

AÑO 1987

Expediente núm. _____



239133

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

239133

PATENTE DE INVENCION

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCION** por **VEINTE** años, en España

a favor de

STAMICARBON N.V., de nacionalidad
holandesa domiciliado en 2 van der Maesenstraat,
señal de Heerlen, Holanda.

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR ~~el~~-AMINOCAPRONITRILICO
DESDE MEZCLAS BRUTAS DEL MISMO CON ~~el~~-CAPROLACTAMA Y AGUA"

Nº 4988

Agente Sr. ELZABURU

13 ENE 1958

P - 16.491

971 S.



239133

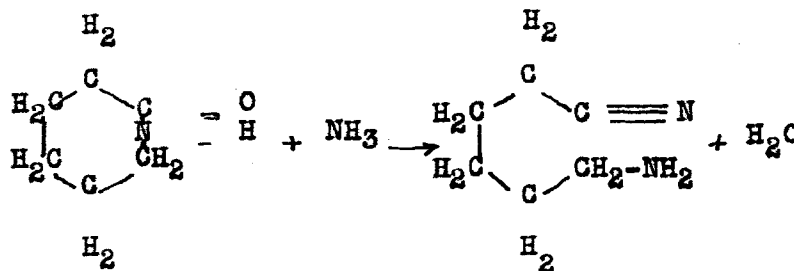
MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 PATENTE DE INVENCION
 en
 ESPAÑA
 por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N. V., entidad holandesa, establecida
 en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR ω -AMINOCAPRONITRILLO DESDE
 MEZCLAS BRUTAS DEL MISMO CON ω -CAPROLACTAMA Y AGUA".

Esta invención se refiere a la recuperación de ω -amino-
 capronitrilo a partir de mezclas brutas que lo contienen junto
 con ω -caprolactama y agua, tales como se obtienen, por ejemplo,
 como producto de reacción al convertir caprolactama a ω -amino-
 capronitrilo con amoníaco de acuerdo con la ecuación:

5



ω -caprolactama

ω -aminocapronitrilo

239133



Aunque los puntos de ebullición del ω -aminocapronitrilo y la ω -caprolactama (142 C. y 168 C., respectivamente, a 35 mm Hg) están suficientemente distanciados para que sea posible separarlos por destilación, se ha encontrado que la destilación de la mezcla bruta no conduce al resultado apetecido. Durante la destilación se forman productos de alto punto de ebullición y la cantidad de aminocapronitrilo obtenida de esta manera es menor que la cantidad originalmente presente en la mezcla.

Se ha encontrado ahora que puede evitarse este inconveniente cuando se recupera ω -aminocapronitrilo a partir de mezclas brutas que lo contienen junto con ω -caprolactama y agua por adición a la mezcla de un disolvente orgánico inerte, capaz de formar un azeotropo con agua, evaporando por lo menos parte del agua de la mezcla y extrayendo después el ω -aminocapronitrilo de la porción restante de la mezcla por destilación.

Al poner en práctica el presente procedimiento, no es esencial quitar la totalidad del agua de la mezcla bruta evaporándola juntamente con el disolvente agregado. Una gran proporción del agua contenida en la mezcla bruta, es decir hasta 75 %, aproximadamente, en peso, de la misma, puede eliminarse por evaporación, antes de añadir el disolvente. Preferiblemente, esta evaporación preliminar se realiza en un evaporador de película que trabaja de modo continuo, en el que la evaporación puede realizarse de modo suficientemente rápido para evitar la formación de productos de alto punto de ebullición y después de agregar un disolvente orgánico inerte, puede separarse a continuación el agua restante por evaporación junto con el disolvente añadido, por ejemplo, por destilación azeotrópica. Cuando se utiliza una operación de evaporación preliminar de esta clase, las condiciones preferidas de temperatura y presión son de 70 a 80 C. y 100 a 200 mm. de presión. Estas condiciones permiten

239133



separar el agua en un periodo suficientemente breve, por ejemplo, menor de un minuto, sin formación de productos indeseables.

En la evaporación debe retirarse sustancialmente con preferencia la totalidad del agua que queda en la mezcla. Sin embargo, en ciertas circunstancias, no es esencial realizar la eliminación completa del agua. Así, por ejemplo, puede hacerse la evaporación de tal modo que la cantidad de disolvente orgánico sea suficiente para eliminar sólo una parte del agua presente. Según esta modificación de la invención, se elimina la totalidad del disolvente orgánico añadido junto con impurezas volátiles y parte del agua, dejando, por ejemplo, de 0,5 a 2 % en peso, de agua, en la mezcla. Para evitar la formación de cantidades sustanciales de subproductos de alto punto de ebullición, la destilación posterior para recuperar el ω -aminocapronitrilo se realiza, preferiblemente, en un dispositivo que opera continuamente, en el que se separan inmediatamente cualesquiera cantidades de agua y de disolvente todavía presentes, por medio de la bomba de vacío, y en el que el ω -aminocapronitrilo no está expuesto a la acción de temperaturas altas (mayores de 150° C.) durante un periodo prolongado de tiempo.

