

223345

223345

25 AGO. 1955

----- P.- 13.580.-
A. 12604.
Case 2-373- F



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
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 OBTENER LA SAL DE SODIO DE NITRO-CICLOHEXANO".

Este invento se refiere a la manufactura de nitrociclohexano y su sal de sodio.

La nitración de ciclohexano por medio de ácido nítrico para producir nitrociclohexano ha sido anteriormente descrita. En la técnica anterior, entre los productos de reacción señalados están el ácido adípico y el nitrociclohexano, ver patente norteamericana número 2.343.534. Se dice que el efluente de las reacciones de la técnica ante-

5



rior, contiene cantidades apreciables de varios subproductos incluyendo ciclohexanol, ciclohexanona y nitrito de ciclohexilo. Han sido propuestos medios complicados y costosos incluyendo, por ejemplo, rectificaciones múltiples, para la separación de estos productos principales y subproductos.

Hemos encontrado que el nitrociclohexano producido en la nitración en fase líquida de ciclohexano, puede ser separado como su sal de sodio de los otros productos, así como el ciclohexano sin reaccionar, de forma eficaz y económica, observando ciertas condiciones de procedimiento.

De acuerdo con el invento, se crea un método de obtener la sal de sodio de nitrociclohexano desde una mezcla acuosa que contiene ciclohexano y nitrociclohexano, el cual comprende crear dicha mezcla a una elevada temperatura y bajo presión superatmosférica, tratar rápidamente la mezcla por reducción de la presión superatmosférica a aproximadamente la presión atmosférica para separar una fracción de cabeza en forma de vapor y colas líquidas, separar las colas líquidas en una primera fase no acuosa y una primera fase acuosa, poner en contacto dicha primera fase no acuosa con cáustico acuoso para formar una segunda fase no acuosa y una segunda fase acuosa que contiene la sal de sodio de nitrociclohexano, y separar la segunda fase acuosa de la fase segunda no acuosa.

Al llevar a cabo el procedimiento del presen-

223345



te invento, la mezcla de reacción procedente de la reacción de nitración sufre un tratamiento inicial en el que una gran cantidad del ciclohexano sin reaccionar es recuperado en una sola operación. Esta operación incluye el tratamiento rápido de la mezcla de nitración a presión aproximadamente atmosférica y reducida temperatura desde la elevada temperatura y presión superatmosférica en el reactor de nitratación a fin de extraer una gran parte del ciclohexano sin reaccionar como fracción de cabeza desde la mezcla de reacción. En las colas finales quedan nitrociclohexano, ácido adípico, los varios subproductos y una menor proporción del ciclohexano sin reaccionar. De esta forma, casi todo el ciclohexano sin reaccionar es recuperado por utilización efectiva del calor contenido en la mezcla de reacción de nitración y el ciclohexano recuperado está en condición conveniente para ser directamente devuelto al ciclo a la reacción principal al separarlo de los otros gases de cabeza. La operación de tratamiento rápido tiene como resultado una solución más concentrada de nitrociclohexano y ácido adípico en las colas por la vaporización de ciclohexano sin reaccionar, agua y ácido nítrico como cabeza del tratamiento rápido. Esto facilita la recuperación final de los productos, y efectúa economías en el procedimiento; por ejemplo, se reduce mucho el volumen del equipo empleado en la recuperación.

La sal de sodio de nitrociclohexano y ácido adípico puede ser separada de las colas del tratamiento rápido

223345

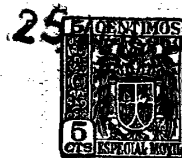


5 como productos finales. El ciclohexano sin reaccionar y los subproductos insolubles en álcali son separados de las colas del tratamiento rápido y devueltos al ciclo al recipiente de nitración. Los gases separados de la cabeza del tratamiento rápido son tratados para la recuperación de ácido nítrico, el cual puede ser devuelto al ciclo al reactor principal, si se desea, mientras que son desechados el dióxido carbónico y otros gases residuales. La sal de sodio de nitrociclohexano producida, puede ser utilizada como tal, 10 por ejemplo, como material de carga a un procedimiento de reducción con sulfuro de hidrógeno para producir oxima de ciclohexanona, o puede ser convertida en nitrociclohexano libre por tratamiento de la sal con un ácido conveniente.

