

359209

P.- 39.631

B. A. 51095/67

Memoria descriptiva



01.1968

SECCION TECNICA
REGISTRACION I. P. G.
CLASE <u>C</u> <u>07</u>
SECCION <u>D</u>

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de BP CHEMICALS (U.K.) LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Britannic House, Moor Lane, Londres,
Inglaterra.

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRIN-
CIPAL Nº 354.670", solicitada el 4 de Junio de 1.968,
por: "Un procedimiento para la producción de lactamas"
(Clase Internacional C07d)

12.11.68



El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de caprolactama.

5 De acuerdo con el presente invento, un procedimiento para la producción de caprolactama comprende calentar conjuntamente 1,1'-peroxidiciclohexil-amina y un halogenuro de litio en un ambiente de caprolactama fundida.

10 La reacción se lleva a cabo en un ambiente de caprolactama fundida; en otras palabras, la caprolactama es el componente principal del medio de reacción dentro del cual se alimenta la 1,1'-peroxidiciclohexil-amina. Se forma ciclohexanona así como caprolactama, en el curso de la reacción.

15 La 1,1'-peroxidiciclohexilamina puede ser alimentada a la reacción en forma de un sólido. Alternativamente, puede ser alimentada en la forma fundida o en forma de un aceite que contiene algo de ciclohexanona. Es particularmente conveniente alimentar la 1,1'-peroxidiciclohexilamina en forma de un aceite que contiene algo de ciclohexanona, citado en esta memoria como "aceite de peroxiamina".

20 Los alogenuros de litio preferidos son cloruro de litio y bromuro de litio. El halogenuro de litio puede ser recuperado sustancialmente inalterado desde el producto de la reacción, de manera que el halogenuro de litio utilizado puede ser alogenuro de litio de nueva aportación o halogenuro de litio recirculado procedente del producto de
25 reacción. Una proporción secundaria del halogenuro de litio puede reaccionar, sin embargo, para dar diversos compuestos de litio. El cloruro de litio no reacciona, para dar sub-productos que contienen litio, con tanta facilidad como el
30 bromuro de litio, y es el halogenuro de litio preferido.



El halogenuro de litio, de nueva aportación o recirculado puede ser alimentado en forma de un sólido al reactor, pero es conveniente alimentarlo en forma de una solución en caprolactama fundida, y se prefiere particularmente recircular una solución de halogenuro de litio en caprolactama procedente del producto de reacción.

La reacción puede llevarse a cabo de forma discontinua, por ejemplo, añadiendo caprolactama y halogenuro de litio y 1,1'-peroxidiciclohexilamina a un reactor, en el cual la caprolactama es mantenida en el estado fundido. Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo de manera continua alimentando una corriente de caprolactama a uno o más reactores a los que también se alimentan 1,1'-peroxidiciclohexilamina y halogenuro de litio, y desde los cuales son retirados continuamente los productos.

El método preferido de llevar a cabo el invento consiste en alimentar al reactor una corriente de recirculación de halogenuro de litio en caprolactama fundida, conjuntamente con una alimentación separada de aceite de peroxiamina de nueva aportación. Por ajuste de la proporción de alimentación, de la temperatura, y de la velocidad de paso y retirando ciclohexanona desde el reactor por destilación según se forma, (tal como se describe en las solicitudes de patente británicas pendientes 42.696/68 y 38.973/68), las concentraciones de ciclohexanona, caprolactama, halogenuro de litio y 1,1'-peroxidiciclohexilamina pueden ser mantenidas en valores deseados.

La reacción puede llevarse a cabo de manera continua sin recircular caprolactama, alimentando halogenuro de litio y 1,1'-peroxidiciclohexilamina de nueva aportación



15

o recirculados a un reactor que contiene caprolactama fundida. Las velocidades de alimentación y de fluido saliente pueden ser ajustadas entonces tal como se ha indicado anteriormente.

5 El procedimiento del presente invento se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas dentro del margen de 60 a 170°C, prefiriéndose particularmente temperaturas dentro del margen de 100 a 140°C.

