

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 794**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)
C07D 225/02 (2006.01)
C07C 45/58 (2006.01)
C07C 249/08 (2006.01)
B01J 38/64 (2006.01)
B01J 38/66 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2017** **PCT/EP2017/065957**
87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018** **WO18002114**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2017** **E 17735072 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019** **EP 3374353**

54 Título: **Procedimiento para la reactivación de un catalizador de oxidación homogéneo**

30 Prioridad:

30.06.2016 EP 16177260

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2019

73 Titular/es:

EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

MEIER, RALF;
BAJUS, STEPHANIE y
DÖRING, JENS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 721 794 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la reactivación de un catalizador de oxidación homogéneo

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la reactivación de un catalizador de oxidación homogéneo. Por lo demás, la invención se refiere a un procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos. Además se describe un procedimiento para la síntesis de laurilactama así como poliamida 12.
- 10 La ciclododecanona (CDON) se utiliza para la síntesis de laurilactama. La lactama es a su vez adecuada para la producción de poliamida 12. La producción de CDON puede tener lugar partiendo de ciclododecatrieno (CDT). En primer lugar puede llevar a cabo una hidrogenación selectiva de ciclododecatrieno (CDT) para dar ciclododeceno (CDEN). A continuación sigue una epoxidación de CDEN para dar monoepoxiciclododecano (epóxido de CDAN) y la transposición de epóxido de CDAN para dar ciclododecanona (CDON).
- 15 La epoxidación del CDEN puede tener lugar, por ejemplo, en un sistema de dos fases en presencia de un sistema de catalizador homogéneo. Según el documento EP-A-2946831 (US 2015/0328619) se separa el producto epoxidado de la mezcla de reacción restante en una membrana. El sistema de catalizador se queda en el retenido y puede suministrarse de nuevo a la mezcla de reacción en el circuito como procedimiento continuo.
- 20 Sin embargo, a este respecto se ha observado que la conversión a una concentración de catalizador constante con el paso del tiempo. Una conversión decreciente puede compensarse mediante el suministro de catalizador nuevo. En consecuencia se ha observado que el catalizador en particular en el caso de procedimientos continuo se concentra cada vez más, para mantener una conversión constante. En consecuencia, el catalizador se transforma en especies menos reactivas. Además, el catalizador precipita en muchos puntos del aparato o la instalación. El sólido altera la gestión de la reacción y obstruye el filtro de membrana utilizado.
- 25 Sin embargo, la adición de catalizador tiene la desventaja de que aumenta el consumo de catalizador. Además de los costes crecientes, esto conduce sobre todo a una carga aumentada del medio ambiente.
- 30 Ahora existía el objetivo de poner a disposición un procedimiento mejorado para la oxidación de compuestos orgánicos. A este respecto, la conversión del compuesto orgánico utilizado debería mantenerse lo más constante posible. Además debería reducirse en particular la cantidad de nuevo catalizador, para evitar la carga medioambiental de manera sostenida. Además debe evitarse la formación de catalizador precipitado.
- 35 Por consiguiente, se encontró un nuevo procedimiento según la reivindicación 1, que permite una reactivación del catalizador utilizado. De este modo puede reducirse la cantidad de catalizador nuevo o prescindirse completamente de catalizador nuevo. En el procedimiento se oxida un compuesto orgánico insaturado en una mezcla de reacción obteniendo un producto oxidado. La mezcla de reacción comprende un sistema de catalizador homogéneo, que cataliza la oxidación del compuesto orgánico, así como al menos un peróxido. El sistema de catalizador comprende
- 40 al menos un derivado de un metal en su etapa de oxidación más alta, seleccionándose el derivado de H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas. Además está comprendido al menos un derivado de fósforo, concretamente ácido fosfórico o su sal.
- 45 La reactivación del sistema de catalizador tiene lugar mediante la adición de al menos una base acuosa hasta un valor de $pH \geq 4$, preferiblemente $\geq 4,5$, preferiblemente ≥ 7 y de manera especialmente preferible ≥ 11 .
- Mediante el procedimiento según la invención es posible evitar la precipitación del sistema de catalizador. Puede inhibirse la concentración del sistema de catalizador, pudiendo implementarse en comparación con el estado de la técnica una conversión de la misma magnitud.
- 50 Se encuentran configuraciones adicionales de la invención en las reivindicaciones adicionales. Oxidaciones en el sentido de la invención son epoxidaciones.
- 55 Por el término compuestos orgánicos se entienden en el marco de esta invención compuestos, que contienen al menos 2 átomos de carbono, son lineales o cíclicos y pueden contener uno o varios dobles enlaces. Los compuestos orgánicos están insaturados. Preferiblemente, los compuestos orgánicos insaturados contienen dobles enlaces $C=C$, no están contenido preferiblemente ningún triple enlace. Se prefieren compuestos insaturados con de seis a doce átomos de carbono, siendo estos de manera especialmente preferible cíclicos, comprendiendo en cada caso en particular dobles enlaces $C=C$. Se prefieren muy especialmente compuestos C_{12} insaturados, cíclicos, se prefieren adicionalmente compuestos C_{12} cíclicos con dobles enlaces $C=C$, en particular CDEN. A partir de CDEN se genera mediante la reacción epóxido de CDAN.
- 60 El experto en la técnica conoce peróxidos adecuados. A estos pertenecen ácido 3-cloroperoxibenzoico, ácido peroxibenzoico, ácido peroxiacético, ácido peroxibencimídico, hidroperóxido de terc-butilo, dimetildioxirano, hidrogenoperoxomonosulfato de potasio y peróxido de hidrógeno, prefiriéndose peróxido de hidrógeno.
- 65

Los sistemas de catalizador adecuados contienen wolframio o molibdeno, tal como se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/44704 A1 (AU 2299400 A) o el documento DE 3027349 A1 (GB 2055821 B). El sistema de catalizador puede ser la propia sustancia de acción catalítica o una mezcla con agua o disolventes orgánicos. El compuesto orgánico puede actuar como disolvente orgánico.

El sistema de catalizador comprende un derivado de un metal, que se selecciona de wolframio y molibdeno. El derivado son los oxiácidos H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas. Por ejemplo, los catalizadores de epoxidación conocidos comprenden wolframato o molibdato, en particular wolframato de sodio, Na_2WO_4 , o molibdato de sodio, Na_2MoO_4 .

Estos compuestos se transforman en la mayoría de los casos *in situ* en el compuesto catalíticamente activo. Esto tiene lugar mediante la reacción con un derivado de fósforo, así como adicionalmente silicio y/o arsénico. Es especialmente adecuado para ello un óxido, un oxiácido, una sal de un oxiácido, un sulfuro, un cloruro, un oxiclورو o un fluoruro de silicio y/o arsénico.

Por tanto, el sistema de catalizador comprende preferiblemente un compuesto catalíticamente activo, que se obtiene mediante la reacción de un derivado de wolframio o molibdeno con un derivado de fósforo así como dado el caso silicio o arsénico. En una forma de realización muy especialmente preferida, el compuesto de metal de transición catalíticamente activo se forma *in situ* mediante la reacción de wolframato de sodio con ácido fosfórico.