15 El presente procedimiento es particularmente aplicable a las mezclas producidas por la nitración de ciclohexano a una elevada temperatura y presión superatmosférica pero, en general, puede ser empleado en la separación de nitrociclohexano, ácido adípico y ciclohexano, desde cualquier mezcla de estos materiales que esté bajo presión 20 superatmosférica y a una elevada temperatura. Las mezclas convenientes, por ejemplo, el efluente de la nitración de ciclohexano contiene normalmente nitrociclohexano, ácido adípico ciclohexano sin reacción, agua, ácido nítrico, componentes gaseosos, y menores cantidades de otros productos.

25 La mezcla de nitrociclohexano, ácido adípico, y ciclohexano que ha de ser tratada, pasa a la operación de tratamiento rápido a una temperatura de 150 a 200°C, y

223345



a una presión de 10,50 a 35,00 Kgs. cm^2 . Al efectuar el tratamiento rápido, la presión de la mezcla es reducida a aproximadamente la atmosférica, mientras que la temperatura, si no hubiese pérdidas de calor, descendería a aproximadamente 65 a 85°C. Normalmente, se encuentran temperaturas desde los 45 a los 75°C debido a las pérdidas de calor hacia la atmósfera. En estas condiciones, la cabeza procedente del recipiente de tratamiento rápido contendrá una gran parte del ciclohexano sin reaccionar, mientras que las colas contendrán nitrociclohexano, ácido adípico, y el restante ciclohexano.

Por conveniencia, la descripción restante será dedicada al tratamiento de un efluente procedente de la nitración de ciclohexano para producir nitrociclohexano y ácido adípico, los cuales son derivados a través de la utilización de como 5 a 40% de ácido nítrico como agente de nitración. Cuando se tratan tales mezclas de nitración de acuerdo con nuestra operación cíclica general, cualesquiera subproductos alcalinos insolubles devueltos al ciclo desde una anterior nitración serán en su mayoría convertidos, bien en nitrociclohexano o en ácido adípico.

El presente invento será descrito con más detalle haciendo referencia al dibujo que es una hoja de paso diagramática de una disposición de equipo que puede ser utilizada para practicar nuestro procedimiento cíclico general. En casos en que no se desee operar el procedimiento general, solamente se necesita emplear la parte del sistema necesaria

223345



para conseguir el deseado resultado.

El efluente desde el nitrador 11 a una temperatura de 190°C. y a una presión de 31,50 Kgs. cm², por ejemplo, es descargado por la tubería 12 a la cámara de tratamiento rápido 13, donde es reducido a aproximadamente presión atmosférica y a aproximadamente 75°C. La parte vaporizada pasa desde la cámara de tratamiento rápido 13 por la tubería 14. Cuando se desee recuperar ciclohexano sin reaccionar y gases de óxido de nitrógeno desde el efluente de la cámara de tratamiento rápido, el efluente es pasado al condensador parcial 15. Los gases sin condensar que comprenden principalmente óxido nítrico, peróxido de nitrógeno, dióxido carbónico y menores proporciones de otros gases, son cargados por la tubería 16 a la base del absorbedor 17 para la recuperación de óxidos de nitrógeno.

El condensado del condensador 15, pasado por la tubería 18 al separador 19, comprende una fase de hidrocarburo y una fase acuosa. La fase superior de hidrocarburo comprende principalmente ciclohexano y representa aproximadamente el 60% de la parte orgánica del efluente del nitrador. Es devuelta por la tubería 20 al tanque de impulsos de ciclohexano 21. La fase de ácido nítrico acuosa en el separador 19 que representa aproximadamente el 20% del efluente acuoso del nitrador, pasa por la tubería 22 a la parte superior del absorbedor 17 para lavar los gases de óxido nítrico. El ácido nítrico adicional de la subsiguientemente descrita recuperación de ácido adípico, es cargado



por la tubería 23 al absorbedor 17. Las dos corrientes de ácido nítrico son introducidas en el absorbedor en puntos apropiados a sus concentraciones. Cerca de la base del absorbedor, es introducido aire para la oxidación de los gases de óxido de nitrógeno a ácido nítrico. Los gases residuales que contienen dióxido carbónico son expulsados a través de la tubería 24 y el ácido nítrico recuperado (aproximadamente el 28%) pasa por la tubería 25 al tanque de impulsos de ácido nítrico 26. Para completar esta parte del ciclo, se añade ácido nítrico nuevo al 65% por la línea 27 para fortalecer el ácido nítrico del tanque de impulsos 26, a aproximadamente un 35%, el cual es conveniente para cargar al nitrador 11 por la tubería 28. Por la tubería 29 es suministrado ciclohexano nuevo y el ciclohexano es cargado desde el tanque de impulsos 21 por la tubería 30 al nitrador 11.

