

282074

PATENTE DE INVENCION

CAS M 41.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento y aparato para la obtención  
de caprolactama".

==.==.==.==.==.==.==

*Solicitante:* SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIE APPLICAZIONI  
VISCOSA S.p.A. entidad italiana, residente en Vía  
Cernaia, 8, Milán, Italia.


==.==.==.==.==.==.==

En la anterior patente N<sup>o</sup> 252.392 de la soli-  
citante se describe un procedimiento general para la  
preparación de caprolactamas por nitrización de compues-  
tos cicloexílicos que tienen un átomo de carbono terciario,  
5.    rio, entre los cuales, por ejemplo, figuran el ácido

282074



- exahidrobenczoico y sus derivados funcionales, las cicloexilarilcetonas, la diciticloexilcetona y otros. La presente invención tiene por objeto perfeccionamientos en el procedimiento descrito an la anteriormente citada solicitud, teniendo en particular por objeto un procedimiento continuo que permite la obtención de una caprolactama de alta concentración y con elevados rendimientos. En la siguiente descripción se considerará como material de partida, a título ejemplificativo, el ácido exahidrobenczoico.
5. Según la presente invención, la nitrización del ácido exahidrobenczoico u otro compuesto inicial, que es fuertemente exotérmica, se efectúa de modo continuo en presencia de cicloexano en una cantidad tal que se regule la temperatura en un tiempo muy corto por efecto de la evaporación del cicloexano preferiblemente bajo reflujo.
10. Luego se separa el cicloexano por decantación. La solución ácida de caprolactama que queda se hidroliza. El mismo cicloexano separado por decantación (o una cantidad equivalente) se utiliza para extraer el ácido exahidrobenczoico no reaccionado de la mezcla hidrolizada. Esta última se neutraliza luego y se extrae la caprolactama con cloruro de metileno, obteniéndose una solución de la que se obtiene por destilación del disolvente una lactama cruda de elevada concentración. La lactama cruda puede purificarse ventajosamente mediante el procedimiento objeto de la solicitud copendiente Nº 280.225.
15. Es de destacar que el cicloexano, a diferencia de otros disolventes que podrían considerarse, presenta la característica de ser inerte frente al aceite.
20. La temperatura a la que se produce la nitriza-
- 25.
- 30.

310 

282074

ción del ácido exahidrobenzoico está determinada por el punto de ebullición del cicloexano en presencia de anhídrido carbónico, producto gaseoso de la reacción, y se mantiene sobre los 78-79°C aproximadamente. Para la nitrificación se emplea preferiblemente una mezcla nitrizante de aceite y ácido nitrosilsulfúrico, cuya composición está definida por las siguientes relaciones molares: NO<sub>2</sub> SO<sub>3</sub> total de 1:3 a 1:5 y preferiblemente de 1:3,5 a 1:4; SO<sub>3</sub> total: SO<sub>3</sub> libre de 1 a 0,1 a 1:0,2 y preferiblemente de 1:0,15 a 1:0,18. El SO<sub>3</sub> total se calcula sumando el SO<sub>3</sub> libre con el correspondiente al ácido sulfúrico y al nitrosilsulfato. La relación molar entre el ácido exahidrobenzoico o su derivado funcional y el ácido nitrosilsulfúrico, o en general el agente nitrizante calculado como NO<sub>2</sub>, se mantiene preferiblemente entre 1 y 2, y más preferiblemente aún alrededor de 1,6, es decir, se opera generalmente con un exceso de exahidrobenzoico.

El tiempo de permanencia en el reactor (o reactores) es de 20 minutos a una hora y media y preferiblemente alrededor de 50 a 60 minutos.

La invención será mejor comprendida con la descripción de un ejemplo de realización, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales la figura 1 constituye un esquema del ciclo de elaboración, mientras que la figura 2 es una sección esquemática de dos reactores en serie en los que se efectúa la nitrificación del compuesto cicloexílico, que puede denominarse también "lactamización".

Con referencia a la figura 1, se emplean para la lactamización dos reactores en serie de una capacidad



útil de 36 H, del tipo esquemáticamente ilustrado en la figura 2.