Por tanto, en una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, el sistema de catalizador comprende ácido fosfórico y un derivado de un metal, que se selecciona de wolframio y molibdeno, que se utiliza en relación con un reactivo de transferencia de fase (por consiguiente, el reactivo de transferencia de fase no forma parte del sistema de catalizador).

La mezcla de reacción comprende preferiblemente dos fases líquidas inmiscibles o difícilmente miscibles. Una de las fases contiene esencialmente agua (fase acuosa). Además, esta fase puede contener el peróxido, el sistema de catalizador, reactivo de transferencia de fase y trazas del compuesto orgánico así como sus productos derivados. La otra fase (fase orgánica) normalmente contiene esencialmente el producto de reacción de la oxidación. Además, esta fase puede contener el compuesto orgánico así como el sistema de catalizador y el reactivo de transferencia de fase. En este sentido, la mezcla de reacción es preferiblemente un sistema de múltiples fases que comprende una fase acuosa y una orgánica, estando contenido además un reactivo de transferencia de fase. Los catalizadores descritos se utilizan con frecuencia en relación con un reactivo de transferencia de fase, con cuya ayuda puede pasarse el catalizador en sí soluble en agua a la fase orgánica.

A este respecto, como reactivo de transferencia de fase son adecuados en particular compuestos de amonio ternarios y cuaternarios así como esterquats, tal como se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-2946831. Se prefieren aminas o sales de amonio, prefiriéndose especialmente sales de amonio cuaternarias. Un ejemplo de un reactivo de transferencia de fase adecuado es la trioctilamina que puede obtenerse bajo el nombre alamina. Los restos octilo pueden haberse sustituido al menos parcialmente por restos decilo. Ejemplos de compuestos de amonio cuaternarios son las sales de trialquilamonio metilo, estando compuestas las cadenas de alquilo por en cada caso de seis a doce átomos de C. El sulfato de trialquilamonio metilo es un reactivo de transferencia de fase muy especialmente preferido de esta invención.

La velocidad de reacción de la oxidación depende, siempre que esté comprendida una fase acuosa, del valor de pH. En este sentido, es preferible dejar que la oxidación tenga lugar a un $\text{pH} \leq 4$, preferiblemente en un intervalo de desde 1,5 hasta 4. El ajuste del valor de pH tiene lugar preferiblemente con al menos un ácido inorgánico, que a 25°C un valor de pK_s (o un valor de pK_{s1}) de 2,5 o menos. Los ácidos adecuados se seleccionan de ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico y sus mezclas, utilizándose preferiblemente ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sus mezclas y de manera especialmente preferible ácido sulfúrico.

La oxidación puede realizarse en un disolvente orgánico. Alternativamente, la oxidación puede tener lugar sin disolvente, dado que el propio compuesto orgánico puede actuar como disolvente.

La reactivación del sistema de catalizador tiene lugar por medio de una base acuosa. Bases preferidas se seleccionan de amoníaco, hidróxidos alcalinos o mezclas de los mismos. El sodio y el potasio son metales alcalinos preferidos, prefiriéndose especialmente el sodio. Bases adecuadas son sosa cáustica o potasa cáustica. La disolución de la base se añade de tal manera que se ajusta el valor de pH deseado. Mediante una reacción química se reactiva el catalizador.

Antes de llevar a cabo la reactivación, el compuesto orgánico oxidado (producto) y dado el caso el disolvente se separa del sistema de catalizador. De este modo se concentra el sistema de catalizador. Esto puede tener lugar, por ejemplo, por medio de destilación, extracción, cristalización o filtración de membrana, prefiriéndose la filtración de membrana. El experto en la técnica está familiarizado con tales métodos de separación. En cuanto a la filtración de membrana se remite en particular al documento EP-A-2946831. La filtración de membrana presenta la ventaja de

que la reacción y la reactivación en el circuito pueden realizarse como procedimiento continuo. El sistema de catalizador concentrado (retenido) se mezcla a continuación con la base acuosa.

Tras la reactivación se suministra de nuevo el catalizador a la mezcla de reacción (modo de procedimiento continuo). Alternativamente, el catalizador puede estar almacenado de manera intermedia y utilizarse para reacciones posteriores (modo de procedimiento discontinuo), prefiriéndose un modo de procedimiento continuo. El suministro puede tener lugar realimentando aquella fase, en la que se encuentra el catalizador. La distribución del catalizador metálico en las respectivas fases puede controlarse mediante el valor de pH.

Tras la reactivación y antes del suministro a una mezcla de reacción, el ajuste del valor de pH tiene lugar preferiblemente en la fase acuosa que se obtiene. Esta medida garantiza que no tenga lugar ninguna descomposición del peróxido, en particular del peróxido de hidrógeno, en la mezcla de reacción. El valor de pH debe ajustarse ventajosamente en un intervalo de desde < 7 , preferiblemente 1,5 - 4. El ajuste del valor de pH se lleva a cabo preferiblemente con un ácido inorgánico, que presenta un valor de pK_s (o un valor de pK_{s1}) a 25°C de 2,5 o menos. Los ácidos adecuados se seleccionan de ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido perclórico, prefiriéndose ácido fosfórico, ácido sulfúrico y sus mezclas y prefiriéndose especialmente ácido sulfúrico. Si se ajusta el valor de pH, el sistema de catalizador puede suministrarse de nuevo a la mezcla de reacción. A este respecto, resulta ventajoso separar una fase orgánica dado el caso presente.

Antes de suministrar a la membrana la mezcla de reacción en el caso de la filtración de membrana, tiene lugar, siempre que estén presentes dos fases líquidas, preferiblemente su separación.

Esto puede realizarse por ejemplo por medio de recipientes de separación de fases. En este sentido no se vierte la mezcla de reacción como mezcla de dos fases, sino de una fase, a la membrana. Preferiblemente se separa la fase no acuosa (orgánica) por medio de la membrana. El catalizador puede separarse también de la fase acuosa por medio de técnica de membrana. Por tanto, la fase acuosa y orgánica se purifica con una respectiva membrana del catalizador por separado entre sí. Para la fase acuosa puede usarse una membrana distinta a la de para la fase orgánica. El retenido que contiene la fase orgánica que contiene catalizador se suministra a continuación de la reactivación.

Para la fase acuosa se usa preferiblemente uno de los siguientes materiales de membrana: poliamidas, poliamidas aromáticas, polisulfonas, polietersulfonas, polietersulfonas hidrofobizadas, polietersulfonas sulfonadas, acetato de celulosa, polipiperazina y poli(fluoruro de vinilideno). Por el contrario, para la separación de la fase orgánica debe usarse preferiblemente una membrana a base de acrilato de silicona y/o polidimetilsiloxano (PDMS) y/o poliimida. El sistema de catalizador concentrado a partir de ambas fases puede purificarse.