10 La proporción molar de halogenuro de litio a 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentados a la reacción puede estar, por ejemplo, dentro del margen de 0,1:1 a 5:1, prefiriéndose proporciones molares por encima de 0,3:1.

15 Cuando una corriente de caprolactama es alimentada a la reacción al mismo tiempo que la 1,1'-peroxidiciclohexilamina, la proporción molar de caprolactama alimentada a 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada a la reacción puede variar dentro de un margen moderadamente amplio, por ejemplo hasta de 8:1, prefiriéndose particularmente el margen de 0,5:1 a 5:1.

20 Es muy deseable que la concentración de halogenuro de litio en la mezcla de reacción sea mayor que 0,01 moles por litro, y que la concentración sea preferiblemente mayor que 0,5 moles por litro. Cuando la reacción se lleva a cabo de manera continua, con el halogenuro de litio re-
25 circulado en forma de una solución en caprolactama, la concentración de halogenuro de litio en la mezcla de reacción, es determinada generalmente por la cantidad de caprolactama que ha de ser recirculada y por la solubilidad del alogenuro de litio en este material recirculado, ya que no es conve-
30 niente recircular el halogenuro de litio en forma de una



suspensión en caprolactama. La concentración del halogenu-
ro de litio en el producto de reacción será menor que la
concentración en la caprolactama recirculada a causa de la
presencia de la 1,1'-peroxidiciclohexilamina y de la ciclo-
5 hexanona formadas a partir de ella.

La reacción puede llevarse a cabo de manera con-
veniente dentro de un margen moderadamente amplio de presio-
nes, incluyendo la presión atmosférica y presiones inferio-
res a la atmosférica.

10 El reactor utilizado para el procedimiento del
presente invento puede ser de cualquier tipo conveniente,
por ejemplo un reactor tubular de serpentín o un reactor
de depósito agitado. Cuando se utiliza un reactor de depó-
sito agitado, se prefiere utilizar al menos dos en serie,
15 o un depósito agitado seguido por un reactor tubular, para
asegurar la máxima conversión de la 1,1'-peroxidiciclohexi-
lamina.

La reacción de la 1,1'-peroxidiciclohexilamina es
fuertemente exotérmica, y un enfriamiento eficaz, por ejem-
20 plo por utilización de serpentines de enfriamiento u otros
medios de intercambio de calor tal como ajustar la presión
de manera que la mezcla de reacción hierva a la temperatura
de reacción deseada, y el calor de reacción sea eliminado
como calor latente de evaporación, es deseable para contro-
25 lar la temperatura de reacción. También es deseable un
mezclado eficaz de los constituyentes de la mezcla de reac-
ción, por ejemplo agitando el reactor.

La caprolactama formada en la reacción puede ser
recuperada por cualquier método conveniente.

30 La caprolactama puede ser separada por destilación



después que la ciclohexanona ha sido recuperada desde la mezcla de reacción. Alternativamente, ciclohexanona y caprolactama pueden ser destiladas conjuntamente. En trabajo continuo, es generalmente más conveniente separar como producto solamente parte de la caprolactama (por ejemplo por destilación) desde el producto de reacción total, y recircular el resto del producto de reacción, que consiste principalmente en caprolactama y halogenuro de litio, a la reacción.

5

En el caso en que se recircule a la reacción el producto de reacción que contiene halogenuro de litio, menos cualquier cantidad de caprolactama tomada como producto, cualesquiera subproductos de alto punto de ebullición tenderán a acumularse en la mezcla de reacción. Puede ser por lo tanto deseable tomar una corriente de purga desde la mezcla de reacción, o desde el producto de reacción que está siendo recirculado. Cuando el producto de reacción está siendo recirculado puede preferirse sin embargo someterlo a una etapa de purificación para separar compuestos de alto punto de ebullición desde la caprolactama, antes de que sea alimentada a la reacción.

10

15

20

El invento será ilustrado ahora por los siguientes ejemplos en los que todas las partes son partes en peso, todas las temperaturas están en grados Celsius y todas las presiones están en mm de mercurio a menos que se indique otra cosa.