La lactamización se efectúa en dos reactores en serie designados por los números 10 y 10'. Cada reactor está provisto de un agitador 12, 12' accionado por un motor 13, 13' que aspira el líquido dentro de un tubo 14, 14' y lo descarga al exterior de unas ventanas, de las cuales se indica una en sección y se designa con el número 15, 15'. Se podrían usar diversos dispositivos de agitación, a condición de que realicen eficientemente una mezcla íntima o emulsión de los materiales que constituyen la masa de reacción. Desde el tubo 16 se envía al primer reactor la solución de ácido exahidrobenczoico en ciclohexano. Desde el tubo 17 se envía la mezcla nitrizante de ácido nitrosilsulfúrico y aceite. La masa de reacción pasa a través del tubo 18 desde el reactor 10 al reactor 10'. Se dispone también un tubo de rebosamiento 19 a través del cual puede efectuarse el citado paso a la parte superior de los autoclaves. El producto de reacción se descarga por el tubo 20 situado a una adecuada altura en el segundo reactor, para su ulterior elaboración. Los vapores de ciclohexano pasan a través de los tubos 21, 21' desde cada uno de los dos reactores al refrigerador de haz de tuberías 22 y el ciclohexano condensado vuelve desde el tubo de sifón 23 al primer recipiente de reacción. Los productos incondensables salen por la descarga 24.

Para iniciar la reacción, se cargan los reactores con una mezcla de 24,4 kg de una mezcla ácida procedente de una lactamización anterior y teniendo la com-



posición que el producto de lactamización presenta después de la separación del ciclohexano, como se detallará seguidamente. Se cargan además 15 kg de ciclohexano. La masa tiende a separarse en dos estratos que mediante los agitadores son mezclados lo más íntimamente posible. Se inicia el calentamiento de los reactores y se ponen a una temperatura tal que empiece a destilar el ciclohexano. Por efecto del refrigerador de reflujo 22, el ciclohexano vuelve al reactor 10 mientras que el anhídrido carbónico producido en la reacción es descargado. En esta fase no se descarga ningún producto del segundo reactor 10'.

Puesta así en régimen la reacción en el conjunto de los dos reactores, se inicia el envío de los reactivos en ciclo continuo. Los volúmenes de los reactivos y productos están indicados en el esquema de la figura 1. Los números indican kg/h. Las abreviaturas indican: AEB = ácido exahidrobenczoico; CL = caprolactama; ANS = ácido nitrosil-sulfúrico; CES = ciclohexano; SP = subproductos. Cada elemento del aparato, está referenciado de la manera siguiente:

25. 25 es el mezclador primero; -26- depósito de ácido exahidrobenczoico, -27- depósito de ácido exahidrobenczoico y ciclohexano, -28- mezclador segundo; -29- reactor, -30- separador, -31- depósito de ciclohexano, -32- depósito de solución ácida, -33- hidrolizador, -34- extractor de ácido exahidrobenczoico, -35- neutralizador, -36- extractor de caprolactama, -37- destilador, -38- solución de sulfato amónico, -39- lactama cruda.

Desde un recipiente de almacenamiento de ácido exahidrobenczoico fresco se envían a un segundo mezclador 30. 5,5 kg/h de ácido exahidrobenczoico. Desde otro recipiente



- 6 - 282074

- de almacenamiento de la solución de recicló de ácido exahidrobenzoico en cicloexano (procedente del extractor del ácido exahidrobenzoico en exceso, del que seguidamente se tratará), se envían al segundo mezclador 18,8 kg/h
5. de tal solución. Desde el segundo mezclador se descarga de manera continua, por rebosamiento, la suma de las dos cantidades, que se envía al reactor 10. También se envían a éste 18,850 kg/h de una mezcla nitrizante preparada aparte en un primer mezclador, que tiene la siguiente
10. composición: 9,050 kg/h de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; 2,200 kg/h de  $\text{SO}_3$  libre; y 5,650 kg/h de ácido nitrosilsulfúrico. La lactamización tiene lugar bajo enérgica agitación e íntima mezcla de los componentes de la masa de reacción. La masa de reacción pasa continuamente desde el primero al
15. segundo reactor. El tiempo de permanencia en conjunto en los reactores es de 50 a 60 minutos. La reacción se produce aproximadamente a 78-79°C, temperatura determinada por el punto de ebullición del cicloexano en aquellas condiciones. El cicloexano se evapora continuamente y se
20. condensa en el refrigerador de reflujo 22 volviendo al primer reactor mientras se descarga del mismo refrigerador el anhídrido carbónico incondensable en una cantidad de 1,800 kg/h (que arrastra pequeñas cantidades de cicloexano recuperable por absorción en carbón activo).
25. Desde el segundo reactor se descargan de manera continua 24,4 kg/h de una solución láctámica de la siguiente composición: 4,6 kg/h de caprolactama; 3,8 kg/h de ácido exahidrobenzoico; 15,8 kg/h de ácido sulfúrico y 0,2 kg/h de subproductos; asimismo se descargan 15 kg/h de ciclo-
30. exano. La masa, después de su refrigeración a 25°C en un