Siempre que no deba producirse una separación de fases de la mezcla de reacción, el experto en la técnica conoce medidas para la separación de fases, tal como el aumento de la polaridad de la fase acuosa o la variación de la densidad de una fase.

Con el procedimiento de membrana se enriquece el sistema de catalizador en el retenido. Por "retenido", el experto en la técnica de membrana se entiende la evacuación de la membrana, que se retira de la membrana. El material, que supera la membrana, se denomina "permeado" y se retira detrás de la membrana. A este respecto, la cantidad de catalizador retenido puede detectarse mediante la cantidad de metal de transición retenido. El procedimiento permite en particular retener más del 50% del metal de transición, con respecto a la cantidad total de metal de transición en la mezcla de reacción antes de la filtración, en el retenido. Preferiblemente se retiene más del 70% del metal de transición, de manera especialmente preferible más del 90%. En el caso de utilizar un reactivo de transferencia de fase, este conseguirá por regla general una retención distinta a la del metal de transición. Aun así se enriquece en el retenido.

Por ello, todo el sistema de catalizador al menos parcialmente se enriquece en el retenido. El metal de transición puede detectarse mediante MS-ICP (espectroscopía de masas con plasma acoplado inductivamente) o RFA (análisis de fluorescencia de rayos X).

Las Figuras 1 a 4 ilustran el desarrollo del proceso de un modo de procedimiento continuo por medio de filtración de membrana. Estas gestiones de procedimiento representan especialmente formas de realización preferidas de la invención. El compuesto orgánico V, preferiblemente un compuesto C6 a C12 cíclico, insaturado, en particular CDEN, el peróxido X y el sistema de catalizador C en forma de una disolución acuosa se añaden junto con un reactivo de transferencia de fase a un cubeta de agitación (1). El valor de pH se ajusta por medio de ácido – siempre que sea necesario – a un valor preferido ≤ 4 . Son posibles cascadas de cubetas de agitación. El o los cubetas de agitación pueden templarse a temperaturas de desde 20°C hasta 150°C, permaneciendo las sustancias en estado líquido. En el recipiente de separación de fase (2) se separa la fase acuosa W1, antes de que la fase orgánica O1 alcance la membrana (3). El producto oxidado P puede separarse como permeado. El sistema de catalizador C se conduce en la fase orgánica O2 a una cubeta de agitación adicional (4), a la que se le añade una base acuosa B, preferiblemente sosa cáustica. Las fases individuales contienen habitualmente:

W1: agua, peróxido, sistema de catalizador, reactivo de transferencia de fase

O1: compuesto orgánico, producto, dado el caso disolvente orgánico, sistema de catalizador, reactivo de transferencia de fase

O2: tal como O1, pero una concentración mayor de sistema de catalizador y una concentración menor de producto.

Mediante la separación de la fase acuosa W1 se extrae del procedimiento una parte del sistema de catalizador. Este porcentaje del sistema de catalizador puede recuperarse en parte mediante una operación básica adicional y realimentarse al procedimiento original. Por ejemplo, las membranas en la fase acuosa son adecuadas para retener el sistema de catalizador en parte en el retenido. Sin embargo, una parte del sistema de catalizador se extrae del procedimiento con el permeado. De este modo se reduce la concentración de catalizador, de modo que disminuir la conversión de la reacción de oxidación. Por este motivo tiene que añadirse catalizador nuevo, para mantener al menos constante la concentración de catalizador en la mezcla de reacción.

En una primera variante preferida (Fig. 1) se suministra la mezcla de O2 y B de nuevo a la cubeta de agitación (1). En caso necesario se suministra a la cubeta de agitación (1) ácido A para el ajuste del valor de pH.

En una segunda variante preferida (Fig. 2) se conduce la mezcla de O2 y B a una cubeta de agitación adicional (5). Allí se ajusta la mezcla con un ácido inorgánico A al valor de pH deseado (preferiblemente de 1,5 a 4) y se suministra de nuevo a la cubeta de agitación (1).

En una tercera variante preferida (Fig. 3) se vierte la mezcla de O2 y B a un recipiente de separación de fase (6), con el que la fase acuosa W2 se separa de la fase orgánica O3. W2 se guía a una cubeta de agitación (7), en la que se introduce además el ácido A y se ajusta al valor de pH deseado (preferiblemente de 1,5 a 4). La mezcla de W2 y A se suministra de nuevo a la cubeta de agitación (1) en el circuito.

W2: agua, base, sistema de catalizador

O3: como O2, pero sin sistema de catalizador

Alternativamente puede realizarse la tercera variante sin membrana (3). A este respecto, O1 se pasa directamente a la cubeta de agitación (4). El producto permanece en la fase orgánica y puede separarse como O3.

La Fig. 4 demuestra una cuarta variante preferida, en la que la mezcla de O2 y B se pasa a una cubeta de agitación (8) y se mezcla con el ácido A. Con el ácido se ajusta el valor de pH deseado (preferiblemente de 1,5 a 4). La mezcla resultante de O2, B y A llega a un recipiente de separación de fase (9), en el que se separa la fase acuosa W3 y se suministra de nuevo la fase orgánica restante O4 a la cubeta de agitación (1) en el circuito. Debido a la separación de la fase acuosa W3 puede conducirse además ácido A a la cubeta de agitación 1.

W4: agua, sal del ácido inorgánico y de la base

O4: como O2.

Dichas fases pueden contener componentes adicionales; en particular las separaciones no tienen lugar por regla general de manera cuantitativa. El ácido inorgánico A se selecciona preferiblemente de ácido fosfórico, ácido sulfúrico y mezclas de los mismos, prefiriéndose especialmente ácido sulfúrico.

Con el procedimiento según la invención es posible recuperar catalizadores homogéneos tras la catálisis de reacciones de oxidación. Esto posibilita una gestión de la reacción especialmente rentable, dado que el catalizador puede recuperarse y reactivarse. Una adición de catalizador nuevo es solo necesaria en una medida reducida.

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la epoxidación de compuestos orgánicos insaturados. A este respecto se utiliza un sistema de catalizador de oxidación homogéneo, que se ha reactiva según el procedimiento descrito anteriormente. El sistema de catalizador comprende al menos un derivado de un metal en su etapa de oxidación más alta, seleccionándose el derivado de H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas, y ácido fosfórico. La reactivación del sistema de catalizador tiene lugar mediante la adición de al menos una base acuosa hasta un valor de pH ≥ 4 , preferiblemente $\geq 4,5$, preferiblemente ≥ 7 , de manera especialmente preferible ≥ 11 .

Un objeto adicional de la invención es un procedimiento para la síntesis de lactamas, preferiblemente laurilactama (procedimiento de lactama según la invención). En una primera etapa se oxida el compuesto orgánico en forma de un compuesto cíclico, insaturado, preferiblemente compuesto C6 a C12, preferiblemente compuesto C12, de manera especialmente preferible CDEN, para dar el epóxido. La oxidación tiene lugar en presencia del sistema de catalizador de oxidación homogéneo, que se reactiva según el procedimiento mencionado anteriormente.