25

Ejemplo 1- Caprolactama que contenía disueltos cloruro de litio y 1,1'-peroxidiciclohexilamina que contenía algo de ciclohexanona, fue alimentada a un reactor agitado continuo de 280 ml y el producto fué dejado rebosar

30



a través de un reactor de serpentín de vidrio de 80 ml bajo condiciones de flujo intermitente.

Utilizando una proporción molar de alimentación de LiCl: peroxiamina:caprolactama:ciclohexanona de 1:1:2:0,15 y tiempos de contacto de 3,5 horas en el reactor agitado, de 1,0 horas en el reactor de flujo intermitente, estando ambos reactores a 106°C, la conversión de peróxido fué de 98,6% (94,8 + 3,8).

Los rendimientos calculados como moles por 100 moles de 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada fueron: caprolactama, 83; ciclohexanona: 80; n-caproamida, 5,5; 6-clorocaproamida, 0,7; ciclohexenilciclohexanona, 4,8%, y compuestos de alto punto de ebullición, 5,5%, en peso/peso.

Ejemplo 2.- Un experimento llevado a cabo como en el Ejemplo 1 utilizando una proporción de alimentación molar de 0,7:1,0:1,4:0,2 y tiempos de contacto de 2,8 horas a 107°C en el reactor agitado y de 0,8 horas a 105°C en el reactor de serpentín, dió una conversión global de peróxido de 97,2%. Los rendimientos calculados como en el ejemplo 1 fueron: caprolactama, 80; ciclohexanona, 81;

Ejemplo 3.- Dos reactores agitados (800 ml), equipados con serpentines internos, a través de los cuales se podía hacer circular agua de refrigeración, y elementos de caldeo externos, fueron conectados en serie, de manera que el fluido saliente del primer reactor pasaba al segundo reactor.

1 parte de bromuro de litio fue disuelta en 5 partes de caprolactama a 110°C, acto seguido fué calentada a 120°C y fué bombeada al primer reactor, que estaba mantenido a 105°C \pm 5°C. La 1,1'-peroxidiciclohexilamina fué fun-



5 dida a 40°C y fué bombeada separadamente al primer reactor. Las proporciones molares de bromuro de litio a caprolactama y 1,1'-peroxidiciclohexilamina a caprolactama alimentada al primer reactor fueron de 0,24:1 y de 0,26:1. El fluido saliente del primer reactor fué alimentado al segundo reactor, que también era mantenido a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ siendo el fluido saliente del segundo reactor el producto final. El tiempo medio de permanencia para cada reactor fué de 1,5 horas dando un tiempo total de reacción de 3 horas.

10 El producto final fué analizado por destilación, por cromatografía en fase gaseosa y por métodos químicos, y los resultados medios obtenidos, mientras la reacción se realizaba durante un periodo de 6 horas, fueron los siguientes:

15	Conversión de peróxido en el primer reactor	86%
	Conversión de peróxido en el segundo reactor	13,8%
	(Basado en peróxido alimentado al primer reactor)	
	Total de conversión de peróxido	99,8%

20 Los rendimientos de productos (moles de producto por 100 moles de 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada) fueron: caprolactama 79 y ciclohexanona 99.

25 Ejemplo 4.- 21,1 partes de 1,1'-peroxidiciclohexilamina fundida fueron añadidas durante 1,5 horas a un reactor discontinuo mantenido a 110°C que contenía inicialmente 1,3 partes de bromuro de litio y 5,0 partes de caprolactama.

30 Se añadió acto seguido una cantidad adicional de bromuro de litio (1,0 partes), y después de un tiempo total de reacción de 2,1 horas, el análisis reveló que solamente 3,4% de la 1,1'-peroxidiciclohexilamina no había reaccionado. Acto seguido el contenido del reactor fué analizado.



por extracción, por destilación, por cromatografía en fase gaseosa y por análisis químico.

5 El rendimiento de caprolactama obtenida fué de 81,3% (moles de caprolactama por 100 moles de 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada) y el de ciclohexanona fue de 92,2% (moles de ciclohexanona por 100 moles de 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada).

