

223344

223344

P - 13.565

A 12.616

Case 2.382 - F



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Ten Light Street, Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE MANUFACTURAR NITROCICLOHEXANO"

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento es relativo a la nitración de ciclohexano o nitrociclohexano.

Anteriormente, han sido tratados hidrocarburos alifáticos, tanto en fase líquida como en fase



vapor con ácido nítrico y otros reagentes nitrantes para convertirlos en compuestos nitroalifáticos. Invariablemente, la acción del ácido nítrico es doble y son formados subproductos de oxidación así como los nitrocompuestos. Los hidrocarburos alifáticos cíclicos, particularmente el ciclohexano, también han sido tratados con ácido nítrico, y de esta forma ha sido producido nitrociclohexano, por ejemplo, la Patente norteamericana No. 2.343,534. En la nitración corriente de ciclohexano con ácido nítrico, se forman grandes cantidades de productos menos deseables, tales como productos de oxidación y otros subproductos, y éstos llegan a un 50% o más del producto, basado sobre el ciclohexano reaccionado. Estos subproductos incluyen nitrito de ciclohexano, ciclohexanol, ciclohexanona y ácido adípico.

Hemos ideado ahora un procedimiento continuo para nitrar ciclohexano para producir nitrociclohexano como producto principal, y para reducir la formación de subproductos a un mínimo. El procedimiento del presente invento define ciertas condiciones específicas de nitración en fase líquida de ciclohexano, las cuales dan un sistema continuo para la reacción y producen rendimientos especialmente ventajosos de nitrociclohexano con conversión mínima del ciclohexano cargado en subproductos menos deseables.



Las condiciones esenciales que han de observarse al efectuar la reacción, incluyen la temperatura, presión, relación de ciclohexano a ácido nítrico, concentración de ácido nítrico y tiempo de reacción. Muchas de estas funciones son interdependientes y un cambio en un factor dentro de ciertos límites puede ser compensado por un ajuste de uno o más de los otros factores. Sin embargo, hemos encontrado limitaciones sobre cada uno de estos factores, de modo que cuando son combinados dentro de los límites indicados, se obtienen los resultados particularmente ventajosos del presente invento.

En combinación con los otros factores dentro de los límites señalados más adelante, la relación molar de ciclohexano a ácido nítrico continuamente cargado al sistema de reacción, es mantenida entre 1:1 y 10:1. A las relaciones más bajas dentro de estos límites, la eficacia del reactor es alta, y la conversión de ciclohexano llega a ser tan alta como aproximadamente un 15% o más. Sin embargo, la conversión de ácido nítrico es baja, por ejemplo aproximadamente de un 20%. A las relaciones más altas, la conversión de ciclohexano es de un 8% de baja o menos, pero la conversión de ácido nítrico puede llegar a ser aproximadamente de un 85%. Este alto nivel de conversión de ácido nítrico es ventajoso al reducir el volumen del equipo de recuperación de ácido nítrico (y óxido), y puede evitar enteramente la necesidad de recuperar el ácido nítrico. La

223344



elección de una relación particular, está sometida a un equilibrio económico, en vista de los existentes costes de materiales, gastos de operación, disponibilidad de equipo y otras consideraciones. En muchos casos, la relación de compromiso más ventajosa es la de 4:1 a 5:1.

5 Cuando la relación de ciclohexano a ácido nítrico es aproximadamente de 5:1 y los otros factores crílicos son mantenidos a sus valores preferidos como se describe más adelante, se obtienen rendimientos de nitrociclohexano de más de un 50 a un 70% a una conversión por pasade de 7 a un 15%. Es especialmente importante que la relación de ciclohexano a ácido nítrico no sea menor de 1:1 para evitar reacciones explosivas. Cuando la proporción de ácido nítrico es demasiado alta, 15 la oxidación avanza a un nivel indeseable. También, cuando la relación de ciclohexano a ácido nítrico es mayor de 10:1, la capacidad del equipo es seriamente reducida, y aunque los rendimientos pueden ser algo aumentados, disminuyen las conversiones. De esta forma, una excesiva dilución con ciclohexano puede llegar a ser económicamente 20 infactible debido a la gran proporción de ciclohexano que es devuelto al ciclo necesariamente.