El líquido procedente de la cámara de tratamiento rápido 13, comprende ácido nítrico acuoso diluido, ciclohexano sin nitrar, nitrociclohexano, ácido adípico, y menores cantidades de subproductos orgánicos de la reacción de nitración. La mezcla pasa desde la cámara de tratamiento rápido 13 por la tubería 31 al separador 32. La solución flotante en ciclohexano de nitrociclohexano, procedente del separador 32, es cargada por la tubería 33 al agitador 34. Cáustico acuoso (NaOH), preferiblemente diluido, por ejemplo a un 15%, es cargado desde el depósito 35 por la tubería 36 al agitador 34 para convertir el nitrociclo-

223345



hexano en una solución acuosa de su sal de sodio. La mezcla resultante pasa por la tubería 37 al decantador 38.

El ciclohexano flotante separado en el decantador 38 que contiene cualesquiera subproductos insolubles en álcali formado, puede ser aislado o devuelto por las tuberías 39 y 20 al tanque de impulsos de ciclohexano 21 para devolución al ciclo. Los subproductos, cuando son devueltos al ciclo, son después convertidos principalmente en nitrociclohexano o ácido adípico. La solución acuosa de nitrociclohexano de sodio extraída del decantador 38 por la tubería 40, puede ser utilizada como tal, por ejemplo, como material de carga para la reducción a oxima de ciclohexanona. Como alternativa, la sal de sodio puede ser separada o aislada de la solución acuosa por ejemplo, por cristalización. Cuando el producto deseado es nitrociclohexano, la solución acuosa de nitrociclohexano de sodio es pasada por la tubería 40 al agitador 41. Un ácido acuoso, por ejemplo ácido acético, dióxido carbónico, o ácido sulfúrico diluído, procedente del depósito 42, es introducido por la tubería 43 para liberar nitrociclohexano. La mezcla acidificada pasa por la tubería 44 al decantador 45, donde el producto oleoso es separado y extraído por la tubería 47. Puede ser secado y destilado. El lecho acuoso es extraído por la tubería 46. Puede ser extraído por cualquier disolvente conveniente, si se desea, y los extractos pueden combinarse con el nitrociclohexano separado y destilado. La parte acuosa, preferiblemente es desechada.

223345

25



Cuando se desea ácido adípico como uno de los productos, la solución acuosa que contiene ácido nítrico, adípico y otros ácidos orgánicos, es extraída del separador 32 por la tubería 48 a un concentrador de vacío 49. El destilado es descartado por la tubería 50 y el residuo es concentrado a una papilla de cristales de ácido adípico. La mezcla es llevada por la tubería 51 al filtro 52. Los cristales son lavados en el filtro, extraídos por el transportador 53, y secados. El filtrado que comprende ácidos orgánicos disueltos, incluyendo ácido adípico y ácido nítrico, que generalmente tiene una concentración de HNO_3 de un 10 a un 20 por ciento, es cargado por la tubería 23 al absorbedor de gas de óxido de nitrógeno, 17, a un nivel apropiado a su concentración como parte del líquido lavador.

El procedimiento del presente invento, por ser un procedimiento de extracción, tiene ciertas ventajas sobre los procedimientos de destilación anteriormente propuestos para la separación del producto de nitración. En la nitración, frecuentemente es ventajoso operar con ácido nítrico diluído y con conversiones bajas basadas sobre ciclohexano. La conversión completa del ácido nítrico puede ser obtenida de esta forma, las dificultades de la corrosión son marcadamente menos severas, y es más fácil el control de la temperatura de reacción utilizando un gran exceso de ciclohexano. La corriente de producto orgánico está altamente diluída, sin embargo, y las cantidades excesivas de ciclohexano que han de ser destiladas, hacen que la recuperación



del nitrociclohexano por destilación sea poco deseable económicamente. Con el procedimiento de extracción del presente invento, pueden ser extraídas mayores cantidades de soluciones orgánicas diluídas a un coste razonable, y se hacen más atractivas económicamente las ventajas de nitración a bajas conversiones de ciclohexano y altas conversiones de ácido nítrico en un sistema acuoso diluído.