En un aspecto preferido del proceso, la mezcla bruta de ω -aminocapronitrilo con ω -caprolactama y agua, se somete al tratamiento de eliminación de agua en forma de vapor. De acuerdo con esta modificación, vapores de una mezcla de ω -aminocapronitrilo con ω -caprolactama y agua, se condensan por condensación fraccionada por lo menos en dos fases de manera que en la fase final se condensa más agua que en las fases anteriores de dicha condensación fraccionada. Posteriormente, a partir del condensado obtenido en dicha fase final, se evapora una gran cantidad del agua, por ejemplo hasta aproximadamente 75 % de la misma, en

239133



un evaporador adecuado, preferiblemente bajo presión reducida de unos 50 a 80 mm. de presión de mercurio, en cuyas condiciones no se encuentra sustancialmente lactama presente en el agua evaporada. El concentrado obtenido por esta evaporación está constituido por una mezcla bruta de ω -aminocapronitrilo y ω -caprolactama que todavía contiene agua, cuyo concentrado se mezcla con las fracciones que contienen agua, que se obtienen en las fases previas mencionadas en la condensación fraccionada.

Posteriormente, se agrega un disolvente orgánico, tal como benceno, capaz de formar un azeotropo con agua, en cantidad suficiente para eliminar por evaporación simultánea solamente una parte, generalmente de 25 a 75 %, del agua todavía presente, cuya parte de agua se elimina luego por evaporación simultánea del disolvente añadido y agua. Esta última evaporación no es preciso que sea una destilación azeotrópica, sino que puede ser una simple evaporación simultánea. Los vapores obtenidos de este modo se condensan para formar un sistema de dos capas, las cuales se separan de manera que se obtienen separadamente una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa obtenida de este modo contiene principalmente una pequeña cantidad de 0,5 a 2 %, aproximadamente, en peso, de lactama. Para evitar pérdidas de lactama, puede añadirse la fase acuosa al condensado obtenido como fase final en la condensación fraccionada arriba descrita de la mezcla de vapores bruta.

La fase orgánica separada a partir del sistema de dos capas citado está constituida principalmente por el disolvente añadido, junto con impurezas, a partir del cual puede recuperarse el disolvente por rectificación, con el fin de disponer de él para su nueva utilización.

Las cantidades residuales de agua y eventualmente del di-

239133



solvente añadido, todavía presente en la mezcla de ω -aminonitrilo y lactama después del tratamiento de evaporación, no perturbaban la destilación continua subsiguiente de la mezcla a presión reducida de unos 20-50 mm. de presión de mercurio, ya que dichas cantidades residuales son eliminadas por el dispositivo productor de vacío.

En un dispositivo de destilación que opera de modo continuo, puede obtenerse el ω -aminocapronitrilo como producto de cabeza, mientras que la ω -caprolactama se descarga como producto de colas.

Cualquier disolvente orgánico inerte que forme un azeotropo con agua es adecuado para eliminar el agua, de acuerdo con la invención. Son disolventes típicamente adecuados el benceno y los xilenos, pero también son convenientes otros hidrocarburos monocíclicos, tales como tolueno, ciclopentano y ciclohexano.

La invención y sus ventajas se ilustran más, pero no se limitan, por los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 1

El efecto deseado de eliminar agua de las mezclas brutas que contienen ω -aminocaprolactama, se demuestra por los tres experimentos siguientes:

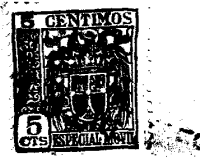
Experimento 1

Se destila a presión reducida una mezcla de 100 gr. de ω -aminocapronitrilo y 100 gr. de ω -caprolactama que no contiene agua. A 129-132° C. y 26 mm. Hg. se obtienen 98,5 gr. de ω -aminocapronitrilo y a 158-161° C. y 26 mm. Hg, 97,5 gr. de caprolactama, siendo la cantidad de residuo formada de 4 gr.

