (Figure 1) into the rotation chamber. An axial feedpipe 45 passes through cover 43 into the rotation chamber, through which the oxime feedstock is fed from line 19 (Figure 1). The end 46 of this feedpipe is closed. Near the end 46 a plurality of radical apertures 47 (e.g. six) are present in the feedpipe wall, through which the oxime feedstock is introduced into the stream undergoing cyclonic motion in rotation chamber 2.

The bottom part of feedpipe 45 is shown on a larger scale in figure 3. The end of feedpipe 45 is closed by a cap 48 that is fitted to pipe 45, e.g. by pressing or shrinking. The apertures 47 pass radially through cap 48.

The following practical Example is provided.

The process according to the invention is carried out in an installation of the type hereinbefore particularly described and illustrated in the drawings.

The internal diameter of the cylindrical part 42 (as shown in the drawing) of the rotation chamber was 100 mm, the respective internal diameters of the tangential feed 44, feedpipe 45 and discharge opening 49 were 32 mm, 7 mm, and 23 mm, respectively. The feedpipe was closed near the end 46 and provided with six radial bores, each of 1 mm in diameter. The amount of cyclohexanone oxime supplied through line 18 was 1.3 m^3 per hour, the amount of oleum (with about 26% by weight of SO_3) supplied through line 24 was 0.8 m^3 per hour.

The amount of process liquid recycled through line 11 was 43 m^3 per hour. The temperature of the process liquid fed to the rotation chamber 2 through line 11 was 95.3°C., the temperature of the liquid flowing from reactor vessel 1 through line 3 was 130°C.

A sample for analysis was drawn from discharge line 30 at regular intervals by way of sampling conduit 31. Each sample was neutralized with ammonia water (14% by weight) and then extracted with benzene, so

that a benzene-caprolactam solution was obtained, which also contained the impurities. This solution was always examined for the caprolactam content, and by means of a spectrophotometer, for the extinction at a wave length of 290 nanometers with the use of a cell with a 1 cm thick liquid layer.

A 20% by weight solution of pure caprolactam in benzene was used to adjust the spectrophotometer to 100% transmission. The measured value was recalculated to a caprolactam content of 50% by weight. The extinction determined in this way was fully caused by the impurities.

In all 34 samples were drawn and examined at regular intervals in a period of 12 days. The average extinction was 1.0, with a standard deviation of 0.2. None of the samples showed an extinction of over 1.3.

For comparison, a similar series of analyses was carried out under exactly the same processing conditions, but using a feedpipe of known type having an axial outflow opening. Here again 34 samples were examined. In these runs however, the average extinction was 1.7 with a standard deviation of 0.6. Three samples showed an extinction of between 2.8 and 3.0.

Not only is the average extinction, which is proportional to the content of impurities, considerably higher than that of the samples drawn in the process according to the invention, but also the variation of the extinction is greater. This indicates that the product obtained was less constant in quality than in the process according to the invention.

WHAT WE CLAIM IS:-

1. A process for the preparation of a lactam by the conversion of a cyclic oxime in a reaction vessel wherein a recycle stream of reaction product (optionally with a reaction component) to the said reaction vessel is passed through a rotation chamber wherein it undergoes a cyclonic motion and oxime feedstock is introduced into the said stream undergoing cyclonic motion within the said rotation vessel through a feedpipe, characterized in that at least a portion of the said oxime feedstock is introduced through the said feedpipe into the said stream undergoing cyclonic motion in the said rotation vessel at an angle to the axis of the cyclonic flow of the rotating stream.

2. A process according to Claim 1, wherein the said angle included between the outflow direction of the oxime stream and the said axis of cyclonic flow is more than 45°.

3. A process according to Claim 2, wherein the said angle is from 80° to 100°.

4. A process according to any of Claims 1 to 3, wherein the said feedpipe has a plurality of apertures for the passage of oxime streams therethrough.

5. A process according to Claim 4, wherein the said apertures are disposed in the wall of the said feedpipe so that they are rotation-symmetrical with respect to the axis of the cyclonic motion within the rotation vessel.

6. A process according to any of Claims 1 to 5, wherein the said oxime is converted to a lactam by the Beckmann Rearrangement process, and a mixture of reaction product and oleum is recycled to the said reaction vessel.

7. A process as claimed in Claim 1, substantially as hereinbefore described.

8. A purified lactam when obtained by a process according to any of Claims 1 to 7.

HYDE, HEIDE & O'DONNELL,
2, Serjeants' Inn,
London, EC4Y 1LL.
Chartered Patent Agents,
Agents for the Applicants.

Printed for Her Majesty's Stationery Office,
by Croydon Printing Company Limited, Croydon, Surrey, 1981.
Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings,
London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

BEST AVAILABLE COPY

1581788 COMPLETE SPECIFICATION
2 SHEETS This drawing is a reproduction of the Original on a reduced scale
Sheet 1.

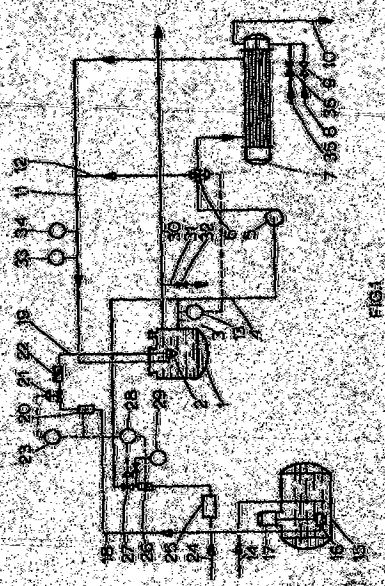


FIG1

BEST AVAILABLE COPY

United States Patent Office 3,553,204 Patented Jan. 5, 1971

3,553,204

PROCESS FOR THE CONTINUOUS MANUFACTURE OF LACTAMS

Albert Gehring, Tamins, Guiseppe Bertrossa, Domat-Ems, and Hans-Joachim Schultze, Chur, Switzerland, assignors to Inventa A.G. fur Forschung und Patentverwertung, Zurich, Switzerland

Filed Jan. 10, 1967, Ser. No. 613,383
Claims priority, application Switzerland, Jan. 14, 1966, 526/66
Int. Cl. C07d 41/06
U.S. Cl. 260—239.3 10 Claims

A process for the continuous production of lactams which are starting materials for nylon-type polyamides, from cyclic ketoximes, using mineral acids as a catalyst, cycling oxime and acid by way of nozzles from continuous mixers in lieu of using agitator vessels. The nozzle delivery speed of the oxime and of the acid is at least twice the flow velocity of the cycle and the volume proportions of the product pumped per hour to oxime introduced is 50:1 to 150:1.

The Beckmann rearrangement of cyclic ketoximes, especially of cyclohexanone oxime and its higher homologs, carried out in the presence of such catalysts as, e.g., sulfuric acid, oleum, or other acids, e.g., phosphoric acid, in liquid phase, yields the corresponding lactams. The latter are the starting materials for nylon-type polyamides.

It is known that undesirable by-products readily are obtained in the Beckmann rearrangement of, e.g., cyclohexanone oxime (but also of their higher homologs) due to the violence of the reaction upon mixing the oximes with the acid catalyst. These side reactions are the result of local overheating. They are aggravated by the reaction of the water dissolved in the oximes which occurs simultaneously, especially when sulfuric acid is used, because the free sulfur trioxide therein converts to sulfuric acid with said water. The by-products formed by local overheating and the resultant partial decomposition of the oxime can be separated from the lactam formed only with great difficulty and frequently incompletely thus adversely influencing the quality of the lactam. Not only caprolactam, formed from cyclohexanone oxime, but also the higher homologs, upon polymerization to nylon-type polyamides, thus yield end products which are unusable for great many purposes.

In order to avoid local overheating during the rearrangement, a contact time of as short as possible a duration of the pure components is required, i.e., most rapid homogenization of the oxime with the acid catalyst, or with the reaction mixture, respectively.

It had previously been proposed to carry out the rearrangement in an agitator provided with internal and external cooling means and to introduce the oxime and acid separately, as in U.S. 2,487,246. These measures, however, avoid the drawbacks described above only to a slight extent because the effectiveness of an agitator is insufficient in large reactors containing viscous products and particularly is inadequate for Beckmann type rearrangements. Moreover, the oxime is greatly diluted, as is the acid. It therefore had further been suggested, in French Pat. 1,346,573, to measure the oxime into the reactor by means of a nozzle from which the oxime enters the reaction mixture at high speed. However, this variation also cannot avoid the drawbacks named because the homogenization of the mixtures in the reactor occurs too slowly, increasingly so with higher homologs, due to the higher viscosities prevailing in the reactor.

lieu thereof a "turbulence chamber." In the latter, a strong cyclone flow prevails which effects better and faster mixing of the reaction product from the cycle with the oxime entering the chamber. The acid catalyst is added behind the chamber, the reacted product is drawn off from a reactor surrounding the chamber.

The heat dissipation is accomplished by means of a condenser installed behind the rotary pump.

This process and device has two fundamental flaws. The draw-off of the reaction product from a vessel surrounding the turbulence chamber carries with it the danger that unreacted oxime is drawn off which later on is present in the lactam and, consequently, in the polymer. Secondly, an immediate homogenization of the acid catalyst with the oxime-containing reaction product is not assured because the mixing of two liquid components takes place very slowly in a concurrent stream. Because the instant homogenization of the oxime in the reaction cycling product and, equally so, the homogenization of the acid catalyst, particularly sulfuric acid and/or oleum, is of decisive importance, the suppression of undesirable by-product formation is not averted and the problem is insufficiently solved by the proposed method.