Los compuestos epoxidados pueden hacerse reaccionar a continuación en presencia de un catalizador que comprende un metal noble y un óxido de metal para dar la cetona correspondiente. Durante la transposición o a continuación de la misma puede añadirse hidrógeno, con lo que puede generarse el derivado de alcohol. Siempre que la cetona se encuentre en una mezcla con el derivado de alcohol, puede tener lugar una deshidrogenación del alcohol para dar la cetona. A continuación puede oximarse la cetona. En la etapa siguiente puede tener lugar la transposición de Beckmann para dar la lactama, pudiendo realizarse la transposición por medio de ácido sulfúrico o cloruro de cianuro. Las lactamas pueden procesarse adicionalmente mediante policondensación para dar poliamidas.

El experto en la técnica conoce la transposición, la deshidrogenación, la oximación, la transposición de Beckmann así como la reacción de condensación.

En una forma de realización preferida del procedimiento de lactama según la invención se produce a partir de epóxido de CDAN laurilactama, que reacciona mediante polimerización para dar poliamida 12.

En el marco del procedimiento de lactama preferido puede obtenerse CDEN mediante las siguientes etapas de reacción: se convierte 1,3-butadieno mediante ciclotrimerización para dar ciclododecatrieno. A continuación tiene lugar una hidrogenación para dar ciclododeceno.

Ejemplos

Ejemplo 1 (no según la invención)

Modo de procedimiento continuo sin reactivación

Se realizó de manera continua una epoxidación de compuestos C12 cíclicos, insaturados, en una cascada de cubetas de agitación de 3 etapas. La cascada de cubetas de agitación usada contenía 2 reactores con un volumen nominal de en cada caso 5 litros y como última etapa una cubeta de agitación con un volumen nominal de 25 litros. Los tres reactores estaban dotados de una camisa y se templaron a través de la misma a una temperatura de 80°C.

Se suministraron 2 kg/h de un compuesto C12 cíclico, insaturado (el 91% en peso de CDEN y el 9% en peso de CDAN), sulfato de trioctilamonio metilo (como reactivo de transferencia de fase), wolframato de sodio y ácido fosfórico y una disolución de H₂O₂ al 50% al primer reactor de la cascada. Adicionalmente tuvo lugar una dosificación de H₂O₂ adicional al 2º reactor. En total se añadió una proporción de 1,05 mol de H₂O₂ por mol de CDEN.

La mezcla de reacción compuesta por dos fases líquidas llegó desde la cascada a un recipiente de separación de fase, desde el que se suministró la fase orgánica por medio de una bomba a una instalación de membrana continua.

La fase orgánica se guio con 45°C, una diferencia de presión transmembrana de 41,5 bar y un rebosamiento de aproximadamente 300 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana nominal de 0,6 m². La capa de separación activa de las membranas está compuesta por acrilato de silicona y la capa de soporte está compuesta por poliimida.

El 83% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 17% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta a la reacción.

La fase acuosa del recipiente de separación de fase se suministró igualmente por medio de una bomba a una segunda instalación de membrana continua. La fase acuosa se guio con 43°C, una diferencia de presión transmembrana de 40 bar y un rebosamiento de aproximadamente 800 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica compuesta de capa delgada Desal DK de GE Power & Water con una superficie de membrana nominal de 0,7 m². El 55% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 45% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta al primer reactor de la cascada.

Adicionalmente a la realimentación del sistema de catalizador con el retenido de la instalación de membrana se añadió reactivo de transferencia de fase, wolframato de sodio y ácido fosfórico al primer reactor. Las cantidades añadidas se exponen con respecto a la cantidad de CDEN en la alimentación en la siguiente tabla.

	Na ₂ WO ₄	H ₃ PO ₄	Sulfato de trialquilamonio metilo
Cantidad con respecto a la cantidad de CDEN suministrada	0,9 mg/g	3,4 mg/g	2,2 mg/g

Con estos índices de catalizador se obtuvo tras un tiempo de funcionamiento de 105 horas una conversión para el porcentaje de CDEN del 97% y se determinó una concentración de wolframio en el primer reactor de la cascada del 0,45% en moles de wolframio con respecto a CDEN en la alimentación a través de espectrometría de masas-ICP.

- 5 Tras un tiempo de funcionamiento de la instalación de ensayo de 863 horas se estableció una caída de la conversión de CDEN al 90%. La concentración de wolframio en el primer reactor de la cascada se determinó como el 0,45% en moles de wolframio con respecto a CDEN en la alimentación a través de espectrometría de masas-ICP. Por consiguiente, con la misma concentración de wolframio se obtuvo una conversión significativamente peor.

10 Ejemplo 2 (no según la invención)

Modo de procedimiento continuo sin reactivación

- 15 Se realizó de manera continua una epoxidación de compuestos C12 cíclicos, insaturados, en una cascada de cubetas de agitación de 3 etapas. La cascada de cubetas de agitación usada contenía 2 reactores con un volumen nominal de en cada caso 5 litros y como última etapa una cubeta de agitación con un volumen nominal de 25 litros. Los tres reactores estaban dotados de una camisa y se templaron a través de la misma a una temperatura de 80°C.

- 20 Se suministraron 1,5 kg/h de un compuesto C12 cíclico, insaturado (el 81% en peso de CDEN y el 19,1% en peso de CDAN), alamina (trioctilamina como reactivo de transferencia de fase), wolframato de sodio y ácido fosfórico y una disolución de H₂O₂ al 50% al primer reactor de la cascada. Adicionalmente tuvo lugar una dosificación de H₂O₂ a adicional en el 2º reactor. En total se añadió una proporción de 1,08 mol de H₂O₂ por mol de CDEN.

- 25 La mezcla de reacción compuesta por dos fases líquidas llegó desde la cascada a un recipiente de separación de fase, desde el que se suministró la fase orgánica por medio de una bomba a una instalación de membrana continua.

- 30 La fase orgánica se guio con 45°C, una diferencia de presión transmembrana de 41,5 bar y un rebosamiento de aproximadamente 300 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana nominal de 0,6 m². La capa de separación activa de las membranas está compuesta por acrilato de silicona y la capa de soporte está compuesta por poliimida.

El 79% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 21% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta a la reacción.

- 35 La fase acuosa del recipiente de separación de fase se suministró igualmente por medio de una bomba a una segunda instalación de membrana continua. La fase acuosa se guio con 43°C, una diferencia de presión transmembrana de 40 bar y un rebosamiento de aproximadamente 800 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica compuesta de capa delgada Desal DK de GE Power & Water con una superficie de membrana nominal de 0,7 m². El 70% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 30% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta al primer reactor de la cascada.

- 45 Adicionalmente a la realimentación del sistema de catalizador con los retenidos de las instalaciones de membrana se añadieron alamina, wolframato de sodio y ácido fosfórico al primer reactor. Las cantidades añadidas se exponen con respecto a la cantidad de CDEN en la alimentación en la siguiente tabla.