10 Ejemplo 5.- 10,0 partes de 1,1'-peroxidiciclohexilamina sólida fueron añadidas a una mezcla de 20,1 partes de caprolactama y 4,0 partes de bromuro de litio, contenida en un reactor discontinuo agitado a 100°C. La mezcla de reacción resultante fué mantenida a 100° ± 2°C durante 3 horas, después de lo cual el análisis mostró que la conversión de la 1,1'-peroxidiciclohexilamina en productos era mayor de 99,9%.

15 La mezcla de reacción fué vertida en agua y fué extraída repetidamente con cloroformo hasta que la caprolactama había sido extraída totalmente. Acto seguido el cloroformo fué separado por destilación y el residuo fué destilado a 13 mm de Hg para recuperar ciclohexanona, y a 20 0,1 mm de Hg para recuperar caprolactama. Los rendimientos de caprolactama y de ciclohexanona en el destilado fueron respectivamente de 80,3 y de 82,6, basados en moles de producto por 100 moles de 1,1'-peroxidiciclohexilamina.

25 Los ejemplos demuestran claramente que es posible llevar a cabo la producción de caprolactama a partir de 1,1'-peroxidiciclohexilamina en un medio de reacción que consiste solamente en productos de reacción, sin necesidad de añadir cualesquiera disolventes adicionales. De esta manera se simplifica considerablemente la recuperación de los 30 productos.



5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, con fecha 9 de Noviembre de 1.967 bajo el Nº 51095/67 y 16 de Julio de 1.968, Nº 33761/68 cognadas, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

15 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:

20 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 354,670, solicitada el 4 de Junio de 1968 por un procedimiento para la producción de lactamas que comprenden calentar conjuntamente 1,1'-peroxidiciclohexilamina y un halogenuro de litio en un ambiente de caprolactama fundida.

2.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el halogenuro de litio es cloruro de litio.

25 3.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el halogenuro de litio es bromuro de litio.

30 4.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque el halogenuro de litio es alimentado en la forma de una solución



en caprolactama fundida a un reactor en que la 1,1'-peroxididiciclohexilamina y el halogenuro de litio son calentados conjuntamente.

5 5.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque se alimenta al reactor caprolactama recirculada.

10 6.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizadas porque la caprolactama recirculada es caprolactama cruda que contiene compuestos de alto punto de ebullición.

7.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque la 1,1'-peroxididiciclohexilamina es alimentada a la reacción en la forma de un aceite que contiene ciclohexanona.

15 8.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en que la reacción se lleva a cabo de manera discontinua añadiendo caprolactama, halogenuro de litio y 1,1'-peroxididiciclohexilamina a un reactor en que la caprolactama es mantenida en el estado fundido.

20 9.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque una corriente de caprolactama es alimentada a uno o más reactores en los que se alimentan también 1,1'-peroxididiciclohexilamina y halogenuro de litio.

25 10.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque la 1,1'-peroxididiciclohexilamina y el halogenuro de litio son calentadas conjuntamente a temperaturas dentro del margen de 60 a 170°C.

30 11.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 10



caracterizadas porque la temperatura está dentro del margen de 100°C a 140°C.

5 12.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque la proporción molar de halogenuro de litio a 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada a la reacción está dentro del margen de 0,1:1 a 5:1.

10 13.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque la proporción molar de halogenuro de litio a 1,1'-peroxidiciclohexilamina es mayor de 0,3:1.

15 14.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizadas porque la proporción molar de caprolactama alimentada a la reacción a 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada a la reacción no es mayor de 8:1.

20 15.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 14 caracterizadas porque la proporción molar de caprolactama alimentada a 1,1'-peroxidiciclohexilamina alimentada es de 0,5:1 a 5:1.

25 16.- Mejoras de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizadas porque la concentración de halogenuro de litio en la mezcla de reacción es mayor de 0,01 moles por litro.

30 17.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 16 caracterizadas porque la concentración es mayor de 0,5 moles por litro.

18.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal Nº 354.670, solicitada el 4 de Junio de 1.968, por: Un procedimiento para la producción de lactamas.



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

La presente Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A. *Alberto de Elorza*

12.11.68

A. A. B.