It now has been found that all these drawbacks occurring during the Beckmann rearrangement of the oximes to lactams can be averted by carrying out the process in a cycling system using no agitator vessels but, instead, two continuous mixers, adding the oxime and the acid catalyst at different locations into the cycle through nozzles. This simple method leads to a surprising improvement in the quality of the lactams and simultaneously to a considerable increase in the lactam yield, calculated on the starting oxime. This is particularly true for the rearrangement of cyclododecanone oxime in the presence of cyclododecanone, whereby the yield improves by at least 7% as compared to a process in an agitated reactor.

The continuous mixers are high-speed intensive blenders with an external drive, installed in the circulating system, through which the cycling product flows with the speed prevailing in the cycle. The oxime and the acid catalyst are introduced by way of nozzles having one or more openings of preferably 0.5–2 mm. diameter, directly into the blender or else at a point immediately adjacent thereto. The direction of the flow of the product introduced coincides with that of the cycling product.

In principle, the openings of the nozzles can be disposed at will. Special embodiments of the nozzles are those in the shape of a wedge or a ring, whereby the openings are disposed at the front edge of the entrance pipe. These shapes prevent the formation of stagnant eddy or turbulence zones.

These provisions primarily effect a fine distribution of the substances introduced into a plurality of strings or schlieren, and secondarily, the instant dissolution of these strings in the cycling product. The oxime and acid catalyst, moreover, advantageously are introduced under a pressure which effects an exit speed of 3–15 m./sec., depending upon the amount of openings and their diameters. The actually required exit speed is governed by the speed of the circulation of the reaction product. The exit speed must be a multiple, at least twice that, of the circulation speed. The number of openings of the oxime nozzle and their diameters, in order to attain this exit speed, must be calculated so that the proportion of the circulating quantity to that of oxime added per hour is 50:1 to 150:1, preferably 100:1.

The oxime and acid catalyst are introduced at different locations in the cycle. This has the effect that the reaction components always act upon each other in the maximal attainable dilution so that the formation of local reaction zones and hence the peril of local overheating are

9

Flujo no ideal

Hasta ahora nos hemos limitado al estudio de dos tipos de flujos ideales: en pistón y en mezcla completa. Aunque el comportamiento real de los reactores nunca se ajusta exactamente a estas situaciones idealizadas, en muchos casos se aproxima tanto a estas condiciones que podemos admitir este comportamiento ideal sin incurrir en error apreciable, sin embargo, en otros casos las desviaciones pueden ser muy grandes y originarse por formación de canalizaciones del flujo, por recirculación del fluido, o por formación de zonas estancadas o muertas en el reactor. En la Fig. 9-1 se representan algunos casos. En todos los elementos del equipo del proceso, tales como intercambiadores de calor, columnas de relleno y reactores deben evitarse esas desviaciones, que siempre originan una disminución en la eficacia de la instalación.

Los problemas del flujo no ideal están íntimamente relacionados con los de cambio de escala, ya que la decisión de si ha de ensayarse o no en planta piloto depende, en gran parte, de nuestro control sobre las variables mas importantes del proceso. A menudo, el factor no controlable en el cambio de escala es la magnitud de la no idealidad del flujo, y, con frecuencia, este factor difiere ampliamente entre las unidades grandes y las pequeñas; por consiguiente, el desconocimiento de este factor puede conducir a grandes errores en el diseño.

En este capítulo estudiamos el flujo no ideal con bastante amplitud para adquirir una idea intuitiva de la magnitud de este fenómeno en diferentes tipos de reactores, al objeto de saber si han de considerarse o no como ideales, y cómo han de estudiarse en el caso no ideal para abordar su resolución de una manera racional, de acuerdo con los conocimientos actuales sobre esta cuestión.

DISTRIBUCIÓN DEL TIEMPO DE RESIDENCIA DE LOS FLUIDOS EN LOS REACTORES

Si supiéramos exactamente lo que sucede en el interior del reactor, es decir, si dispusiéramos de una representación completa de la distribución de velocidades

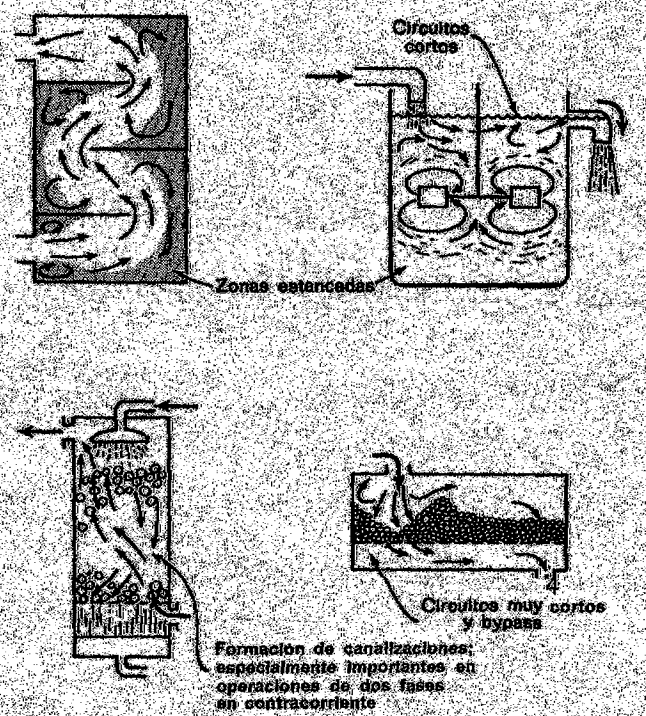


Fig. 9-1. Tipos de flujo no ideal que pueden presentarse en aparatos de procesos.

del fluido, podríamos predecir el comportamiento del reactor. Aunque esta técnica sería magnífica, la complejidad que implicaría sería tal que resultaría impracticable.

Como nos vemos obligados a prescindir de un conocimiento completo sobre el flujo, seamos menos ambiciosos y veamos lo mínimo que hemos de conocer sobre el flujo que nos permita disponer de información suficiente para el diseño. En realidad, en muchos casos no necesitamos conocer muchas cosas; simplemente cuanto tiempo permanece cada una de las moléculas en el recipiente, o más exactamente la distribución de tiempos de residencia de la corriente del fluido. Esta información puede determinarse de manera fácil y directa por un método de investigación empleado ampliamente: el método experimental estímulo-respuesta.

Este capítulo trata, en gran parte, de la distribución del tiempo de residencia (o RTD, residence time distribution) aplicable al flujo no ideal. Indicaremos cuándo

se puede emplear correctamente, cómo ha de emplearse, y qué alternativa tomar cuando no puede emplearse.

Para el conocimiento del «lenguaje» empleado en el estudio del flujo no ideal (véase Danckwerts, 1953), consideramos solamente el flujo estacionario de un solo fluido a través de un reactor, sin reacción y sin cambios de densidad.

Curva E. Distribución de edades del fluido que sale de un recipiente

Es evidente que, en general, los distintos elementos del fluido al seguir diferentes caminos a lo largo del reactor tardarán tiempos diferentes en pasar a su través. La distribución de estos tiempos en la corriente de fluido que sale del recipiente se denomina distribución de la edad a la salida **E**, o distribución del tiempo de residencia RTD del fluido.

Es conveniente representar la RTD de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, es decir

$$\int_0^\infty \mathbf{E}\, dt = 1$$

Este procedimiento se denomina *normalización* de la distribución, y en la Fig. 9-2 se muestra esta distribución en forma normalizada.

De acuerdo con esta representación la fracción de corriente de salida cuya edad* está comprendida entre t y $t + dt$ es

$$\mathbf{E}\, dt$$

La fracción con edad inferior a t_1 es

$$\int_0^{t_1} \mathbf{E}\, dt \qquad (9\text{-}1)$$

mientras que la fracción de material con edad superior a t_1, representada por el área rayada en la Fig. 9-2, es:

$$\int_{t_1}^\infty \mathbf{E}\, dt = 1 - \int_0^{t_1} \mathbf{E}\, dt \qquad (9\text{-}2)$$

La curva **E** es la distribución que ha de tenerse en cuenta en el flujo no ideal. Más adelante mencionaremos otras distribuciones relacionadas con ella que tienen empleos especiales.

* El término «edad» de un elemento en la corriente de salida se refiere al tiempo que dicho elemento permaneció en el recipiente.



10

Mezcla de fluidos

El problema relacionado con la mezcla de fluidos durante la reacción es importante tanto en los sistemas **homogéneos** con reacciones muy **rápidas** como en todos los sistemas **heterogéneos**. Este problema presenta dos aspectos superpuestos: uno el grado ***de segregación*** del fluido, es decir, si la mezcla se efectúa a escala microscópica (mezcla de moléculas individuales) o a escala macroscópica (mezcla de **flóculos**, grupos o agregados de **moléculas**), y otro *el tiempo que tarda en efectuarse* la ***mezcla***, es decir, si el **fluido** se mezcla rápida o lentamente a su paso a través del recipiente.