	Na ₂ WO ₄	H ₃ PO ₄	Alamina
Cantidad con respecto a la cantidad de CDEN suministrada	2,39 mg/g	4,4 mg/g	4,6 mg/g

Con estos índices de catalizador se obtuvo una conversión total para el porcentaje de CDEN del 94,5%.

- 50 Tras un tiempo de funcionamiento de la instalación de ensayo de 240 horas se determinó una concentración de wolframio en el primer reactor de la cascada del 1,08% en moles de wolframio con respecto a CDEN en la alimentación a través de espectrometría de masas-ICP. Adicionalmente se observaron deposiciones de sólidos en la instalación de ensayo, que condujeron a que los conductos de conexión entre el recipiente de separación de fase y la instalación de membrana se obstruyesen y ya no fuera posible un funcionamiento adicional de la instalación de ensayo.

Ejemplo 3 (según la invención)

Procedimiento continuo con reactivación

- 60 En el ejemplo según la invención se complementó la construcción de ensayo del ejemplo 2 con un tratamiento con lejía para el retenido y una adición de ácido a continuación (de manera análoga a la Fig. 2).

Se suministraron 2,3 kg/h de un compuesto C12 cíclico, insaturado (el 91% en peso de CDEN y el 9% en peso de CDAN), alamina (reactivo de transferencia de fase), wolframato de sodio y ácido fosfórico y una disolución de H₂O₂ al 50% al primer reactor de la cascada. Adicionalmente tuvo lugar una dosificación de H₂O₂ adicional al 2º reactor. En total se añadió una proporción de 0,995 mol de H₂O₂ por mol de CDEN.

5 La mezcla de reacción compuesta por dos fases líquidas llegó desde la cascada a un recipiente de separación de fase, desde el que se suministró la fase orgánica por medio de una bomba a una instalación de membrana continua.

10 La fase orgánica se guio con 45°C, una diferencia de presión transmembrana de 41,5 bar y un rebosamiento de aproximadamente 300 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana nominal de 0,6 m². La capa de separación activa de las membranas está compuesta por acrilato de silicona y la capa de soporte está compuesta por poliimida.

15 El 79% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 21% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio a una cubeta de agitación adicional, a la que se le añadió sosa cáustica 0,5 M. La mezcla se ajustó a un valor de pH de 11. A continuación se condujo la mezcla a una cubeta de agitación adicional y se mezcló allí con ácido sulfúrico y se ajustó a un pH de 2. La mezcla resultante se suministró de nuevo al primer reactor de la cascada.

20 La fase acuosa del recipiente de separación de fase se suministró igualmente por medio de una bomba a una segunda instalación de membrana continua. La fase acuosa se guio con 43°C, una diferencia de presión transmembrana de 40 bar y un rebosamiento de aproximadamente 800 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica compuesta de capa delgada Desal DK de GE Power & Water con una superficie de membrana nominal de 0,7 m². El 70% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 30% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta al primer reactor de la cascada.

25 Adicionalmente a la realimentación del sistema de catalizador se añadieron alamina, wolframato de sodio y ácido fosfórico al primer reactor. Las cantidades añadidas se exponen con respecto a la cantidad de CDEN en la alimentación en la siguiente tabla.

	Na ₂ WO ₄	H ₃ PO ₄	Alamina
Cantidad con respecto a la cantidad de CDEN suministrada	1,2 mg/g	2,0 mg/g	6 mg/g

Con estos índices de catalizador se obtuvo una conversión total para el porcentaje de CDEN del 95%.

35 Tras un tiempo de funcionamiento de la instalación de ensayo de 840 horas se determinó una concentración de wolframio en el primer reactor de la cascada del 0,51% en moles de wolframio con respecto a CDEN en la alimentación a través de espectrometría de masas-ICP. No se observó ninguna deposición de sólidos en la instalación de ensayo, que condujera a una desconexión de la instalación de ensayo.

40 Ejemplo 4 (según la invención)

Procedimiento continuo con reactivación

45 En el ejemplo según la invención se complementó la construcción de ensayo del ejemplo 3 con una separación de fases tras el tratamiento con lejía para el retenido (de manera análoga a la Fig. 4).

La fase orgánica de la separación de fases adicional se realimentó a la cascada de reactores. La fase acuosa se evacuó del proceso.

50 Se suministraron 2,3 kg/h de un compuesto C12 cíclico, insaturado (el 91% en peso de CDEN y el 9% en peso de CDAN), alamina (reactivo de transferencia de fase), wolframato de sodio y ácido fosfórico y una disolución de H₂O₂ al 50% al primer reactor de la cascada. Adicionalmente tuvo lugar una dosificación de H₂O₂ a adicional al 2º reactor. En total se añadió una proporción de 0,979 mol de H₂O₂ por mol de CDEN.

55 La mezcla de reacción compuesta por dos fases líquidas llegó desde la cascada a un primer recipiente de separación de fase, desde el que se suministró la fase orgánica por medio de una bomba a una instalación de membrana continua.

60 La fase orgánica se guio con 45°C, una diferencia de presión transmembrana de 41,5 bar y un rebosamiento de aproximadamente 300 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana nominal de 0,6 m². La capa de separación activa de las membranas está compuesta por acrilato de silicona y la capa de soporte está compuesta por poliimida.

El 84% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 16% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio a una cubeta de agitación adicional, a la que se le añadió una sosa cáustica 0,5 M. La mezcla se ajustó a un valor de pH de 11. A continuación se condujo la mezcla a una cubeta de agitación adicional y se mezcló allí con ácido sulfúrico y se ajustó a un pH de 2. A continuación se suministró la mezcla a un recipiente de separación de fase adicional. La fase acuosa se evacuó del proceso. La fase orgánica resultante se suministró de nuevo al primer reactor de la cascada.

La fase acuosa del primer recipiente de separación de fase se suministró igualmente por medio de una bomba a una segunda instalación de membrana continua. La fase acuosa se guio con 43°C, una diferencia de presión transmembrana de 40 bar y un rebosamiento de aproximadamente 800 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica compuesta de capa delgada Desal DK de GE Power & Water con una superficie de membrana nominal de 0,7 m². El 83% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 17% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta al primer reactor de la cascada.

Adicionalmente a la realimentación del sistema de catalizador se añadieron alamina, wolframato de sodio y ácido fosfórico al primer reactor. Las cantidades añadidas se exponen con respecto a la cantidad de CDEN en la alimentación en la siguiente tabla

	Na ₂ WO ₄	H ₃ PO ₄	Alamina
Cantidad con respecto a la cantidad de CDEN suministrada	1,2 mg/g	3,5 mg/g	4 mg/g

Con estos índices de catalizador se obtuvo una conversión total para el porcentaje de CDEN del 91%.

Tras un tiempo de funcionamiento de la instalación de ensayo de 500 horas se determinó una concentración de wolframio en el primer reactor de la cascada del 0,42% en moles de wolframio con respecto a CDEN en la alimentación a través de espectrometría de masas-ICP. No se observó ninguna deposición de sólidos en la instalación de ensayo, que condujera a una desconexión de la instalación de ensayo.