31 OCT.



- 7 -

282074

refrigerador no indicado en el esquema, se envía a un recipiente que hace de separador, en el que, dada la diferente densidad, se separa inmediatamente el cicloexano flotando sobre la solución láctica.

5. Del separador se descargan 15 kg/h de cicloexano, que se envían a un recipiente de almacenamiento. En cambio, la solución ácida es hidrolizada a una temperatura máxima de 30 a 35°C con 32,2 kg/h de agua, en un recipiente revestido de plomo. El producto hidrolizado
10. se envía a un extractor del ácido exahidrobenczoico en exceso, constituido por un recipiente agitador en el que se introducen los 15 kg/h de cicloexano anteriormente separados (o una cantidad equivalente).

El cicloexano extrae de la masa hidrolizada
15. el ácido exahidrobenczoico no reaccionado y, llevándolo en solución, vuelve al almacenamiento de la solución, desde donde se envía luego, como se ha dicho anteriormente, al segundo mezclador.
20. Es preciso advertir que el ácido exahidrobenczoico en exceso no es soluble en la solución sulfúrica de lactama hidrolizada, de la que podría separarse por decantación. La función del cicloexano no es por consiguiente la de provocar una extracción propiamente dicha, debida a un determinado coeficiente de repartición del ácido exahidrobenczoico entre dos disolventes,
25. sino más bien la de incorporar el ácido exahidrobenczoico en una fase líquida de peso específico más bajo y por consiguiente más neta y fácilmente separable de la solución acuosa de lactama.
30. Obsérvese que mientras que, según el ejemplo



indicado, se ha previsto la inmediata separación, después de la lactamización, del cicloexano para enviarlo de nuevo a la solución de lactama después de la hidrólisis, para extraer el ácido exahidrobenczoico no es necesaria esta

5. separación intermedia del cicloexano que pudiera permanecer en la masa de reacción; también en este caso, después de la hidrólisis, se efectuaría la separación del cicloexano por decantación de la solución ácida de lactama y el ácido exahidrobenczoico en exceso sería separado en forma de solución en el cicloexano.
- 10.

Adviértase también que cuando se opere como en el ejemplo indicado, en la fase siguiente a la lactamización y anterior a la hidrólisis, el cicloexano no extrae de la masa de reacción el ácido exahidrobenczoico en exceso, porque éste, a causa de la presencia de ácido sulfúrico concentrado, es obligado por éste último a dar un producto no extraíble del cicloexano.

- 15.
- La solución ácida de lactama separada del cicloexano y del ácido exahidrobenczoico en exceso se neutraliza a un pH de 7 a 7,5 con 6,5 kg/h de amoníaco gaseoso, en un neutralizador constituido por un recipiente en el que se enfría la masa en un cambiador de calor de haz tubular o de otro modo conveniente.
- 20.

- Se obtienen así 4,6 kg/h de caprolactama y 53,5 kg/h de solución al 40% de sulfato amónico, además de 0,2 kg/h de H.
- 25.

- La solución se extrae mediante dos extracciones a contracorriente en extractores constituidos por dos recipientes provistos de agitador, con 42 kg/h de cloruro de metileno. Se obtiene así una solución
- 30.

31 OCT 1962

20.074



5. orgánica que contiene el caprolactama, 41,6 kg/h de cloruro de metileno y 0,05 kg/h de subproductos y una solución de sulfato amónico que contiene 0,4 kg/h de cloruro de metileno y 0,15 kg/h de subproductos, además de 21,3 kg/h de sulfato amónico.

Destilando la solución orgánica se separan 4,6 kg/h de una lactama cruda con un título del 99% de lactama, de color rojo ladrillo.