En primer lugar vamos a considerar el grado de **segregación** de un fluido. Nos conviene definir los **términos** que representan los casos extremos de esta segregación, para lo cual supongamos que el líquido A se puede comportar de las dos formas indicadas en la Fig. 10-1. En la primera el líquido se comporta como lo imaginamos normalmente, con sus moléculas individuales **moviéndose** libremente en su seno y chocando e **intermezclándose** unas con otras; a este líquido le denominamos ***microfluido***. En la segunda forma el líquido A está constituido por un gran número de pequeños paquetes individuales conteniendo un gran número de moléculas cada uno, del orden de 10^{12} a 10^{16}; a este tipo de líquido le denominamos ***macrofluido***.

Cualquier fluido cuyo comportamiento no corresponda a estas características extremas se denomina ***parcialmente segregado***; es decir, un microfluido no presenta segregación alguna, un macrofluido presenta segregación completa, y un fluido

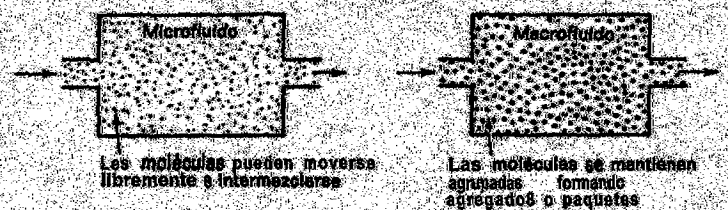


Fig. 10-1. Flujo de microfluido y macrofluido idealizado. No pueden distinguirse entre sí por medio de trazadores; sin embargo, pueden comportarse de modo diferente en las reacciones químicas.

real presenta un grado mayor o menor de segregación de acuerdo con sus propiedades y con el tipo de mezcla que se esté efectuando.

Consideremos ahora el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla. En general, distintos tipos de flujo (unos en los que la mezcla tarda poco en efectuarse y otros en los que tarda mucho) a su paso a través del recipiente pueden dar la misma distribución del tiempo de residencia (RTD); por consiguiente, también hemos de tenerlo en cuenta en la descripción del sistema.

En consecuencia, el grado de segregación afecta esencialmente a la mezcla a nivel molecular, mientras que el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla afecta al tipo de flujo global a través del recipiente.

Como el grado de segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla pueden influir sobre las características de los sistemas de reacción, tanto por lo que respecta a la distribución del producto como a su capacidad, hemos de conocer el tipo de mezcla más adecuado y el modo de favorecerlo. Para ello consideramos los casos extremos de micro y macrofluido, así como los tiempos de mezcla mas grandes y más pequeños. Este estudio va seguido de un breve esbozo de los intentos más recientes para encontrar un modelo que se ajuste al caso intermedio de segregación parcial.

En nuestro desarrollo consideramos, en primer lugar, los sistemas de un solo fluido reaccionante para estudiar después los sistemas en que se ponen en contacto dos fluidos para que reaccionen.

MEZCLA DE UN SOLO FLUIDO

Grado de segregación

Normalmente se supone que todo líquido o gas se halla en estado de **microfluido**, y en todo el estudio que llevamos efectuado hasta ahora sobre reacciones homogéneas hemos considerado que el fluido se comporta como tal microfluido. A continuación vamos a considerar que un solo reactante en estado de macrofluido se trata, sucesivamente, en un reactor discontinuo, en un reactor de flujo en pistón, y en un reactor de mezcla completa, y vamos a ver cómo este estado de agregación puede conducir a resultados diferentes de los que se obtendrían con un microfluido.

Reactor discontinuo. Supongamos que un reactor discontinuo se llena con un macrofluido que contiene el reactante A. Como cada agregado o paquete de este macrofluido se comporta como un pequeño reactor discontinuo, la conversión es la misma en todos los agregados e idéntica a la que se obtendría si el fluido reaccionante fuese un microfluido. Por consiguiente, para las operaciones discontinuas el grado de segregación no afecta ni a la conversión ni a la distribución del producto.

Reactor de flujo en Pistón. Como este reactor puede considerarse como un flujo de pequeños reactores discontinuos que pasan sucesivamente a través del reci-

piente, la *conclusión* obtenida para el reactor discontinuo se hace extensiva a las operaciones de flujo en pistón.

Reactor de flujo en mezcla completa. Cuando se introduce en un reactor de mezcla completa un microfluido que contiene el reactante A, como se indica en la Fig. 10-2, la concentración del reactante desciende inmediatamente hasta un valor más bajo y se mantiene en este valor en todos los puntos del reactor, sin que ningún grupo de moléculas conserve su concentración inicial de A. Podemos caracterizar este comportamiento diciendo que cada molécula pierde su identidad y no puede determinarse su pasado histórico; en otras palabras, analizando el contenido del reactor no podemos saber si una molécula ha entrado recientemente o si lleva mucho tiempo en el reactor.

Para un reactor de mezcla completa en el que se esta tratando un microfluido, la conversión de reactante se calcula por los mismos métodos que para las reacciones homogéneas :

$$X_A = \frac{(-r_A)V}{F_{A0}} \tag{5-9}$$

o cuando no hay variación de densidad:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{(-r_A)\tau}{C_{A0}} \tag{10-1}$$

siendo τ el tiempo medio de residencia del fluido por el reactor.

Cuando se introduce un macrofluido en un reactor de flujo de mezcla completa, la concentración de reactante en los agregados no desciende inmediatamente hasta un valor mas bajo, sino que va disminuyendo paulatinamente como si se tratara de un reactor discontinuo. Por consiguiente, las moléculas del macrofluido no pierden su identidad; su pasado histórico no es desconocido y puede estimarse su edad analizando sus agrupaciones moleculares.

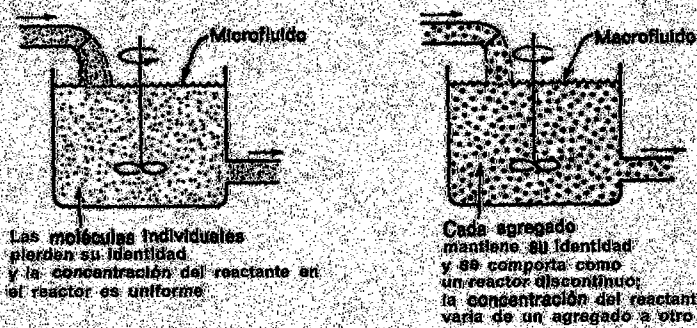


Fig. 10-2. Diferencia entre el comportamiento de los microfluidos y los macrofluidos en reactores de flujo en mezcla completa.

Para determinar la ecuación de diseño de un reactor de **mezcla** completa para un macrofluido, imaginemos, en primer lugar, todos los millones y millones de pequeños agregados del mismo tamaño del macrofluido entremezclándose entre sí y **comportándose** cada uno como un reactor discontinuo. La extensión de la reacción en cada agregado depende solamente del tiempo de permanencia en el reactor y de la cinética de la reacción; cumpliéndose también esto para cualquier agregado de la corriente de salida. Por consiguiente, la fracción de reactante no convertida en la corriente de salida se obtiene determinando la **extensión** de la reacción de todos los agregados de dicha corriente, es decir, para la corriente global de salida de un macrofluido podemos poner:

$$\begin{pmatrix}\text{Fracción de}\\ \text{reactante no}\\ \text{convertido}\end{pmatrix} = \sum_{\substack{\text{Todos los}\\ \text{agregados}\\ \text{de la corriente}\\ \text{de salida}}} \begin{pmatrix}\text{Fracción de reactante}\\ \text{que permanece en un}\\ \text{agregado de edad}\\ \text{comprendida entre}\\ t \text{ y } t + \Delta t\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\text{Fracción de la corriente}\\ \text{de salida constituida}\\ \text{por agregados de edad}\\ \text{comprendida entre}\\ t \text{ y } t + \Delta t\end{pmatrix} \tag{10-2}$$

Como la RTD de los agregados en el reactor viene dada por la función de distribución de edad a la salida, definida en el capítulo 9, la **ec.** (10-2) se transforma en:

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} E\, dt \tag{10-3}$$

Para los reactores de mezcla completa se conoce la función de distribución de edad a la salida; por lo tanto, según lo que hemos visto en el capítulo 9, la **fracción** de la corriente de salida con edad comprendida entre t y $t + dt$, es:

$$E\, dt = \frac{v}{V} e^{-vt/V}\, dt = \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}}\, dt \tag{10-4}$$

Sustituyendo esta expresión en la **ec.** (10-3) resulta:

$$1 - X_A = \frac{C_A}{C_{A0}} = \int_0^\infty \left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} \frac{e^{-t/\bar{t}}}{\bar{t}}\, dt \tag{10-5}$$

Esta es la **ecuación** general para determinar la conversión de un macrofluido en un reactor de **mezcla** completa y puede resolverse si se conoce la cinética de reacción. A continuación consideramos distintos órdenes de reacción.

Para una *reacción de primer orden* la expresión para operaciones discontinuas, deducida en el capítulo 3, es:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} = e^{-kt} \tag{10-6}$$

que también se aplica a la conversión de cualquier agregado aislado. Sustituyendo la **ec.** (10-6) en la **ec. (10-5),** obtenemos:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^\infty e^{-kt} e^{-t/\bar{t}}\, dt$$

que integrada da la expresión para la conversión de un macrofluido en un reactor de mezcla completa:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k\bar{t}} \tag{10-7}$$

Esta ecuación es **idéntica** a la que se obtiene para la reacción de primer orden de un microfluido (véase por ejemplo la **ec.** (6-5)); por consiguiente, encontramos que para las reacciones de primer orden el grado de segregación no influye en la conversión.