Ejemplo 5 (según la invención)

Procedimiento continuo con reactivación

En el ejemplo según la invención se usó la construcción de ensayo del ejemplo 3.

Se suministraron 2,0 kg/h de un compuesto C12 cíclico, insaturado (el 91% en peso de CDEN y el 9% en peso de CDAN), sulfato de trioctilamonio metilo (reactivo de transferencia de fase), wolframato de sodio y ácido fosfórico y una disolución de H₂O₂ al 50% al primer reactor de la cascada. Adicionalmente tuvo lugar una dosificación de H₂O₂ adicional al 2º reactor. En total se añadió una proporción de 1 mol de H₂O₂ por mol de CDEN.

La mezcla de reacción compuesta por dos fases líquidas llegó desde la cascada a un recipiente de separación de fase, desde el que se suministró la fase orgánica por medio de una bomba a una instalación de membrana continua.

La fase orgánica se guio con 45°C, una diferencia de presión transmembrana de 41,5 bar y un rebosamiento de aproximadamente 300 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica de Evonik MET Ltd. con una superficie de membrana nominal de 0,6 m². La capa de separación activa de las membranas está compuesta por acrilato de silicona y la capa de soporte está compuesta por poliimida.

El 84% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 16% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio a una cubeta de agitación adicional, a la que se le añadió una sosa cáustica 0,5 M. La mezcla se ajustó a un valor de pH de 11. A continuación se condujo la mezcla a una cubeta de agitación adicional y se mezcló allí con ácido sulfúrico y se ajustó a un pH de 2. La mezcla resultante se suministró de nuevo al primer reactor de la cascada.

La fase acuosa del recipiente de separación de fase se suministró igualmente por medio de una bomba a una segunda instalación de membrana continua. La fase acuosa se guio con 43°C, una diferencia de presión transmembrana de 40 bar y un rebosamiento de aproximadamente 800 l/h a través de las membranas. Como membrana se utilizó una membrana polimérica compuesta de capa delgada Desal DK de GE Power & Water con una superficie de membrana nominal de 0,7 m². El 55% de la alimentación a la instalación de membrana se obtuvo como permeado. El retenido (el 45% de la alimentación a la instalación de membrana), que contiene el sistema de catalizador, se guio de vuelta al primer reactor de la cascada.

Adicionalmente a la realimentación del sistema de catalizador se añadieron sulfato de trioctilamonio metilo, wolframato de sodio y ácido fosfórico al primer reactor. Las cantidades añadidas se exponen con respecto a la cantidad de CDEN en la alimentación en la siguiente tabla.

	Na ₂ WO ₄	H ₃ PO ₄	Sulfato de trioctilamonio metilo
Cantidad con respecto a la cantidad de CDEN suministrada	0,6 mg/g	3,5 mg/g	1,6 mg/g

Con estos índices de catalizador se obtuvo una conversión total para el porcentaje de CDEN del 95%.

- 5 Tras un tiempo de funcionamiento de la instalación de ensayo de 790 horas se determinó una concentración de wolframio en el primer reactor de la cascada del 0,52% en moles de wolframio con respecto a CDEN en la alimentación a través de espectrometría de masas-ICP. No se observó ninguna deposición de sólidos en la instalación de ensayo, que condujera a una desconexión de la instalación de ensayo.

10 Comparación de los ejemplos

Dichos ejemplos 1-5 y la revisión complementaria de los ejemplos aclaran el modo de acción de la invención.

- 15 El ejemplo 1 muestra una oxidación no según la invención de ciclododeceno con peróxido de hidrógeno, en la que la concentración de wolframio se mantuvo constante durante todo el tiempo de ensayo. La conversión alcanzada disminuyó claramente en el transcurso del ensayo desde el 97% tras 105 horas hasta el 90% tras 863 horas.

- 20 A diferencia de esto, en el ejemplo 5 se reactivó el catalizador mediante la adición de sosa cáustica al retenido de la nanofiltración organófila. Tras 790 horas de tiempo de funcionamiento en el ejemplo 5 con condiciones de funcionamiento análogas y una concentración de wolframio análoga pudo establecerse una conversión claramente mayor con el 95%.

- 25 La comparación de los ejemplos 1 y 5 muestra que tras aproximadamente 800 horas de funcionamiento puede alcanzarse una conversión mayor de CDEN con menos Na₂WO₄ y menos catalizador de transferencia de fase, cuando se reactiva el catalizador. En el ejemplo 2 se utilizó en una realización no según la invención como diferencia esencial con respecto al ejemplo 1 alamina en lugar de sulfato de trialkilamonio metilo como reactivo de transferencia de fase. Sin reactivación de catalizador tuvo que añadirse en el ejemplo 2 mucho catalizador nuevo, para conseguirse buenas conversiones. Se estableció una concentración de wolframio muy alta. Adicionalmente, deposiciones de sólidos dificultaron el funcionamiento de la instalación de ensayo y tuvo que interrumpirse el ensayo.

- 35 A diferencia del ejemplo 2, en el ejemplo 3 se reactivó el catalizador según la invención mediante el tratamiento del retenido de la nanofiltración organófila con sosa cáustica. Se obtuvieron en el ejemplo 3 en comparación con el ejemplo 2 con reactivo de transferencia de fase análogo, un mayor rendimiento de ciclododeceno y un tiempo de ensayo mayor conversiones comparables y por consiguiente un rendimiento espacio-tiempo claramente mayor. Al mismo tiempo se necesita en el ejemplo 3 menos catalizador nuevo y se estableció una concentración de wolframio mucho menor.

- 40 El ejemplo 4 aclara una forma de realización adicional de la invención – véase la figura 4. A diferencia del ejemplo 3, en el ejemplo 4 se separa la fase acuosa, que se obtiene tras la reactivación del catalizador en el retenido de la nanofiltración organófila con leía y ajuste posterior del valor de pH con ácido sulfúrico, y se evacúa del proceso.

- 45 La comparación de los ejemplos 2 y 3 muestra que puede convertirse más CDEN con menos Na₂WO₄, cuando se reactiva el catalizador. Lo mismo es aplicable para la comparación de los ejemplos 2 y 4. Además, el ejemplo 2 muestra que la cantidad de catalizador aumentada, que se consume para alcanzar la conversión sin reactivación de catalizador, puede conducir a obstrucciones y una avería de la instalación.