Experimento 2

Se destila una mezcla de 100 gr. de ω -aminocapronitrilo, 100 gr. de ω -caprolactama y 20 gr. de agua. Trabajando a pre-

239133



5 sión normal, destilan 12 gr. de agua a 100-103° C. A medida que continúa la destilación a menor presión, se recogen primero 8 gr. de agua; luego (a 129-132° C. y 26 mm. Hg), 85 gr. de aminocapronitrilo y, finalmente, (a 158-161° C. y 26 mm. Hg), 84 gr. de caprolactama, siendo la cantidad de residuo 31 gr.)

Experimento 3

10 A partir de una mezcla de 100 gr. de ω -aminocapronitrilo, 100 gr. de ω -caprolactama y 20 gr. de agua, se separan primero 12 gr. de agua en un evaporador de película. Posteriormente, se añaden 100 gr. de benceno a la mezcla que contiene todavía 8 gr. de agua, después de lo cual se destila la mezcla azeotrópicamente a presión normal y temperatura de 69-70° C. para eliminar el resto del agua. Se continúa luego la destilación a presión reducida de manera que el resto del benceno se elimina primero y luego, a 15 129-132° C y 26 mm. Hg, 98 gr. de aminocapronitrilo, y a 158-161° C. y la misma presión, 97 gr. de caprolactama. La cantidad de residuo es 5 gr.

EJEMPLO 2

20 A una temperatura de 340° C. se hace pasar continuamente el vapor de ω -caprolactama con amoniaco, en la relación de 12 moles de amoniaco por mol de lactama, a través de un tubo de reacción (3 cm. de diámetro, 60 cm. de largo) lleno con tabletas de alúmina (3 mm. de diámetro, 2 mm. de espesor), a una velocidad espacial de 3080 litros (calculada a 0° C. y una atmósfera) por litro de catalizador, por hora. La mezcla de reacción que sale del tubo de 25 reacción se condensa y se hace pasar a través de un evaporador de película para quitar la mayor parte del agua de reacción.

30 La composición de la mezcla resultante (en % en peso) es: 44 % de lactama, 52,5 % de aminonitrilo, 2,5 % de agua y 1 % de subproductos.

239133



A 1000 gr. de esta mezcla, se añaden 350 gr. de benceno, después de lo cual se separa el agua por destilación azeotrópica a 69-70° C.

5 Posteriormente, se destila la mezcla continuamente a presión reducida, durante lo cual, después de quitar el resto del benceno, se recogen 516 gr. de aminocapronitrilo a 135-144° C. (22-50 mm.). El producto de cola da 432 gr. de caprolactama. La cantidad de residuo es 27 gr. La caprolactama obtenida de este modo se vuelve a utilizar como material de partida.

10

EJEMPLO 3

En una operación continua según se ilustra esquemáticamente en el dibujo que se acompaña, se hace reaccionar ω -caprolactama con amoniaco.

15 Una mezcla de lactama vaporizada y amoniaco (25 moles de amoniaco por mol de lactama) se precalienta a 310° C. y se hace pasar a través de un tubo (1) a un reactor tubular en el que hay dispuestos varios tubos (2), rellenos con tabletas de alúmina. La temperatura en el reactor se mantiene a 310° C.

20 Los gases de reacción calientes descargados del reactor a través del tubo de salida (3) se hacen pasar por un cambiador térmico (no representado) en el cual la temperatura de los gases desciende a 250° C. Posteriormente, los gases se hacen pasar por un refrigerador (4); En el refrigerador (4), la temperatura de los gases se rebaja a 150° C. por medio de un agente de refrigeración que comprende agua mantenida bajo presión superior a la atmosférica mediante nitrógeno. El medio de refrigeración se introduce por la tubería de entrada (5) y se descarga por la tubería de salida (6).

30 El gas que tiene ahora una temperatura de 150° C. se hace pasar a través de un sistema de condensación en el que tiene lu-

239133



58

gar una condensación fraccionada. El gas se introduce por la tubería (7) a un primer condensador (8). Una mezcla de gas y líquido se hace pasar por el tubo (9) a un separador (10), en el que el primer condensado se separa del gas a una temperatura de 70° C.

5 El gas descargado del separador (10) se hace pasar por el tubo (11) a un segundo condensador (12). El gas y el líquido descargados del segundo condensador (12) se hacen pasar por el tubo (13) a un separador (14) donde se separa el segundo condensado del gas a una temperatura de 30° C. El medio de enfriamiento utilizado en los

10 condensadores (8) y (12) es agua.

El gas descargado del separador (14) a través de la tubería (15) contiene todavía 75 %, aproximadamente, del agua y se somete a nueva purificación (no representada) para la recuperación de amoníaco del mismo.

15 El primer condensado procedente del separador (10) contiene 45 % de lactama, 51 % de aminocapronitrilo, 1,2 % de agua, 0,8 % de amoníaco disuelto y 2 % de subproductos (todos los porcentajes son en peso). Este condensado se hace pasar por la tubería (16) a la vasija de mezcla (17).