10. Los rendimientos en lactama pura calculados sobre el ácido exahidrobenczoico y sobre el ácido nitrosilsulfúrico consumidos, son respectivamente, del 94,5% y del 91,5%.

15. Se ha descrito un ejemplo de realización de la invención, pero ésta puede ponerse en práctica con numerosas modificaciones y adaptaciones, realizables por expertos en la materia, y en particular con diversas proporciones y flujos de los materiales, dentro de los límites más amplios indicados, y con el uso de equipos diversos en cuanto a construcción y disposición.

20. NOTA

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Italia, con fecha 9 de noviembre de 1.961, nº 20.186/61, acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia

30.



del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OBTENCION DE CAPROLACTAMA"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de caprolactama" por nitrización de compuestos cicloexílicos que tienen un átomo de carbono terciario, en particular ácido exahidrobenczoico y sus derivados funcionales, caracterizado porque el compuesto cicloexílico inicial es
10. nitrizado de manera continua en presencia de cicloexano en cantidad tal que se mantenga por efecto de su continua evaporación la temperatura de reacción en un corto intervalo en las proximidades del punto de ebullición del cicloexano citado, en las condiciones de reacción.
15. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que el cicloexano es alimentado de manera continua a la zona en que se efectúa la nitrización, se evapora en parte, el vapor se condensa y se hace refluir en forma continua en dicha zona y se descarga de manera continua
20. una cantidad de cicloexano igual a la alimentada.
25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª o 2ª, en el que la nitrización del compuesto cicloexílico inicial se efectúa tratándolo con una mezcla de aceite y un agente nitrizante, preferiblemente ácido nitrosil-sulfúrico, estando definida la composición de la mezcla por las siguientes relaciones molares: NO: SO<sub>3</sub> total de 1:3 a 1:5 y preferiblemente de 1:3,5 a 1:4; SO<sub>3</sub> total: SO<sub>3</sub> libre de 1 a 0,1 a 1:0,2 y preferiblemente de 1:0,15 a 1:0,18.
30. 4ª.- Procedimiento según una o más de las rei-



282074

- vindicaciones anteriores, en el que se emplea como compuesto cicloexílico de partida ácido exahidrobenzoico o un derivado funcional y la relación molar entre el compuesto de partida, calculado como ácido exahidrobenzoico, y el agente nitrizante, calculado como NO, se mantiene entre 1 y 2.
5. 5ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que el tiempo de permanencia de la masa reactiva en la zona en que se efectúa la nitrización varía entre 20 minutos y una hora y media, siendo preferiblemente de 50 a 60 minutos.
10. 6ª.- Procedimiento, según una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que la nitrización se produce bajo fuerte agitación, suficiente para realizar una mezcla íntima o emulsión de los materiales que constituyen la masa de reacción.
15. 7ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción es sometido de modo continuo a hidrólisis, luego a neutralización y finalmente a extracción de la caprolactama mediante un disolvente orgánico, por ejemplo, cloruro de metileno, obteniéndose luego de cualquier modo conveniente la caprolactama de la resultante solución orgánica.
20. 8ª.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido exahidrobenzoico en exceso no reaccionado se separa de modo continuo del producto de reacción por extracción con ciclohexano, efectuándose tal extracción después de la hidrólisis.
25. 30.



282074

- 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que el cicloexano contenido en la masa de reacción se separa por decantación antes de la hidrólisis y se emplea después de ésta para la extracción del ácido exahidrobenczoico no reaccionado.
- 5.
- 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, en el que la solución de ácido exahidrobenczoico en cicloexano se obtiene por extracción del primero de la masa de reacción hidrolizada, se le añade ácido exahidrobenczoico fresco y se usa como solución de alimentación en la zona de nitrización, introduciéndose separadamente en la misma zona la mezcla nitrizante.
- 10.
- 11ª.- Aparato para la realización del procedimiento descrito en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender por lo menos un reactor, medios para cargar en el reactor de modo continuo una solución cicloexánica de ácido exahidrobenczoico y una mezcla nitrizante, medios para efectuar una enérgica agitación de la masa de reacción para provocar así una íntima mezcla de sus componentes, medios para descargar del reactor o reactores la masa que ha reaccionado, y por lo menos un refrigerador de reflujo en el que se condensa el cicloexano evaporado por efecto del calor que se desarrolla en la nitrización y se le hace refluir al reactor o reactores.
- 15.
- 20.
- 25.
- 12ª.- Aparato según la reivindicación 11ª, que comprende por lo menos dos reactores enlazados en serie, provistos ambos de medios de agitación enérgica y enlazados por lo menos con un refrigerador de reflujo, teniendo el primero de dichos reactores medios para
- 30.



alimentar una solución cicloexánica de ácido exahidrobenzoico y una mezcla nitrizante y teniendo el último reactor medios para descargar el producto de reacción.