La concentración del ácido nítrico acuoso, en oposición a la relación molar de ciclohexano a ácido 25 nítrico, es mantenida a un máximo de un 37% basado sobre el peso total del ácido y agua presentes en la zona de reacción. Las concentraciones cerca del límite superior

223344



5 de esta gama son preferidas ya que efectúan altas conversiones y altos rendimientos a una velocidad rápida de reacción. Con ácido nítrico de menos de un 15%, las conversiones pueden ser más bajas y la rapidez de reacción más lento, pero los rendimientos de nitrociclohexano son buenos y la corrosión menor. Han sido utilizadas concentraciones de ácido nítrico de un 4% y aun menos, satisfactoriamente. Cuando la concentración de ácido nítrico es mayor de un 37% y particularmente en la
10 gama de 45 a 75%, la proporción de subproductos, particularmente ácido adípico, formado por oxidación del ciclohexano, aumenta muy considerablemente. Para el propósito de este invento, por tanto, es deseable evitar concentraciones en la gama de 45% en adelante, y particularmente mantenemos la concentración a un máximo de un
15 37% a fin de reducir la proporción de subproductos y aumentar la proporción de nitrociclohexano producido. Siendo constantes los otros factores, la conversión de ciclohexano a nitrociclohexano parece pasar por un máximo en la proximidad de HNO_3 de 35%, y se obtienen materialmente conversiones más bajas al producto deseado cuando
20 la concentración sube por encima del 37%.

25 La conversión de ciclohexano a nitrociclohexano sube rápidamente cuando es aumentada la temperatura por encima de los 135°C , y es deseable mantener la temperatura en la gama de los 140° a los 190° a fin de obtener conversiones máximas. Se forma poco nitroci-

223344



5 ciclohexano a temperaturas por debajo de los 140°C, y por encima de los 190°C, se forma todavía considerable nitrociclohexano, pero la proporción de subproductos gaseosos que contienen carbono aumenta materialmente, y esto representa una pérdida irreparable. Por esta razón, el rendimiento de nitrociclohexano basado sobre ciclohexano disminuye y las temperaturas por encima de los 190°C son, por tanto, mucho menos ventajosas.

10 En la gama de temperatura operativa, es necesario utilizar presión suficiente superatmosférica para mantener los reactivos originalmente cargados en estado líquido. La presión conveniente puede variar por ejemplo desde 10,5 Kgs. Cm² a 160°C, hasta 35 Kgs. Cm² a 190°C. La presión necesaria será ligeramente mayor que
15 la suma de las presiones de vapor de los reactivos a la temperatura de reacción.

20 Cuando se observan las condiciones esenciales de reacción señaladas, el tiempo de reacción puede variar desde 1 a 10 minutos si se ha de conseguir el resultado deseado. Cuando las condiciones preferidas de reacción son mantenidas, y se observa un tiempo de reacción de 1,5 a 3 minutos, el rendimiento basado en el ciclohexano y la conversión son ambos satisfactorios. En estas condiciones preferidas, los rendimientos serán
25 aproximadamente de un 60% y las conversiones por pasada aproximadamente de un 15% del ciclohexano cargado.

Nuestro procedimiento es efectuado en un

223344



sistema continuo de reaccion que puede tomar muchas formas. Esencialmente, son cargados continuamente ciclohexano y ácido nítrico a una zona de reaccion, y los productos de reaccion, incluyendo nitrociclohexano, son continuamente retirados de esta zona. Para operaciones económicas, los valores de ciclohexano y ácido nítrico sin reaccionar, son devueltos al ciclo a la zona de reaccion después de que son separados de los varios productos de reaccion. El tipo particular de reactor continuo a utilizar, no es crítico, sino que hemos encontrado que un sencillo reactor de flujo da satisfactorios resultados.

El nitrociclohexano puede ser separado del exceso de ciclohexano en cualquier forma conveniente. Así, la solución puede ser fraccionalmente destilada o puede ser extraída con cáustico acuoso, sacando así los productos insolubles en álcali por decantación, y después precipitar el nitrociclohexano con dióxido carbónico mientras se retiene adipato de sodio en solución.

