



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 138**

51 Int. Cl.:
C07D 201/04 (2006.01)
C07D 223/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04739353 .3**
96 Fecha de presentación : **17.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1628955**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2006**

54 Título: **Proceso continuo para preparación de caprolactama.**

30 Prioridad: **23.05.2003 EP 03076590**
23.05.2003 EP 03076591
23.05.2003 EP 03076589
23.05.2003 EP 03076592

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.07.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Smeets, Theodorus, Maria;**
Lemmens, Joannes, Albertus, Wilhelmus y
Mostert, Frank

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 363 138 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Proceso continuo para preparación de caprolactama.

La invención se refiere a un proceso continuo para preparación de caprolactama por transposición multietápica de Beckmann de ciclohexanona-oxima, comprendiendo dicho proceso

- 5 a) alimentar (i) óleum y (ii) ciclohexanona-oxima a una primera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
- b) alimentar (iii) una porción de la primera mezcla de reacción y (iv) ciclohexanona-oxima a una segunda mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
- c) retirar una porción de la segunda mezcla de reacción, y opcionalmente
- 10 d) alimentar (v) una porción de la segunda mezcla de reacción y (vi) ciclohexanona-oxima a una tercera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 , y
- e) retirar una porción de la tercera mezcla de reacción.

15 La caprolactama puede prepararse por transposición de Beckmann de ciclohexanona-oxima. Dicha transposición de Beckmann puede llevarse a cabo por adición de ciclohexanona-oxima a una mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 . En tal proceso, el ácido sulfúrico y SO_3 actúan como un catalizador para la conversión de ciclohexanona-oxima en caprolactama. Se sabe que dicha conversión ocurre instantáneamente.

20 Un proceso de este tipo se describe en US-A-3.953.438. En este proceso, ciclohexanona-oxima que contiene 4,9% en peso de agua y óleum que contiene 25% en peso de SO_3 se alimentan continuamente a una primera zona de transposición que contiene una masa de reacción circulante tal que la masa de reacción circulante tiene una relación en peso de ácido sulfúrico + SO_3 a caprolactama de 1,45 y un contenido de SO_3 de 5,9% en peso. Una porción de la masa de reacción de la primera zona de transposición catalítica equivalente a la alimentación a la misma se retira continuamente y se alimenta a una segunda zona de transposición que contiene una masa de reacción circulante. Ciclohexanona-oxima que contiene 4,9% en peso de agua se alimenta también continuamente a la masa de reacción circulante de la segunda zona de transposición. La masa de reacción circulante de la segunda zona de transposición tiene una reacción en peso de ácido sulfúrico + SO_3 a caprolactama de 1,14 y un contenido de SO_3 de 3,2% en peso. Se retira una porción de la masa de reacción de la segunda zona de transposición catalítica equivalente a la alimentación a la misma.

25 En US-A-3.953.438 se describe que la oxima puede contener hasta 6% en peso de agua. Aunque se menciona un valor de 0,1% en peso de agua como límite inferior, de hecho el proceso descrito en esta patente se lleva a cabo con un contenido mayor de agua, es decir que en todos los ejemplos se utiliza oxima que contiene 4,9% en peso de agua. No se indica método alguno para reducir el contenido de agua de la oxima.

30 En el proceso de US-A-3.953.438, se necesita óleum que tenga una concentración de óleum relativamente alta. Por consiguiente se necesitan grandes cantidades de SO_3 para obtener el rendimiento de caprolactama deseado.

El objeto de la invención es mejorar el rendimiento al tiempo que se utilizan cantidades relativamente pequeñas de SO_3 .

35 Este objeto se consigue en el sentido de que el proceso comprende adicionalmente obtener la ciclohexanona-oxima que se alimenta a las mezclas de reacción por:

- 1) preparar un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico;
- 2) separar, por destilación, ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico, conteniendo dicha ciclohexanona-oxima menos de 1% en peso de agua.

40 Se ha encontrado que con el proceso de la presente invención es necesario añadir menos SO_3 para obtener un rendimiento elevado de caprolactama. La adición de grandes cantidades de SO_3 es desventajosa, dado que, o bien tiene que aplicarse una alta concentración de SO_3 en el óleum (mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$), lo cual es desventajoso desde un punto de vista económico y debido a que el riesgo de formación de humos del óleum aumenta y debido a que la fluidez del óleum disminuye o, cuando se utiliza todavía una concentración relativamente baja de SO_3 en el óleum, tienen que alimentarse grandes cantidades de óleum a la mezcla de transposición por cantidad de oxima, lo cual da como resultado la formación de cantidades elevadas de sub-producto (sulfato de amonio) durante la neutralización subsiguiente.

45 En el proceso de la presente invención, o bien puede obtenerse un rendimiento mayor de caprolactama para una cantidad dada de SO_3 añadida al proceso, o es necesario añadir menos SO_3 para obtener un rendimiento dado de caprolactama. Adicionalmente, con el proceso de la invención puede obtenerse o bien una calidad mejorada de la caprolactama obtenida para una cantidad dada de SO_3 añadida al proceso, o precisa añadirse menos SO_3 para obtener una calidad de caprolactama dada.

La ciclohexanona-oxima alimentada a la mixtura de reacción se obtiene por:

- 1) preparación de un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico
- 2) separación por destilación de la ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico, conteniendo dicha ciclohexanona-oxima menos de 1% en peso de agua.