Para una *reacción de segundo orden* **con** un solo reactante, la ecuación de conversión en un reactor discontinuo, deducida de la **ec.** (3-16), es:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} = \frac{1}{1 + C_{A0}k\bar{t}} \tag{10-8}$$

Sustituyendo la **ec. (10-8)** en la (10-5) obtenemos:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{\bar{t}} \int_0^\infty \frac{e^{-t/\bar{t}}}{1 + C_{A0}k\bar{t}}\, dt$$

Haciendo $\alpha = 1/C_{A0}k\bar{t}$ y operando en unidades de tiempo reducido $\theta = t/\bar{t}$, esta expresión se convierte en:

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \alpha e^\alpha \int_\alpha^\infty \frac{e^{-(\alpha+\theta)}}{\alpha + \theta}\, d(\alpha + \theta) = \alpha e^\alpha \text{ie}(\alpha) \tag{10-9}$$

Esta es la expresión correspondiente a la conversión, para la reacción de segundo orden, de un macrofluido en un reactor de mezcla completa. La integral, representada por **ei(α)** o por **—Ei** (-α) se denomina *integral exponencial;* sola-

mente es función de α y su valor se encuentra en numerosas tablas de integrales. Esta ecuación se puede comparar con la expresión correspondiente de los microfluidos :

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + C_A kt} \tag{10-10}$$

Para una *reacción de orden n*, la conversión en un reactor discontinuo puede calcularse por los métodos indicados en el capítulo 3, dando:

$$\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)_{\text{discontinuo}} = [1 + (n - 1)C_{A0}^{n-1}kt]^{1/(1-n)} \tag{10-11}$$

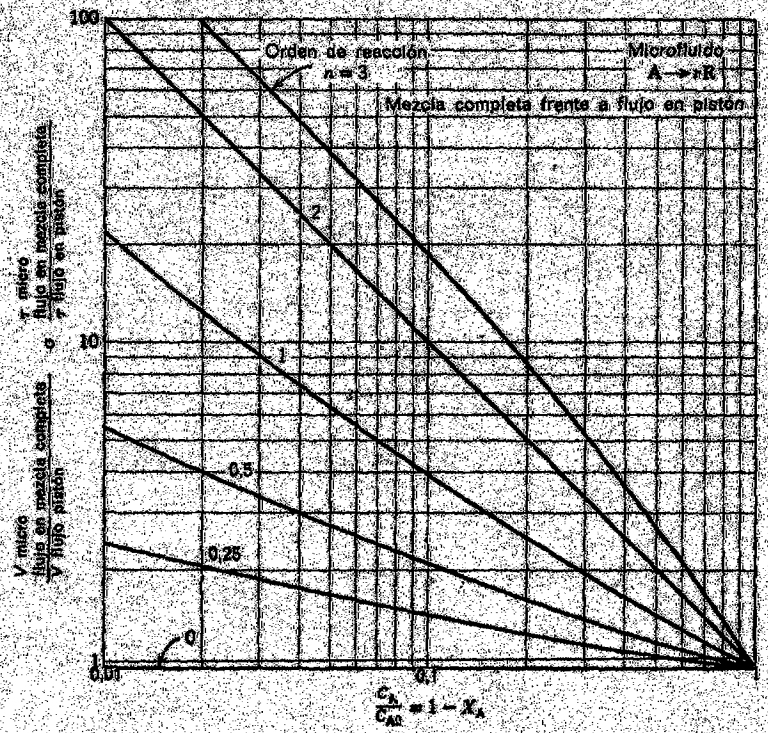


Fig. 10-3. Comparación entre el comportamiento de un reactor de flujo en mezcla completa y un reactor de flujo en pistón, cuando en ambos se está tratando un microfluido con ecuaciones cinéticas de orden n y $\varepsilon_A = 0$.

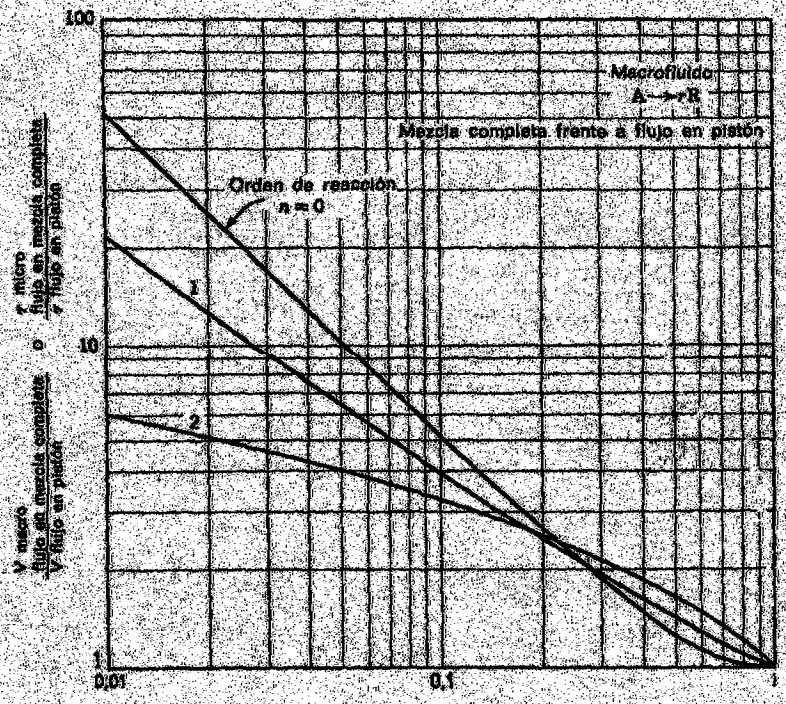


Fig. 10-4. Comparación entre el comportamiento de un reactor de flujo en mezcla completa y un reactor de flujo en pistón, cuando en ambos se está tratando un macrofluido con ecuaciones cinéticas de orden n y $\varepsilon_A = 0$.

Sustituyendo en la **ec. (10-5)** da la conversión de un macrofluido para una reacción de orden n.

En las **Figs. 10-3, 10-4 y 10-6** se representa gráficamente la diferencia entre el comportamiento de los macro y microfluidos en los reactores de mezcla completa. **Obsérvese** que al aumentar la segregación aumenta el rendimiento del reactor para reacciones de orden mayor que la unidad y disminuye para reacciones de **orden** menor que la unidad. En la Tabla 10-1 se resumen las relaciones empleadas para la construcción de estos diagramas. Greenhalgh y otros (1959) emplearon un tipo de representación distinto al de estas gráficas.

Mezcla de fluidos con tiempos de mezcla pequeña y grande

Cada tipo de flujo de fluido que atraviesa un recipiente lleva **asociada** una

TABLA 10-1. Ecuaciones de conversión, en reactores ideales, para macrofluidos y microfluidos con $\varepsilon = 0$

	Flujo en pistón	Mezcla completa	
	Microfluido o macrofluido	Microfluido	Macrofluido
Ecuación cinética general	$\tau = -\int_{C_0}^{C} \frac{dC}{-r}$	$\tau = \frac{C_0 - C}{-r}$	$\frac{C}{C_0} = \int_0^\infty \left(\frac{C}{C_0}\right)_{\text{discreto/flujo}} e^{-s/\tau}\, ds$
Reacción de orden n	$\frac{C}{C_0} = [1 + (n-1)R]^{1/(1-n)}$	$\left(\frac{C}{C_0}\right)^n R + \frac{C}{C_0} - 1 = 0$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{\tau}\int_0^\infty [1 + (n-1)C_0^{\,n-1}kt]^{1/(1-n)} e^{-s/\tau}\, ds$
($R = C_0^{n-1}k\tau$)	$R = \frac{1}{n-1}\left[\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right]$	$R = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right)\left(\frac{C_0}{C}\right)^n$	
Reacción de orden 0 $\left(R = \frac{k\tau}{C_0}\right)$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \le 1$ $C = 0, \quad R > 1$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R, \quad R \le 1$ $C = 0, \quad R > 1$	$\frac{C}{C_0} = 1 - R + Re^{-1/R}$
Reacción de primer orden ($R = k\tau$)	$\frac{C}{C_0} = e^{-R}$ $R = \ln\frac{C_0}{C}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$
Reacción de segundo orden ($R = C_0 k\tau$)	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+R}$ $R = \frac{C_0}{C} - 1$	$\frac{C}{C_0} = \frac{-1 + \sqrt{1+4R}}{2R}$ $R = \left(\frac{C_0}{C} - 1\right)\frac{C_0}{C}$	$\frac{C}{C_0} = \frac{e^{1/R}}{R}\text{Ei}\left(\frac{1}{R}\right)$

$R = C_0^{n-1}k\tau$, módulo de reacción para una reacción de orden n, un factor de tiempo o de capacidad.
$\varepsilon = 1$ ya que siempre $\varepsilon = 0$.

función de distribución del tiempo de residencia RTD, o una función de distribución de edad de salida E perfectamente definidas; sin embargo, no se cumple la condición inversa, es decir, cada RTD no define un tipo específico de flujo. Por consiguiente, distintos tipos de flujo (unos con un tiempo de **mezcla** de fluidos pequeño y otros grande) pueden dar la misma RTD.

Vamos a determinar los tipos de flujo que corresponden a diferentes RTD.