Ejemplo	Reactivación de cat.	PTR	Construcción según la figura	Adición de cat. en mg/g	Resultado de ensayo			Circunstancias especiales
					Horas de funcionamiento	Concentración de wolframio medida	Conversión	
1*	no	TOAMS	-	0,9	105	0,45%	97%	
					863	0,45%	90%	
2*	no	alamina	-	2,4	240	1,08%	94,5%	deposiciones de sólidos
3	sí	alamina	2	1,2	840	0,51%	95%	
4	sí	alamina	4	1,2	500	0,42%	91%	

Ejem- plo	Reactiva- ción de cat.	PTR	Construc- ción según la figura	Adi- ción de cat. en mg/g	Resultado de ensayo			Circunstancias especiales
					Horas de funcionamiento	Concentración de wolframio medida	Conversión	
5	Sí	TOAMS	2	0,6	790	0,52%	95%	

* no según la invención

cat. = catalizador

5

PTR = reactivo de transferencia de fase

TOAMS = sulfato de trioctilamonimetilo

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la reactivación de un sistema de catalizador, en el que

- se epoxida un compuesto orgánico insaturado en una mezcla de reacción,
- la mezcla de reacción comprende un sistema de catalizador homogéneo para la epoxidación del compuesto orgánico insaturado y al menos un peróxido,
- el sistema de catalizador comprende al menos un derivado de un metal en su etapa de oxidación más alta, seleccionándose el derivado de H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas, y ácido fosfórico o su sal, y
- el sistema de catalizador se separa antes de la reactivación del compuesto orgánico epoxidado y el sistema de catalizador se suministra tras la reactivación de nuevo a la mezcla de reacción,

caracterizado porque la reactivación del sistema de catalizador tiene lugar mediante la adición de al menos una base acuosa hasta un valor de $pH \geq 4$.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla de reacción comprende una fase acuosa y una fase orgánica así como un reactivo de transferencia de fase.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la oxidación tiene lugar a un valor de $pH \leq 4$.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque para el ajuste del valor de $pH \leq 4$ se selecciona al menos un ácido inorgánico con un valor de pK_s (25°C) de 2,5 o menor.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el valor de pH del sistema de catalizador tras la reactivación y antes del suministro se ajusta a un valor de < 7 .

6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se separa una fase orgánica dado el caso presente tras la reactivación y antes del suministro a la mezcla de reacción.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como peróxido se utiliza peróxido de hidrógeno.

8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la base se selecciona de amoníaco, hidróxidos alcalinos o mezclas de los mismos.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el metal alcalino se selecciona de sodio y potasio.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto orgánico es un compuesto cíclico insaturado con de seis a doce átomos de carbono.

11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la epoxidación tiene lugar sin disolvente orgánico.

12.- Procedimiento para la epoxidación de compuestos orgánicos insaturados por medio de peróxidos, utilizándose un sistema de catalizador de epoxidación homogéneo, que comprende al menos un derivado de un metal en su etapa de oxidación más alta, seleccionándose el derivado de H_2WO_4 y H_2MoO_4 o sus sales alcalinas o alcalinotérreas, y ácido fosfórico o su sal, caracterizado porque tiene lugar una reactivación del sistema de catalizador mediante la adición de al menos una base acuosa hasta un valor de $pH \geq 4$, y el sistema de catalizador se separa antes de la reactivación del compuesto orgánico epoxidado y el sistema de catalizador se suministra tras la reactivación de nuevo a la mezcla de reacción.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la reactivación del sistema de catalizador tiene lugar mediante la adición de al menos una base acuosa hasta un valor de $pH \geq 4,5$.

14.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la reactivación del sistema de catalizador tiene lugar mediante la adición de al menos una base acuosa hasta un valor de $pH \geq 7$.

15.- Procedimiento para la síntesis de lactamas, que comprende las etapas

- epoxidación de un compuesto cíclico, insaturado, para dar el epóxido,
- transposición para dar la cetona,

- oximación para dar la oxima y
- transposición para dar la lactama,

5

teniendo lugar la epoxidación del compuesto cíclico, insaturado, en presencia de un sistema de catalizador de oxidación homogéneo, caracterizado porque tiene lugar una reactivación del sistema de catalizador según un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 11.