Nuestro procedimiento puede ser llevado a cabo continuamente, de forma intermitente, o por tandas, y se sigue ilustrando por el siguiente ejemplo específico el cual no ha de ser considerado como limitativo.

EJEMPLO

Fué nitrado ciclohexano en una unidad continua de nitración, introduciendo una alimentación orgánica y una alimentación acuosa. La corriente de alimentación orgánica comprendía ciclohexano nuevo y materiales devueltos al ciclo que contenían cantidades menores de nitrociclohexano, nitrito de ciclohexilo y ciclohexanona. La corriente acuosa de alimentación comprendía ácido nítrico nuevo al 62% y materiales devueltos al ciclo que contenían ácido nítrico, ácido adípico y agua. El contenido de HNO_3 fué de un 33%. La relación molar de ciclohexano a ácido nítrico era de 3,6:1. La nitración fué efectuada a 170°C , y presión de $24,50 \text{ Kgs. cm}^2$, con un tiempo de retención de 7,4 minutos.

El efluente del nitrador pasó a través de la válvula de reducción de la presión a una cámara sin aislar de tratamiento rápido en la que la presión era de 0,35 a



0,70, Kgs. cm^2 , y la temperatura era de 45°C . En este equipo, ocurrirán pérdidas apreciables de calor a la atmosférica.

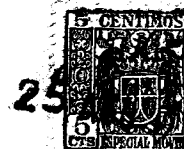
Los vapores que pasaron en cabeza desde la cámara de tratamiento rápido, fueron condensados y separados en una fase acuosa y una fase no acuosa. La fase orgánica, representando el 76,5% en peso del efluente orgánico total del nitrador, comprendía en su mayor parte ciclohexano con menores cantidades de nitrociclohexano y nitrito de ciclohexilo. Fué devuelta al ciclo el nitrador.

La parte acuosa de la cabeza de tratamiento rápido, representando un 19% del efluente acuoso total del nitrador, contenía 8,1% de HNO_3 , y rastros de ácido adípico. Fué devuelta al ciclo al tanque de compensación de ácido desde el cual se cargaba el nitrador.

Las colas líquidas de la cámara de tratamiento rápido fueron también separadas en una parte acuosa y una parte no acuosa. La capa no acuosa fué introducida en un extractor juntamente con suficiente hidróxido acuoso de sodio al 10% para dar una proporción molar de NaOH a nitrociclohexano de 1,5:1. Después de 15 a 20 minutos de agitación violenta, fué separada la mezcla. Todo el nitrociclohexano apareció en la fase acuosa. La fase orgánica, conteniendo un 90% de nitrito de ciclohexilo, fué devuelta al tanque de compensación de la alimentación orgánica desde que cual se cargaba el nitrador.

Las colas acuosas contenían 5,3% de HNO_3 y un 21,7% de ácidos orgánicos calculados como ácido adípico. Fué

223345



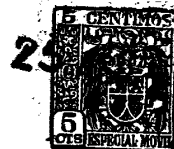
enfriada y el ácido adípico que cristalizó, fué extraído por
filtración. El filtrado, conteniendo un 17,9% de ácidos or-
gánicos calculados como ácido adípico, fué devuelto al tan-
que de compensación de ácido y mezclado con ácido nítrico al
5 62% para producir la alimentación ácida al nitrador.

Los gases extraídos sumaron 4 metros cúbicos
por mol. Kg. de ácido nítrico introducido en el nitrador,
y contenían NO y NO₂ en un 36,7%, haciéndolos convenientes
para su carga directamente al sistema de recuperación del
10 ácido nítrico.

Esta solicitud, que corresponde a la presen-
tada en los Estados Unidos de América, el 5 de Agosto de
1954, bajo el Número 448.089, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad In-
15 dustrial.

---- N O T A ----

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención



en España, son los siguientes:

5 1º. Un método de obtener la sal de sodio de nitrociclohexano desde una mezcla acuosa que contiene ciclohexano y nitrociclohexano, caracterizado por crear dicha mezcla a una elevada temperatura y bajo presión superatmosférica, tratar rápidamente la mezcla por reducción de la presión superatmosférica a aproximadamente la presión atmosférica para separar un vapor en cabeza y colas líquidas, separar las colas líquidas en una primera fase no acuosa y una primera fase acuosa, poner en contacto dicha primera fase no acuosa con cáustico acuoso para formar una segunda fase no acuosa y una segunda fase acuosa que contiene la sal de sodio de nitrociclohexano, y separar la segunda fase acuosa de la segunda fase no acuosa.