RTD **pulsación** idealizada. Por consideraciones teóricas se deduce que el único tipo de flujo que se ajusta a esta RTD es aquel en el que no hay intermezcla de fluidos de edades diferentes, es decir el de flujo en pistón. En consecuencia, es igual que se trate de *micro* o de *macrofluido*. Por otra parte, como no hay mezcla de fluidos de edades diferentes no le afecta el que el tiempo de mezcla sea grande o **pequeño**.

RTD exponencial **decreciente**. Puede dar esta RTD el reactor de flujo en mezcla completa. Sin embargo, otros tipos de flujo puede dar también esta RTD; por ejemplo, un conjunto de reactores de flujo en pistón de longitud conveniente dispuestos en paralelo, un reactor de flujo en **pistón** con corrientes laterales, o una **combinación** de estos. En la Fig. **10-5** se representan algunos de estos modelos. **Obsérvese** que en los modelos *a* y *b* los elementos de fluido que entran al sistema

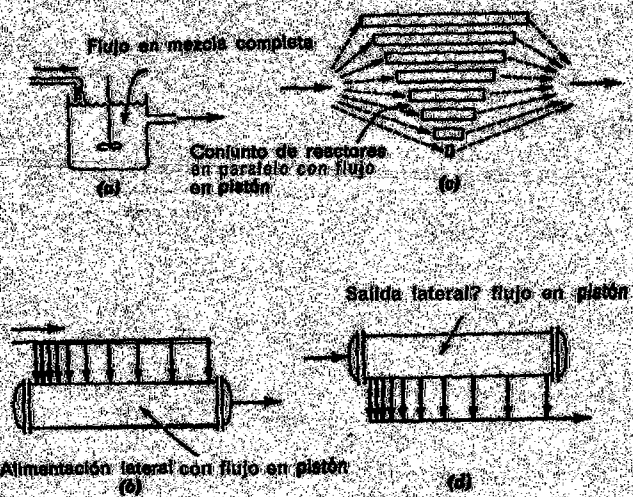


Fig. 10-5. Cuatro dispositivos de contacto que pueden dar la misma RTD exponencial decreciente. Los casos *a* y *b* representan la mezcla más rápida posible de elementos de fluido de edades diferentes, mientras que en los casos *c* y *d* esta mezcla se efectúa lo más tarde posible.

se mezclan inmediatamente con elementos de edades diferentes, mientras que en los modelos c y *d* no se efectúa este tipo de mezcla.

Ahora bien, por definición de macrofluido la mezcla a escala molecular se efectúa con tiempos de mezcla grandes (no de modo absoluto) en todos estos modelos de flujo. Por otra parte, para microfluidos los tiempos de mezcla más pequeños posibles se obtienen con los modelos *a* y *b*, mientras que los tiempos de mezcla más grandes se obtienen con los modelos c y *d*. Por consiguiente, la conversión para macrofluidos (en todos los casos) y para microfluidos cuando el tiempo de mezcla es máximo, será la misma y vendrá dada por la ec. (10-5), mientras que la conversión para microfluidos cuando el tiempo de mezcla es mínimo viene dada por la ecuación general de diseño de los reactores de mezcla completa, ecs. (10-1) 6 (5-13).

RTD arbitraria. Por extensión de este razonamiento vemos que cuando la RTD está próxima a la de flujo en pistón, tanto el estado de segregación del fluido como el hecho de que el tiempo de mezcla sea grande o pequeño, tienen poca influencia sobre la conversión. Sin embargo, cuando la RTD se aproxima a la exponencial decreciente del flujo en mezcla completa, el estado de segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla tienen cada vez mayor importancia.

Para una RTD arbitraria un caso extremo de comportamiento está representado por el macrofluido y por el microfluido con un tiempo de mezcla grande; en este caso la expresión de diseño viene dada por la ec. (10-3). El otro caso extremo está representado por el microfluido con un tiempo de mezcla mínimo; para este caso la expresión de diseño ha sido deducida por Zwietering (1959) pero su empleo resulta difícil. Para un estudio general de estos casos extremos en función de los modelos de flujo de las Figs. 10-5 *b* y 10-5 *d*, véase también Weinstein y Adler (1967).

Aunque estos casos extremos dan los límites superior e inferior de la conversión esperada en los recipientes reales, generalmente resulta más sencillo y preferible deducir un modelo que se aproxime suficientemente al recipiente real, y calcular después las conversiones a partir de este modelo. En realidad esto es lo que hemos hecho para la construcción gráfica de la Fig. 9-23 con reacciones de segundo orden y dispersión axial.

Resumen de conclusiones para un solo fluido

1. ***Factores que afectan a las características de un reactor.*** En general podemos escribir:

$$\text{Características: } X_A \text{ o } \varphi\left(\frac{R}{A}\right) = f\left(\begin{array}{l}\text{cinética, RTD, grado de segregación,}\\ \text{tiempo que tarda en efectuarse la}\\ \text{mezcla}\end{array}\right) \qquad (10\text{-}12)$$

2. ***Efecto de la cinética o del orden de reacción.*** La segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla afectan a la conversión del reactante del modo siguiente:

Para $n > 1$ . . . X_{macro} y $X_{\text{micro, tiempo de mezcla grande}} > X_{\text{micro, tiempo de mezcla pequeño}}$

Para $n < 1$ se cumple la desigualdad inversa, y para $n = 1$ la conversión no depende de estos factores. De acuerdo con estos resultados, la segregación y el tiempo de mezcla grande aumentan la conversión cuando $n > 1$, y la disminuyen cuando es $n < 1$.

3. ***Efecto de los factores de mezcla sobre las reacciones de orden distinto a uno.*** La segregación no tiene influencia alguna en el flujo en pistón; sin embargo, influye cada vez más sobre la eficacia del reactor a medida que la RTD va pasando de flujo en pistón a flujo en mezcla completa.

El tiempo que tarda en efectuarse la mezcla no tiene influencia alguna en los macrofluidos en cualquier flujo y para el flujo en pistón en cualquier fluido; sin embargo, cada vez afecta más a la eficacia a medida que la RTD se aproxima al flujo en mezcla completa y cuando el comportamiento se va aproximando al de microfluido.

4. ***Efecto de la conversión.*** Para conversión baja X no depende de la RTD, del tiempo en que tarda en efectuarse la mezcla, ni de la segregación. Para conversiones intermedias, la RTD empieza a influir sobre X, sin embargo, el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla y la segregación aún no tiene prácticamente influencia. Este es el caso del ejemplo (10-1). Finalmente, para conversiones altas todos estos factores pueden tener gran importancia.

5. ***Efecto sobre la distribución del producto.*** Aunque la segregación y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla generalmente pueden despreciarse cuando se trata de reacciones simples, en el caso de reacciones múltiples el efecto de estos factores sobre la distribución del producto puede ser de gran importancia, aun para conversiones bajas.

Como ejemplo, consideremos la polimerización con radicales libres. Cuando se forman radicales libres en diversos puntos del reactor se disparan reacciones en cadena extremadamente rápidas, a veces con miles de etapas en una fracción de segundo. Por consiguiente, la velocidad de reacción y la conversión en un punto pueden ser muy altas. En este caso las regiones inmediatas de las moléculas reaccionantes y crecientes, es decir el grado de segregación del fluido, puede afectar mucho al tipo de polímero formado.

Ejemplo 10-1. Efecto de la segregación y del tiempo en que tarda en efectuarse la mezcla sobre la conversión

En un reactor cuya RTD es la que se representa en la Fig. 10-E1 se efectúa una reacción de segundo orden. Calcúlese la conversión para los esquemas de flujo indicados en esta figura. Para simplificar los cálculos tómese $C_0 = 1$, $k = 1$ y $\tau = 1$ para cada unidad.

Como el tiempo medio de residencia en el sistema de los dos reactores es $\bar{t} = 2$ min, tenemos:

$$c = \int_1^\infty \frac{e^{\bar{t}-t}}{\bar{t}+t}\,dt$$

y sustituyendo $\bar{t} + t$ por x obtenemos la integral exponencial:

$$C = \int_2^\infty \frac{e^{2-x}}{x}\,dx = e^2 \int_2^\infty \frac{e^{-x}}{x}\,dx = e^2 \mathrm{ei}(2)$$

En cualquier tabla de integrales encontramos que ei(2) = 0,04890, con lo que :

Microfluido-tiempo de mezcla grande y macrofluido-tiempo de mezcla grande o pequeño:

$$C = 0{,}362$$

Los resultados de este ejemplo confirman las conclusiones anteriores de que los macrofluídos y los microfluidos con tiempo de mezcla grande conducen a conversiones más altas que los microfluidos con tiempo de mezcla pequeño para reacciones de órdenes mayores que la unidad. La diferencia es pequeña, en este caso, porque los grados de conversión son bajos; sin embargo, estas diferencias se hacen mayores al acercarse las conversiones a la unidad.

Modelos para segregación parcial

Se han sugerido numerosos métodos para el tratamiento de grados intermedios de segregación. Indicamos brevemente a continuación algunos de ellos.