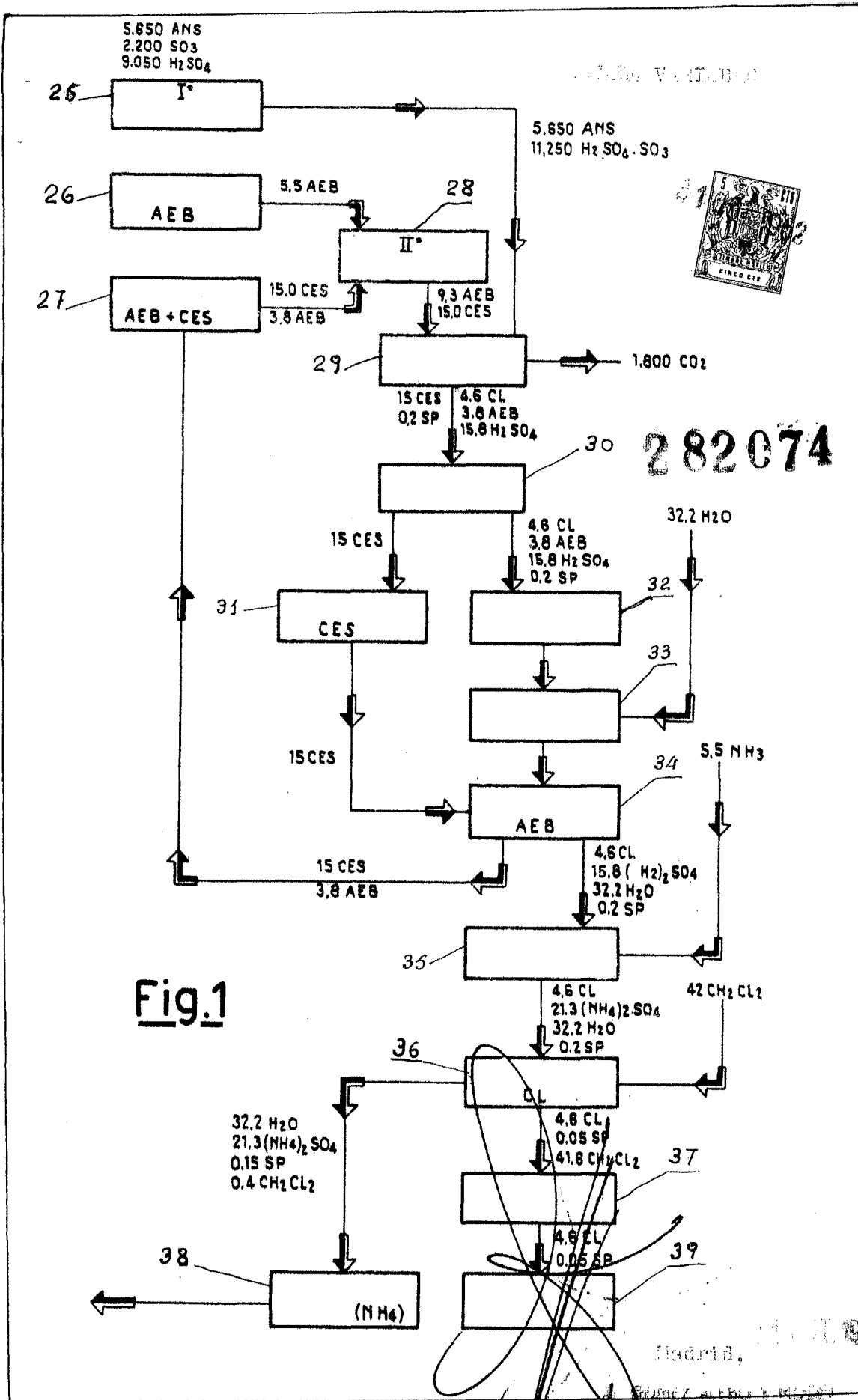
13ª.- "Procedimiento y aparato para la obtención de caprolactama"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