15 2º. Un método de acuerdo con el punto 1º., caracterizado por el hecho de que dicha mezcla es creada a una presión de 10,50 a 35,00 Kgs. por cm^2 , y a una temperatura de 150º a 200ºC.

20 3º. Un método de acuerdo con los puntos 1º. ó 2º., caracterizado por que incluye convertir la sal de sodio de nitrociclohexano en la segunda fase acuosa separada a nitrociclohexano, y recuperar el nitrociclohexano.

25 4º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º. a 3º., caracterizado por el hecho de que dicha mezcla contiene también ácido adípico, el ácido adípico es separado en dicha primera fase acuosa, y el ácido adípico es recuperado de dicha primera fase acuosa.

223345



25 AGO. 1955.

5º. Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1º. a 4º., caracterizado por el hecho de que dicha mezcla comprende una mezcla de reacción derivada de la nitración de ciclohexano en un medio acuoso.

5 6º. Un método de acuerdo con el punto 5º., caracterizado por que incluye la recuperación de ciclohexano del vapor de cabeza, y la vuelta al ciclo del ciclohexano recuperado a la reacción de nitración.

10 7º. Un método de acuerdo con los puntos 5º. ó 6º., caracterizado por que incluye la devolución al ciclo a la reacción de nitración de ciclohexano y subproductos insolubles en álcali en la segunda fase no acuosa.

8º. Un método de obtener la sal de sodio de nitrociclohexano.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid

25 AGO. 1955

P. A.

Alberto de Ezaburo
Por Fines

M/L/L.

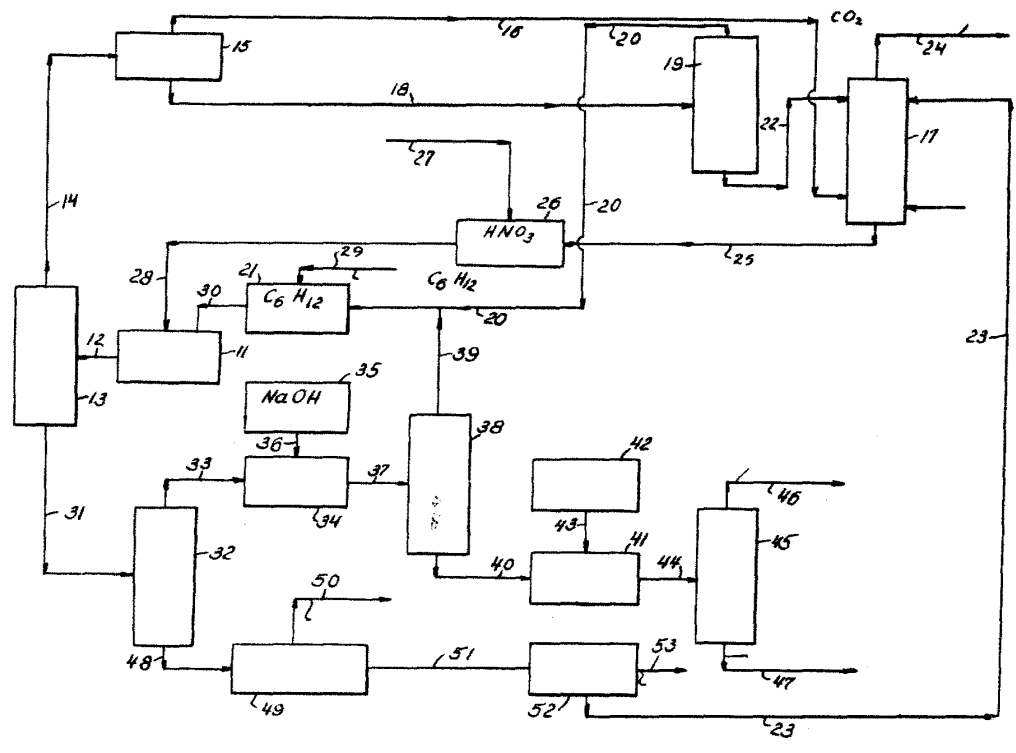
SPAIN

OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION. Escala variable

I/I

228845

25A
133



Alberto de Elzabara
Eng. Bolson