Intensidad de segregación. Danckwerts (1958) consideró que en la segregación parcial, moléculas de edades y composiciones diferentes, se intermezclan y se difunden con cierta extensión de agregado a agregado. Sin embargo, supone que las fluctuaciones en la composición originadas por estas perturbaciones dentro de un agregado se equilibran rápidamente, de modo que si se efectuara un análisis se obtendría solamente la edad media o la composición media del agregado. Basándose en esto define la intensidad de segregación de un fluido en un recipiente como:

$$J = \frac{\text{variación de la edad media de los agregados}}{\text{variación de las edades de las moléculas individuales}} =$$

$$= \frac{\sigma^2_{\text{agregados}}}{\sigma^2_{\text{moléculas}}} = \frac{\sigma^2_{\text{agregados}}}{\int_0^\infty (t-\bar{t})^2 E\,dt} \qquad (10\text{-}13)$$

Con esta definición el límite superior de J es la unidad para un macrofluido y cualquier RTD. El límite inferior es cero para un microfluido con flujo en mezcla completa; para cualquier otro RTD el límite inferior para un microfluido se encuentra entre cero y uno, según la RTD. Obsérvese que con esta definición J no es una medida independiente del grado de segregación ya que también se tiene en cuenta la RTD. Por otra parte, ha de conocerse también el tiempo necesario para que se efectúe la mezcla antes de que puedan determinarse las conversiones de acuerdo con esta definición.

En vez de edades podríamos medir concentraciones de los componentes y extender esta medida al grado de segregación de corrientes separadas de fluidos. Para un conocimiento más amplio de esta aproximación a la segregación parcial véase Danckerts (1957, 1958), Zwietering (1959) y Rippin (1967). Hemos de indicar que ha sido difícil aplicar estos conceptos a los sistemas reales.

En el problema 10-10 se aclara esta definición con un ejemplo sencillo e irreal.

Modelo de coalescencia. Curl (1963) propuso una medida distinta de la segregación parcial basada en el modelo de la fase dispersa de gotas que fluyen a través de un tanque con agitación ideal. Supóngase que tiene lugar una reacción en estas gotas; entonces, si no hay coalescencia de gotas todas ellas tendrán concentraciones diferentes y esta fase se comportará como un macrofluido. Por el contrario, si hay coalescencia de gotas y dispersión posterior, sus composiciones tenderán a igualarse a medida que aumente el número de coalescencias y dispersiones, y el comportamiento de esta fase se aproximará al de un microfluido. Por consiguiente, el parámetro de coalescencia de este modelo es:

$$Z = \begin{pmatrix}\text{número medio de coalescencias experimentado por}\\ \text{una gota a su paso a través del recipiente}\end{pmatrix} \qquad (10\text{-}14)$$

y con esta definición

$Z \to 0$ representa un macrofluido

$Z \to \infty$ representa un microfluido

Spielman y Levenspiel (1965) indicaron cómo puede obtenerse fácilmente la conversión a partir de este modelo utilizando un método de Monte Carlo modificado. En la Fig. 10-6 se representan las curvas obtenidas por estos investigadores para segregación parcial en reacciones de orden cero y orden dos. También pusieron de manifiesto la versatilidad de este procedimiento, que puede utilizarse para cualquier cinética, para reacciones simples y múltiples, para corrientes de alimentación múltiple, y para cualquier RTD. Recientemente Rao y Dunn (1970) utilizaron la aproximación de Monte Carlo para reacciones con una sola corriente y con corrientes separadas por alimentaciones laterales en flujo disperso en pistón.

Modelo de dos entornos. En este modelo Ng y Rippin (1965) consideran que un reactor con RTD arbitraria está constituido por agrupaciones de fluido no mezclado que entra (entorno de entrada) y agrupaciones de fluido ya mezclado (entorno de salida). Además proponen los posibles mecanismos siguientes, por medio de los cuales el fluido se mueve de un entorno a otro:

a) La velocidad de transporte es proporcional a la cantidad de sustancia que permanece en el entorno de entrada.

b) La velocidad de transporte es proporcional a la diferencia de concentración entre los dos entornos.

Estos mecanismos reflejan sucesivamente el transporte turbulento y el difusional. Aún así, para cualquier RTD arbitraria, este modelo no tiene en cuenta el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla.

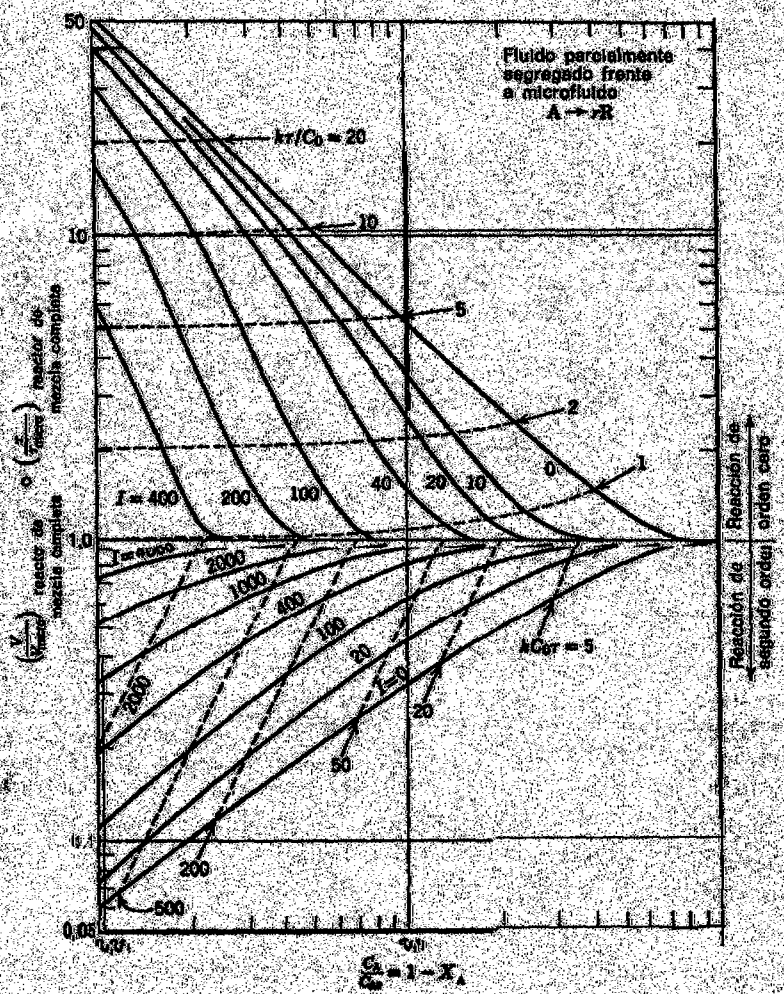


Fig. 10-6. Comparación entre el funcionamiento de los reactores de mezcla completa en el tratamiento de fluidos con coalescencia (parcialmente segregados) y microfluidos, para reacciones de orden cero y con orden dos, con $\varepsilon_A = 0$.

Suzuki (1970) propuso un modelo algo similar, a excepción de que las agrupaciones del fluido que entra se reducen a una velocidad que depende de su tamaño y de la potencia de agitación. Con este modelo no resultan difíciles los **cálculos**

de la conversión para un reactor de mezcla completa. Para visualizar este modelo imaginemos que entran en un recipiente grandes cubos de hielo (entorno de entrada), **después** se rompen y funden para dar agua (entorno de salida); la corriente de salida estará constituida por agua y cubos de hielo de distintos tamaños parcialmente fundidos.

Aplicaciones y extensiones. Vamos a estimar cuanto tiempo mantiene su identidad un elemento de un fluido ordinario. En primer lugar, todos los elementos *grandes se* rompen para dar elementos más pequeños por acción de la turbulencia originada por los agitadores, **deflectores**, etc.; la teoría de mezcla estima el tiempo necesario para esta ruptura.

Los *elementos pequeños* pierden su identidad por acción de la difusión molecular, y la ecuación de recorrido aleatorio de Einstein estima este tiempo por:

$$t = \frac{(\text{tamaño del elemento})^*}{(\text{coeficiente de difusión})} = \frac{d^2_{\text{elemento}}}{\mathscr{D}}$$

Por consiguiente, un elemento de agua de 1 micrón de **tamaño** debe perder su identidad en un tiempo muy corto, aproximadamente:

$$t = \frac{(10^{-4}\ \text{cm})^2}{10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}} = 10^{-3}\ \text{seg}$$

mientras que un elemento de un **polímero** viscoso de tamaño de 100 micras y 1000 veces mas viscoso que el agua **mantendrá** su identidad durante un tiempo grande, aproximadamente:

$$t = \frac{(10^{-2}\ \text{cm})^2}{10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}} = 10^{3}\ \text{seg} \approx 3\ \text{h}$$

En consecuencia, los fluidos ordinarios se comportan como microfluidos excepto cuando las sustancias son muy viscosas y en sistemas en que se están efectuando reacciones muy rápidas.

Los conceptos de micro y macrofluido tienen una particular importancia en los sistemas **heterogéneos** ya que generalmente una de las dos fases de estos sistemas se aproxima a un macrofluido. Por ejemplo, la fase sólida de un sistema **sólido-fluido** puede tratarse exactamente como un macrofluido porque cada partícula del sólido es un agregado distinto de moléculas. Entonces, para estos sistemas el punto de partida para el **diseño** es la **ec.** (10-3) con la expresión cinética adecuada. También, como ejemplo, tenemos que la fase dispersa de un sistema líquido-líquido está parcialmente segregada. Esta segregación aumenta a medida que disminuye

la coalescencia de las gotas. En este caso se aplica directamente el modelo de coalescencia de Curl de la segregación parcial.