20 El segundo condensado procedente del separador (14) contiene 7 % de lactama, 59 % de aminocapronitrilo, 27 % de agua, 6 % de amoníaco disuelto y 1 % de subproductos (todos los porcentajes son en peso). A partir de este segundo condensado, se separa la mayor parte del agua haciendo pasar el condensado por la tubería

25 (18), a través de un calentador (19) y por la tubería (20) a un espesador (21), donde se evapora agua a una temperatura de 80° C., bajo presión reducida, y se descarga por la tubería (22). El producto concentrado procedente del espesador (21) se hace pasar por la tubería (23) a la vasija de mezcla (17).

30 En la vasija de mezcla (17), los líquidos se mezclan con

239133



benceno procedente de la tubería (24) y después la mezcla se hace pasar a través de la tubería (25) al primer evaporador (26), desde donde los vapores que contienen benceno y agua se descargan por la tubería (27). El producto de colas del evaporador (26) se hace pasar por la tubería (28) a un segundo evaporador (29), desde donde los vapores se descargan en la tubería (30). Los evaporadores (26) y (29) trabajan bajo presión reducida y, por medio de vapor de agua, la temperatura del primer evaporador (26) se mantiene a 95-100° C. y la del segundo evaporador (29) a 130-135° C. En la parte superior de los evaporadores (26) y (29) se introduce benceno procedente del separador (33), para ayudar al reflujo (no indicado en el dibujo).

Los vapores procedentes de la tubería (27) y la tubería (30) se hacen pasar a un condensador (31) y el condensado se hace pasar por la tubería (32) al separador (33) en el que se separa del benceno un líquido acuoso. El líquido acuoso se retira por la tubería (34) y se recicla al segundo condensado procedente del separador (14). El benceno se hace pasar, después de rectificación (no representada), por la tubería (24) a la vasija de mezcla (17).

El líquido de colas procedente del evaporador (29) se hace pasar por la tubería (35) a una columna de rectificación (36) que opera en vacío, en la cual, a una temperatura que no pasa de 100° C., se descargan vapores de aminocapronitrilo como cabeza por la tubería (37). Los vapores de aminocapronitrilo se condensan en un refrigerador (38) y el producto final se recoge en el tanque (39).

El líquido de colas procedente de la columna de rectificación (36), se descarga por la tubería (40) y se conduce a una nueva purificación para recuperar la caprolactama no transformada, que se utiliza nuevamente.

239133



La invención se aplicable a mezclas brutas de ω -aminocapronitrilo, ω -caprolactama y agua, de composición variable. Sin embargo, en términos generales, el procedimiento encuentra su máxima aplicación en el tratamiento de mezclas que contienen de 40 a 75 % de ω -aminocapronitrilo, de 55 a 15 % de ω -caprolactama y de 5 a 10 % de agua, siendo los porcentajes en peso.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 21 de Diciembre de 1956, bajo el Núm. 213.218, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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, por VEINTE años, son los siguientes:

1. - Un procedimiento para la recuperación de ω -aminocapronitrilo a partir de mezclas brutas del mismo con ω -caprolactama y agua, que comprende añadir a dicha mezcla un disolvente orgánico inerte que forma un azeotropo con agua, evaporar por lo menos parte del agua de dicha mezcla junto con el citado disolvente y destilar después el ω -aminocapronitrilo del resto de dicha mezcla.

2. - El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se separa hasta aproximadamente 75 % del agua contenida en la mezcla de partida bruta, por evaporación rápida, antes de agregar el mencionado disolvente orgánico inerte.

3. - El procedimiento de la reivindicación 2, en el que se evapora prácticamente la totalidad del agua restante como azeotropo con dicho disolvente.

239133



ENE 1958

4^a. - El procedimiento de la reivindicación 2, en el que cualquier agua que queda en dicha mezcla después de la evaporación del citado disolvente, se evapora durante la destilación continua de la ω -aminocaprolactama a partir de dicha mezcla.

5 5^a. - El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la totalidad del agua que queda se evapora continuamente como azeotropo con dicho disolvente y el ω -aminocapronitrilo se recupera después por destilación continua.

10 6^a. - Un procedimiento para recuperar ω -aminocapronitrilo a partir de mezclas brutas del mismo con ω -caprolactama y agua, que comprende separar sustancialmente la totalidad del agua contenida en dicha mezcla bruta, eliminar por lo menos parte de dicho agua como azeotropo con un disolvente orgánico inerte, y destilar después la mezcla prácticamente exenta de agua, para recuperar de la misma el ω -aminocapronitrilo.