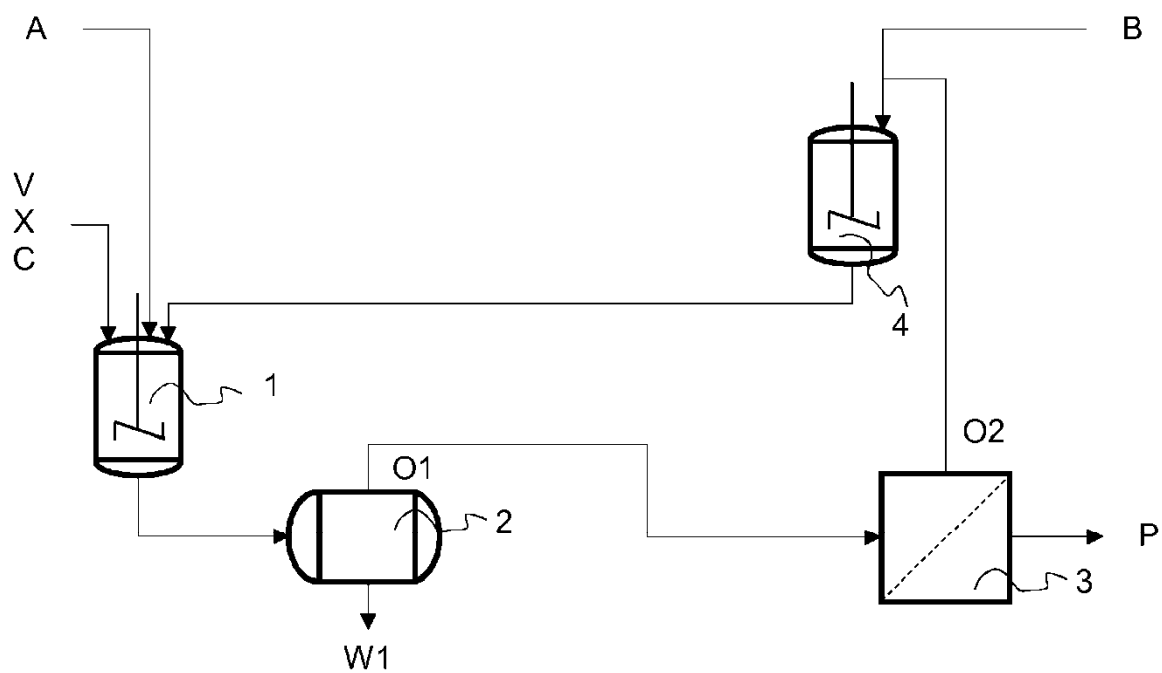


Fig. 1

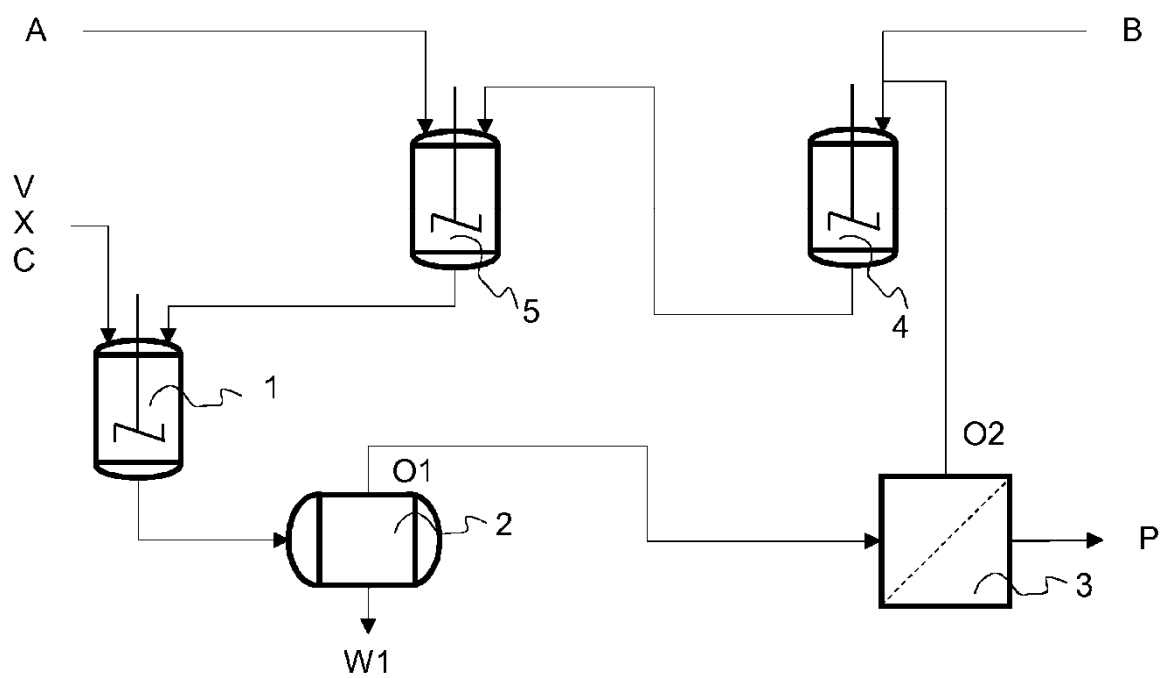


Fig. 2

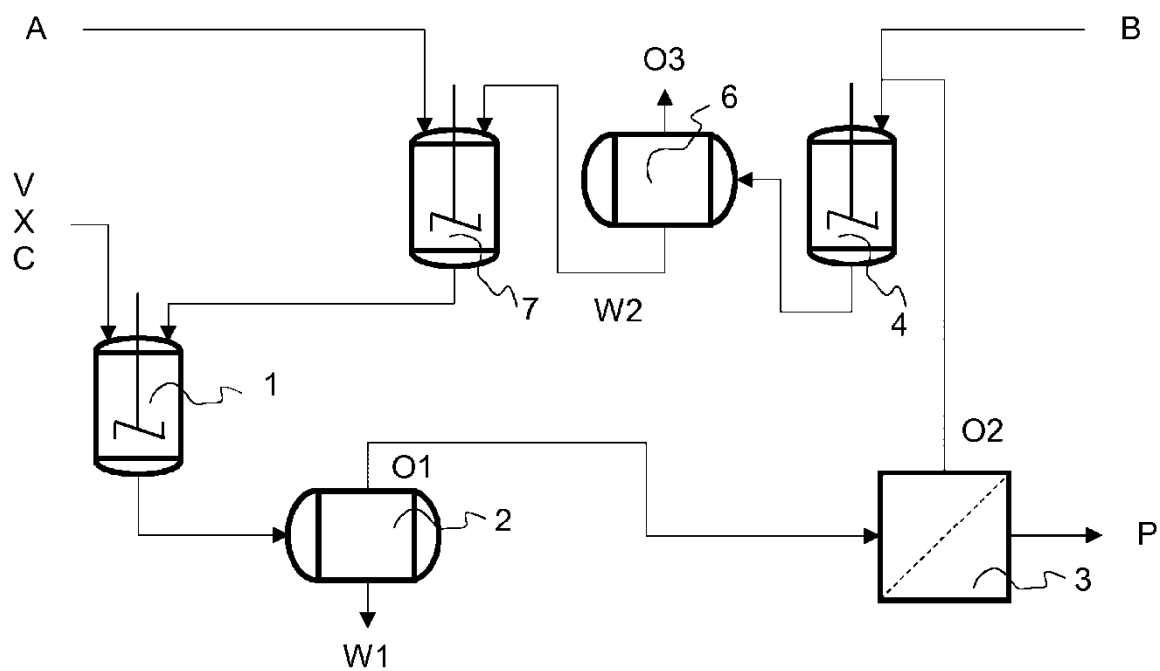


Fig. 3

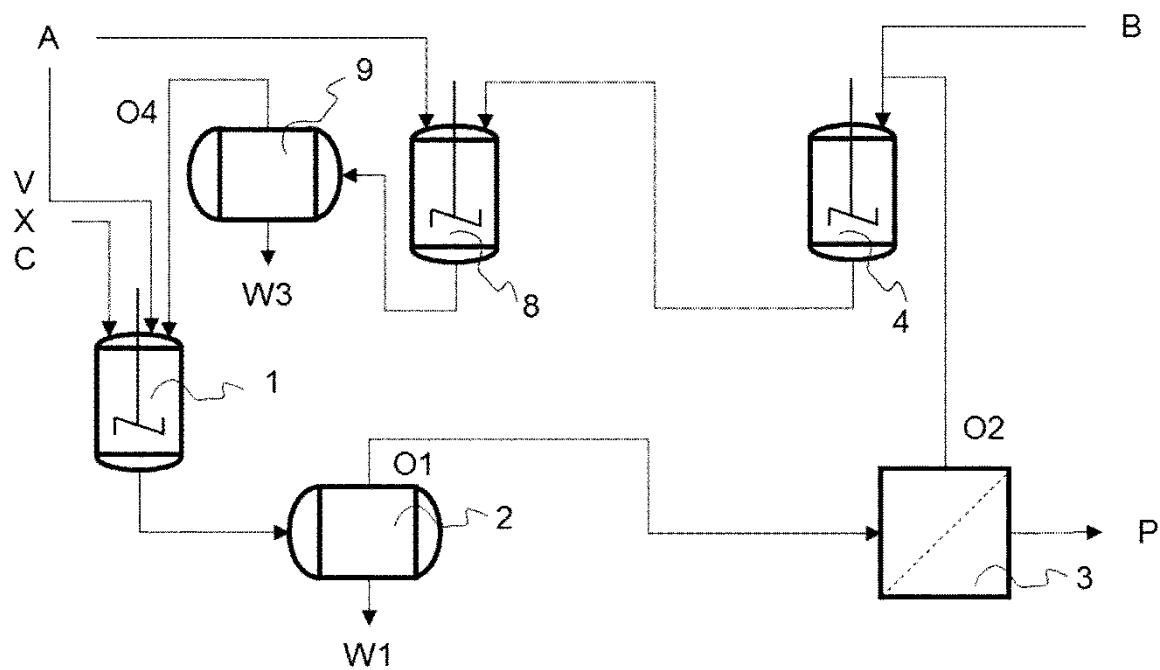


Fig. 4