En los capítulos siguientes aplicamos estos conceptos de micro y macrofluidos a distintos tipos de sistemas heterogéneos.

MEZCLA DE DOS FLUIDOS MISCIBLES

Vamos a considerar ahora el proceso de mezcla de dos fluidos reactantes A y B totalmente miscibles, cuando entran simultáneamente al reactor en dos corrientes separadas. La mezcla de dos fluidos inmiscibles se estudiara en los capítulos correspondientes a las reacciones heterogéneas y dejamos para aquel lugar el estudio de estos sistemas.

Cuando se mezclan dos fluidos miscibles A y B, suponemos que primero se forma una mezcla homogénea y después se efectúa la reacción. Sin embargo, cuando el tiempo necesario para que resulte homogénea la mezcla de A y B no es pequeño con respecto al tiempo necesario para que se efectúe la reacción, habrá reacción durante el proceso de mezcla. En este caso será importante el problema de la mezcla, acentuándose para las reacciones muy rápidas o cuando los fluidos reactantes son muy viscosos.

Para ayudar a comprender lo que ocurre cuando dos fluidos reaccionantes A y B se ponen en contacto y se mezclan, supongamos que disponemos de A y B en los estados de macro y microfluido. En un reactor mezclamos A micro con B micro, y en otro reactor mezclamos A macro con B macro, y dejamos que reaccionen. En las condiciones de A y B como microfluidos se comportan del modo esperado y la reacción también se efectúa del modo esperado. Sin embargo, cuando se encuentran en estado de macrofluidos no se producirá reacción porque las moléculas de A no pueden ponerse en contacto con las de B. Estos dos casos se representan en la Fig. 10-7, para los comportamientos extremos.

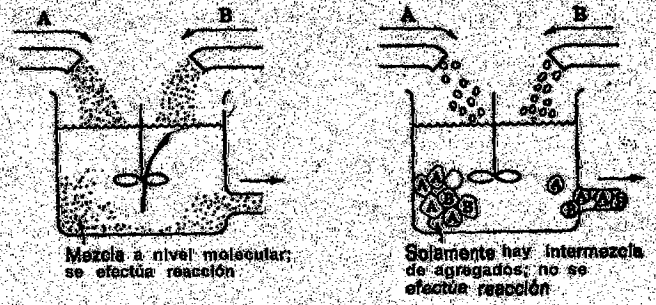


Fig. 10-7. Diferencia entre el comportamiento de microfluidos y macrofluidos en la reacción de A con B.

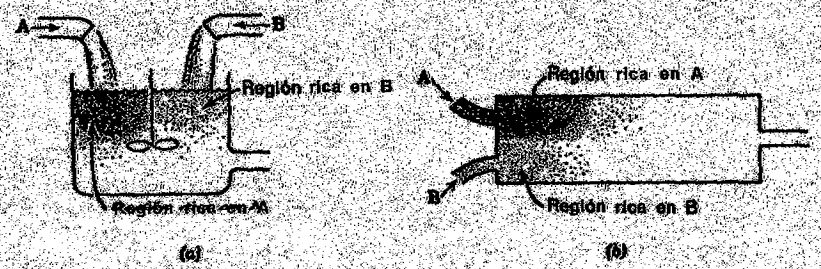


Fig. 10-8. Segregación parcial en la mezcla de dos fluidos miscibles en un reactor

Veamos ahora cómo se comporta el sistema real representado en la Fig. 10-8 con zonas de fluido ricas en A y zonas de fluido ricas en B.

Aunque la segregación parcial requiere un aumento en el tamaño del reactor, ésta no es la única consecuencia; por ejemplo, cuando los reactantes son fluidos viscosos y se mezclan en un reactor de tanque con agitación o en un reactor discontinuo, frecuentemente se forman capas o fibras de un fluido en el otro. La reacción se efectúa a diferentes velocidades a lo largo del reactor y el producto resultante tiene propiedades diferentes de un punto a otro. Esto puede conducir a situaciones comerciales inaceptables, como en el caso de las reacciones de polimerización en las que el monómero ha de estar íntimamente mezclado con el catalizador. Para reacciones de este tipo el problema de la mezcla es de la mayor importancia y frecuentemente la velocidad de reacción y la uniformidad del producto son función de la potencia de agitación suministrada al fluido.

Para reacciones rápidas, el aumento del tamaño del reactor debido a la segregación no es grande, aunque adquieren importancia otros efectos secundarios. Por ejemplo, si el producto de reacción es un precipitado sólido, el tamaño de las partículas del precipitado puede estar afectado por la velocidad de intermezcla de los reactantes, como se sabe muy bien en los laboratorios de análisis. Como otro ejemplo tenemos las mezclas obtenidas por reacciones gaseosas a temperaturas elevadas; pueden contener cantidades apreciables de un compuesto que nos interesa, debido a que el equilibrio termodinámico está favorecido a estas temperaturas; para separar este componente puede ser necesario enfriar el gas, y como el descenso en la temperatura tiene efecto desfavorable sobre el equilibrio, tendrá lugar la desaparición del producto deseado. Para evitar esto y «congelar» la composición de la mezcla en las condiciones de temperatura elevada, el enfriamiento ha de hacerse rápidamente. Cuando el método de operación empleado supone la mezcla de gases a temperatura elevada con un gas inerte frío, el resultado depende fundamentalmente de la velocidad con que se puede eliminar la segregación. Finalmente, algunos de los muchos fenómenos o el resultado final de los fenómenos

que están íntimamente ligados e influenciados por la velocidad e intensidad de la mezcla de los fluidos son: la longitud, el tipo y la temperatura de combustión de la llama, los productos de combustión obtenidos, el funcionamiento de los eyectores, y las propiedades físicas de los polímeros que dependen de la **distribución** del peso molecular del material.

Distribución del producto en reacciones múltiples

Cuando en la mezcla de dos fluidos se producen reacciones múltiples en extensión apreciable antes de lograr la homogenidad, la segregación es importante y puede afectar a la distribución de los productos.

Consideremos las reacciones consecutivas-competitivas en fase homogénea:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R \qquad (10\text{-}15)$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

que se efectúan al verter A y B en un reactor discontinuo. Si las reacciones son suficientemente lentas para que el contenido del reactor se haga uniforme antes de que se efectúe la reacción, la cantidad máxima de R formada será función de la relación k_2/k_1. Este caso, estudiado en el capítulo 7, es uno en el que puede suponerse comportamiento de **microfluido**. Sin embargo, si los fluidos son muy viscosos o si

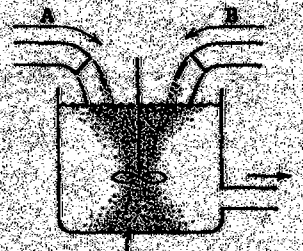


Fig. 10-8. Cuando la velocidad de reacción es muy alta existen en el reactor zonas de no homogeneidad. Esta condición resulta perjudicial para obtener rendimientos elevados del producto intermedio R en las reacciones

$$A + B \rightarrow R$$

$$R + B \rightarrow S$$

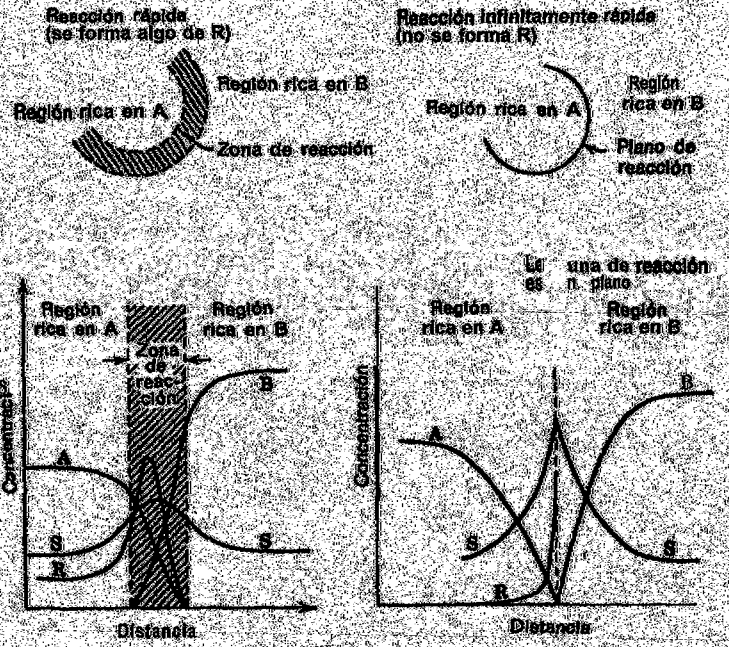


Fig. 10-10. Perfiles de concentración de los componentes de las reacciones $A + B \rightarrow R$, $R + B \rightarrow S$, en un lugar representativo del reactor entra un fluido rico en A y un fluido rico en B, para reacciones muy rápidas o infinitamente rápidas.

las reacciones son suficientemente **rápidas**, la reacción tendrá lugar en zonas estrechas entre las regiones de concentración elevada de A y de concentración elevada de B, como se indica en la Fig. 10-9. La zona de velocidad de reacción elevada contiene una concentración de R mayor que el resto del fluido. De acuerdo con el tratamiento cualitativo de esta reacción considerado en el capítulo 7, cualquier no homogenidad en A y R **hará** que disminuya la formación de R, por lo tanto, la **segregación** parcial de reactantes disminuye la formación del producto intermedio.