15 7^a. - El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho disolvente es un hidrocarburo monocíclico.

20 8^a. - Un procedimiento para recuperar ω -aminocapronitrilo a partir de mezclas brutas del mismo con ω -caprolactama y agua, que comprende someter la mezcla cruda en forma de vapor a condensación fraccionada en dos fases, por lo menos, de manera que en la fase final se condense más agua que en cada una de las fases anteriores de dicha condensación, evaporar no más de 75 % del agua a partir del condensado obtenido en dicha fase final para obtener un concentrado, mezclar dicho concentrado con el producto condensado que contiene agua obtenido en una fase anterior de la citada condensación y con un disolvente orgánico añadido, capaz de formar un azeotropo con agua, siendo la cantidad del disolvente añadido suficiente para separar por evaporación simultánea 25 a 75 % del agua todavía presente, evaporar el disolvente



239133

añadido simultáneamente con 25 a 75 % del agua presente, y separar los vapores del líquido residual, condensar los vapores obtenidos para formar un sistema de dos capas y separar las capas de dicho sistema para obtener separadamente una fase acuosa y una fase orgánica, reciclar la citada fase acuosa a la fase final de la mencionada condensación fraccionada, recuperar dicho disolvente añadido a partir de la indicada fase orgánica, y someter el líquido residual citado a destilación continua a presión reducida, de manera que se obtenga ω -aminocapronitrilo como destilado de cabeza, y se retenga ω -caprolactama como producto de cola.

9ª. - Un procedimiento para recuperar ω -aminocapronitrilo desde mezclas brutas del mismo con ω -caprolactama y agua.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas por una sola cara.

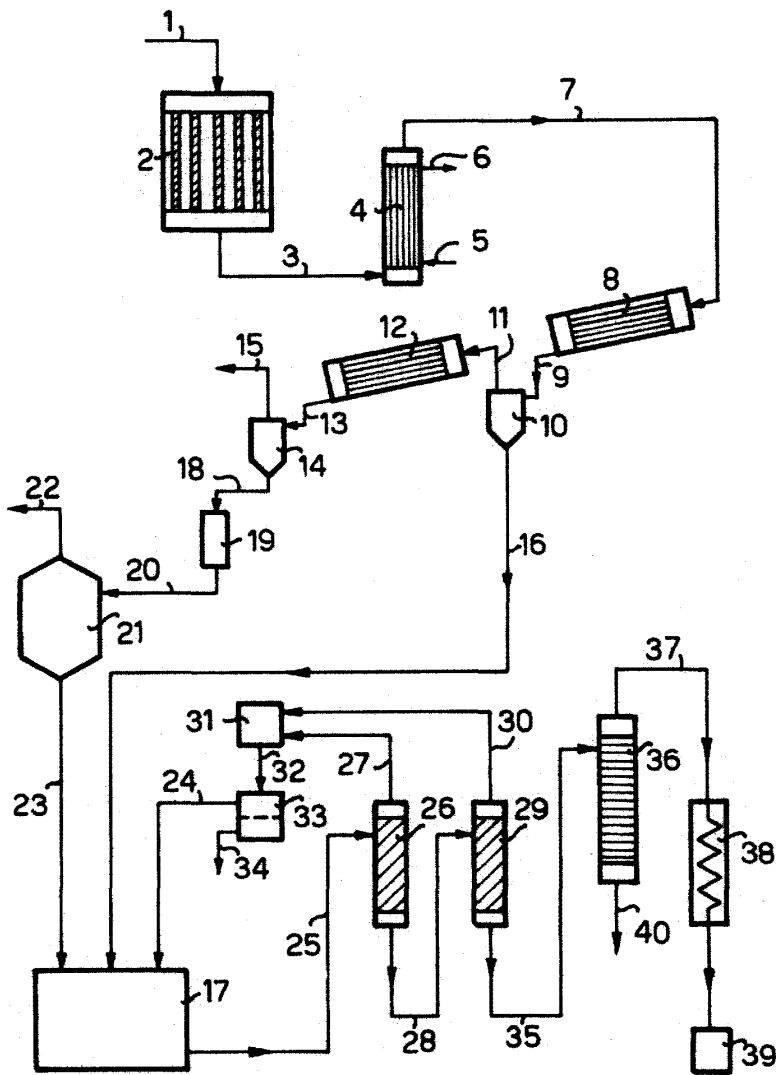
Madrid, 13 ENE. 1958

P. A.
Alberto de Elizaburu
Por Poder.

U/I
P. Hartman



239133



Alberto de E...
Per P...