31 Oct 1962

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.-  
I. GOMEZ ACEBO Y MODEI

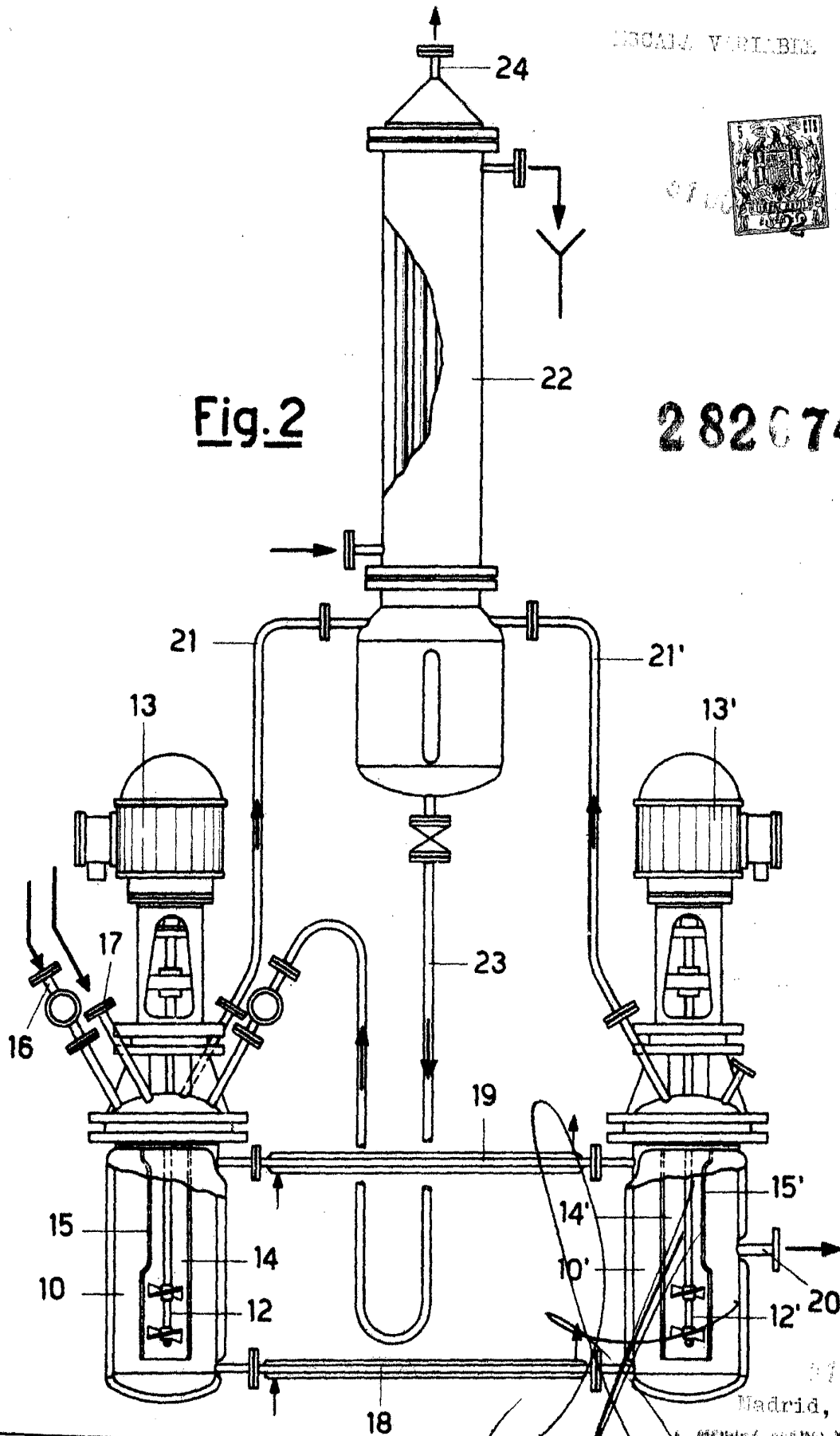


ESCALA VARIABLE



Fig. 2

282674



Madrid,  
A. GONZÁLEZ ALBA Y ROSA