El método descrito en nuestra solicitud de Patente Nº 223.345 es especialmente apropiado para la separación de nitrociclohexano.

Los siguientes ejemplos específicos ilustran el procedimiento de la invención, aunque no han de ser considerados como limitativos.

25

EJEMPLO I

Fueron bombeados continuamente ciclohexano y HNO_3 de un 35% a través de un serpentín sumergido

228844



5 en un baño de aceite. La temperatura de reacción fué de 170°C, la presión de 24,50 Kgs. cm², la relación molar de ciclohexano a ácido nítrico fué de 3,9 a 1,0, y el tiempo de reacción fué de 4,5 minutos. El análisis al infrarrojo del efluente, mostró que el 9% del ciclohexano cargado reaccionó para dar nitrociclohexano en un rendimiento de un 57,5%. Del ácido nítrico introducido, el 20,5% fué convertido en nitrociclohexano. Este último es extraído de la solución de ciclohexano por caústico acuoso, y el ciclohexano sin reaccionar es devuelto al ciclo en la zona de reacción. También son recuperados valores de ácido nítrico y devueltos al ciclo al sistema de reacción.

10

EJEMPLO II

15 Fueron bombeados continuamente ciclohexano y HNO₃ al 35% a través de un serpentín sumergido en un baño de aceite y calentado para mantener la temperatura de reacción a 170°. La relación molar de ciclohexano a ácido nítrico fué de 7,8 a 1,0, la presión fué de 24,50 Kgs.cm² y el tiempo de reacción fué de 3,8 minutos. Del ciclohexano introducido, el 7,9% reaccionó para dar nitrociclohexano en un rendimiento de un 60%. De ácido nítrico introducido el 37,5% reaccionó para formar nitrociclohexano.

20

EJEMPLO III

25 Fueron bombeados ciclohexano y HNO₃ de 35% a través de un serpentín sumergido en un baño de aceite, en proporciones de 21,2 y 20,0 gramos por minu-

228344



to respectivamente. La temperatura de salida de reacción
fué mantenida a 170°C. Las proporciones de bombeo corres-
pondían a una relación molar de ciclohexano a HNO₃ de
2,28 a 1, y un tiempo de retención de 7,6 minutos. La
5 presión fué suficiente para mantener en estado líquido
los reactivos. Se encontró que el 16,8% del ciclohexano
introducido reaccionó para dar un rendimiento de un 53%
de nitrociclohexano.

Esta solicitud, que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América el 5 de Agosto
10 de 1954, bajo el No. 448.120, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

- O - N O T A - O -

15 Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1º. - Un método para manufacturar nitro-
ciclohexano, caracterizado por hacer pasar continuamente



5 ciclohexano y ácido nítrico acuoso a una zona de reacción en una relación molar de 1 a 10 moles de ciclohexano por mol de ácido nítrico, teniendo dicho ácido nítrico acuoso una concentración de hasta un 37% basada sobre el peso total del ácido nítrico y agua presentes, hacer reaccionar el ciclohexano y el ácido nítrico durante 1 a 10 minutos en dicha zona a una temperatura de 140 a 190°C, y a una presión suficiente para mantener los reactivos iniciales en estado líquido para formar nitrociclohexano, retirar continuamente los productos de reacción de dicha zona, y separar el nitrociclohexano de dichos productos de reacción.

15 2º. - Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que la reacción es efectuada a una presión de 10,50 a 35,00 Kgs. cm².

3º. - Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la relación molar de ciclohexano a ácido nítrico es de 4:1 a 5:1.

20 4º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la concentración del ácido nítrico acuoso es de 15 a 37% basada en el peso total del ácido nítrico y agua presentes.

25 5º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de

228344



que el tiempo de reacción es de 1,5 a 3 minutos.

62. - Un método de manufacturar nitro-
ciclohexano.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de once hojas escri-
tas por una sola cara.

Madrid, 15 NOV. 1955

F. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder.

DG/.