Al aumentar la velocidad de reacción la zona de reacción se hace más estrecha y, en el límite, para reacciones *infinitamente* rápidas, se transforma en una superficie de separación entre una región rica en A y otra región rica en B, por lo que R

se formará solamente en esta superficie. Para el estudio del proceso consideremos una molécula de R que se formó en el plano de reacción: si inicia su movimiento al azar (difusión) hacia el interior de la zona A y nunca retrocede hacia la zona B, no volverá a reaccionar. En cambio, si inicia el movimiento hacia el interior de la zona B, o si en cualquier instante atraviesa el plano de reacción y penetra en la zona B, reaccionará con B para formar S. Según un interesante estudio de probabilidades, realizado por Feller (1957), en relación con los juegos al azar, podemos demostrar que la probabilidad de que una molécula de R escape de la zona B, disminuye a medida que aumenta el número de etapas de difusión. Esta conclusión se cumple independientemente del tipo de movimiento de la molécula de R. Por lo tanto deducimos que no se forma nada de R, pues considerando lo expuesto en el capítulo 7, una reacción infinitamente rápida conduce a una heterogeneidad máxima de A y R en la mezcla, con lo cual no se forma R. En la Fig. 10-10 se representan las concentraciones de las sustancias para una reacción característica de interfase y se aclaran estos conceptos.

Este comportamiento de las reacciones múltiples podría suministrarnos una herramienta poderosa para el estudio de la segregación parcial en sistemas homogéneos. Ha sido empleado recientemente por Paul y Treybal (1971) que simplemente vertieron el reactante B en un recipiente que contenía el reactante A y midieron la cantidad de R formada para la reacción muy rápida de la ec. (10-15).

Estas consideraciones sobre el comportamiento en condiciones extremas sirven de guía para la selección y el diseño de la instalación que favorezca la formación del producto intermedio, cuando la reacción es muy rápida. Lo importante es lograr homogeneidad de A y R en la mezcla reaccionante antes de que la reacción se haya efectuado en cualquier extensión significativa. Esto se puede hacer:

a) Haciendo que la zona de reacción sea lo más amplia posible por medio de una agitación violenta.

b) Dispersando B en A en forma de partículas lo más pequeñas posible en lugar de dispersar A en B.

c) Disminuyendo la velocidad de reacción.

La intermezcla y reacción de corrientes separadas, como se indica en la Figura 10-8 *b*, probablemente sean más fáciles de estudiar por el método de coalescencia de Curl- (1963), utilizando el método de Monte Carlo, de modo parecido a lo que han hecho Rao y Dunn (1970) y Rao y Edwards (1971).

REFERENCIAS

Curl, R. L., *A. I. Ch. E. Journal*, 9,175 (1963).
Danckwerts, P. V., *Chem. Eng. Sci.*, 7, 116. (1958 *a*).
—, *Chem.* Eng. SO., 8, 93 (1958 *b*).
Feller, W., *An Introduction to Probability Theory and its Applications*, Vol. I, segunda edición, John Wiley and Sons, New York, 1957, p. 254.
Greenhalgh, R. E., Johnson, R. L., y Nott, H. D., *Chem. Eng. Progr.*, 55, no. 2, 44 (1959).

Ng, D. Y. C., y Rippin, D. W. T., *Third Symposium on Chemical Reaction Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1965.
Paul, E. L., y Treybal, R. E., *AIChE Journal*, 17, 718 (1971).
Rao, D. P., y Dunn, I. J., *Chem. Eng. Sci.*, 25, 1275 (1970).
— y Edwards, L. L., *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 10, 389 (1971).
Rietema, K., *Chem. Eng. Sci.*, 8, 103 (1958).
Rippin, D. W. T., *Chem. Eng. Sci.*, 21, 247 (1967).
Spielman, L. A., y Levenspiel, O., *Chem. Eng. Sci.*, 20, 247 (1965).
Suzuki, M., comunicación privada, 1970.
Weinstein, H., y Adler, R. J., *Chem. Eng. Sci.*, 22, 65 (1967).
Zwietering, Th. N, *Chem Eng. Sci.*, 11, 1 (1959).

PROBLEMAS

10-1. Demuéstrese que son idénticas las ecuaciones de diseño para un macrofluido en flujo en pistón [ec. (10-1)] y para un microfluido en flujo en pistón [ec. (5-21)] en el caso de una reacción de primer orden con $\varepsilon = 0$.

10-2. Idéese un esquema para aclarar la diferencia del comportamiento de las reacciones de segundo orden en función de la RTD, el grado de segregación, y el tiempo que tarda en efectuarse la mezcla.

10-3. Dedúzcase la expresión dada en la Tabla 10-1 para las reacciones de orden *cero* de un microfluido en un reactor de mezcla completa. Rietema (1958) fue el primero en demostrar que, en las reacciones de orden cero, la conversión puede aproximarse por el comportamiento de gotas de concentración elevada que reaccionan con una fase continua en condiciones tales que el factor controlante es la transferencia de materia entre fases.

10-4. Dedúzcase la expresión que dé la conversión de un macrofluido en dos reactores de mezcla completa del mismo tamaño para una reacción de orden cero. Si para un microfluido la conversión es del 99 %, ¿cuál será para un macrofluido que tenga la misma velocidad de reacción?

10-5. Repítase el problema anterior para una reacción de segundo orden.

10-6. A través de tres tanques en agitación conectados en serie circulan gotas dispersas y no coalescentes que contienen el reactante A. El tiempo medio de permanencia en cada tanque es de 1,5 horas y el coeficiente cinético para la reacción de primer orden es 0,1 min. Calcúlese la conversión fraccional de A en la corriente de salida de estos tres reactores.

10-7. Para la reacción infinitamente rápida:

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

selecciónese un modelo para la difusión de R desde la superficie de reacción entre la región rica en A y la región rica en B, y calcúlese la fracción de un conjunto dado de moléculas formadas en la interfase que permanece todavía sin reaccionar después de 5, 10 y 15 etapas de difusión. Represéntese esta curva. El resultado sirve para confirmar la conclusión de que en el límite, para una reacción infinitamente rápida, no se obtiene producto intermedio R.

10-8. En presencia de un catalizador, el reactante A se descompone de acuerdo con la ecuación cinética de primer orden:

$$A \xrightarrow[\text{catalizador}]{k_1} R \qquad R \xrightarrow[\text{catalizador}]{k_2} S$$

El reactante A y el catalizador se introducen separadamente en un reactor de mezcla completa; A forma la fase dispersa y el catalizador se introduce en la fase continua.

a) Determínese cómo transcurre la reacción y cuál es el valor de $C_{R,\,máx}$ suponiendo que la composición es uniforme en cada gota de la fase dispersa, que no hay movimiento de A o R hacia el interior de la fase continua, y que la concentración del catalizador es idéntica dentro de todas las gotas.

b) Compárese con el caso en que el reactante A forme la fase continua y el catalizador la dispersa.

10-9. Repítase el problema anterior con la modificación siguiente: El catalizador se sustituye por B y la reacción es

$$A + B \xrightarrow{k_1} R$$

$$R + B \xrightarrow{k_2} S$$

de ecuación cinética elemental de segundo orden.

10-10. En la Fig. 10-P10 se representan tres agrupaciones diferentes de sustancias en un reactor continuo de flujo que contienen exactamente 16 moléculas.

a) Determínese la intensidad de segregación I en cada uno de los casos.

b) ¿Qué representan estos tres casos en función del grado de segregación del fluido?

10-11. En un reactor discontinuo se introduce un sustrato ($C_{A0} = 2$ mol/l) y una enzima ($C_{e0} = 0{,}001$ mol/l). Reaccionan, se convierte el 90 % en 4,1 minutos, y la ecuación cinética que representa este comportamiento es:

$$-r_A = 10^3 \frac{C_{E0} C_A}{1 + C_A}, \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{min}}$$

Pretendemos construir y trabajar con un reactor de flujo de mezcla completa utilizando una alimentación continua de sustrato ($C_{A0} = 2$ mol/l) con enzima ($C_{E0} = 0{,}001$ mol/l).

a) Calcúlese el tiempo espacial necesario τ para alcanzar la conversión del 90 % del sustrato. Se ha encargado el reactor para este valor de τ y actualmente se está procediendo a su instalación.

En este intervalo de tiempo nos han informado de lo siguiente: La enzima no se dispersa a nivel molecular en la disolución, como habíamos supuesto, sino que se presenta en flóculos o agregados dispersos muy pequeños pero distintos. En consecuencia, aunque nuestros cálculos están basados en el comportamiento de microfluido, en realidad la enzima es un macrofluido.

b) Tomando como base esta nueva información, determínese la conversión que puede alcanzarse en el sistema reactor que se está instalando.

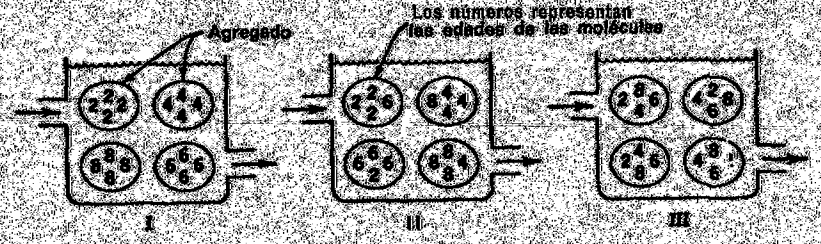


Figura 10-P10