5 La preparación de un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico se lleva a cabo preferiblemente por puesta en contacto en una zona de reacción a la que se hace referencia en lo sucesivo como una zona de síntesis de ciclohexanona-oxima) en flujo de contracorriente de una corriente de una solución de ciclohexanona en un disolvente orgánico que es también un disolvente para la ciclohexanona-oxima y una corriente de solución acuosa de hidroxilamonio tamponada con fosfato; y retirada de la zona de reacción de un medio orgánico de ciclohexanona-oxima disuelto en dicho disolvente orgánico. Disolventes orgánicos particularmente adecuados para uso en el proceso para preparación de ciclohexanona-oxima son tolueno y benceno. Preferiblemente se utiliza como disolvente orgánico tolueno. El medio de reacción acuoso tamponado con fosfato se recicla preferiblemente de modo continuo entre una zona de síntesis de hidroxilamonio y una zona de síntesis de ciclohexanona-oxima. En la zona de síntesis de hidroxilamonio se forma hidroxilamonio por reducción catalítica de los iones nitrato u óxido nítrico con hidrógeno. En la zona de síntesis de ciclohexanona-oxima, el hidroxilamonio formado en la zona de síntesis de hidroxilamonio reacciona con ciclohexanona para formar ciclohexanona-oxima. La ciclohexanona-oxima puede separarse luego del medio de reacción acuoso que se recicla a la zona de síntesis de hidroxilamonio. Un medio orgánico que comprende la ciclohexanona-oxima formada disuelta en dicho disolvente orgánico se retira de la zona de reacción, y se destila para recuperar ciclohexanona-oxima que tiene un contenido de agua menor que 1% en peso, preferiblemente menor incluso que 0,2% en peso y aún más preferiblemente menos de 0,1% en peso. Dicha ciclohexanona-oxima recuperada se alimenta a las mixturas de reacción en el proceso de acuerdo con la invención.

25 El medio orgánico comprende generalmente ciclohexanona-oxima, dicho disolvente orgánico, y opcionalmente ciclohexanona. En el caso de que el medio orgánico comprenda ciclohexanona, la concentración de ciclohexanona en el medio orgánico puede ser mayor que 0,1% en peso, preferiblemente mayor que 0,5% en peso, muy preferiblemente mayor que 1% en peso. La concentración de ciclohexanona en medio orgánico puede ser menor que 10% en peso, preferiblemente menor que 5% en peso. La concentración de ciclohexanona-oxima en el medio orgánico puede ser mayor que 5% en peso, preferiblemente mayor que 10% en peso, más preferiblemente mayor que 25% en peso, y puede ser menor que 60% en peso, preferiblemente menor que 50% en peso. La concentración de disolvente orgánico en el medio orgánico puede ser mayor que 40% en peso, preferiblemente mayor que 50% en peso, y puede ser menor que 30 95% en peso, preferiblemente menor que 90% en peso.

35 En el proceso de la invención, la separación de ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico se efectúa por destilación. La destilación puede efectuarse de cualquier manera adecuada. La destilación puede llevarse a cabo utilizando cualquier columna o combinación de columnas adecuada. En una realización, la separación por destilación comprende destilar en medio orgánico para obtener un disolvente orgánico como un destilado (producto de cabezas) y ciclohexanona-oxima como un producto de fondo. La ciclohexanona-oxima, v.g. obtenida como un producto de fondo puede comprender por ejemplo menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0,2% en peso, y más preferiblemente menos de 0,1% en peso de agua, y puede alimentarse a la primera mixtura de reacción, la segunda mixtura de reacción y, opcionalmente, a la tercera mixtura de reacción. La destilación puede llevarse a cabo a cualquier temperatura adecuada, por ejemplo entre 35 y 115°C, preferiblemente entre 50 y 100°C, y a cualquier presión adecuada, por ejemplo 40 entre 0,006 y 0,020 MPa, preferiblemente entre 0,012 y 0,020 MPa. Como se utiliza en esta memoria, la temperatura hace referencia a la temperatura en el extremo superior de una columna en la cual se efectúa la destilación. Como se utiliza en esta memoria, la presión se refiere a la presión en el extremo superior de una columna en la cual se efectúa la destilación. Ejemplos para efectuar la destilación se describen en GB-A-1303739 y EP-A-5291.

45 En una realización preferida, el proceso comprende a) alimentar (i) óleum y (ii) ciclohexanona-oxima a una primera mixtura de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO₃; b) alimentar (iii) una porción de la primera mixtura de reacción y (iv) ciclohexanona-oxima a una segunda mixtura de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO₃; c) retirar una porción de la segunda mixtura de reacción; d) alimentar (v) una porción de la segunda mixtura de reacción y (vi) ciclohexanona-oxima a una tercera mixtura de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO₃; e) retirar una porción de la tercera mixtura de reacción; comprendiendo adicionalmente el proceso obtener la ciclohexanona-oxima introducida en las mixturas de reacción por:

- 1) preparación de un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico;
- 2) separación, por destilación, de ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico, conteniendo dicha ciclohexanona-oxima menos de 1% en peso de agua.

55 Preferiblemente, la primera mixtura de reacción, la segunda mixtura de reacción y, en caso aplicable, la tercera mixtura de reacción se mantienen en circulación.

En dicha transposición multietápica, la transposición de Beckmann en cada etapa se lleva a cabo preferiblemente en una mixtura de reacción circulante que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO₃ por alimentación continua de ciclohexanona-oxima y, separadamente de ella, óleum (primera etapa) o respectivamente la cantidad de la

5
 10
 15

mezcla de reacción circulante retirada de la etapa previa (en su caso) a la mezcla de reacción circulante y por retirada continua de una cantidad de la mezcla de reacción circulante equivalente a la cantidad de ciclohexanona-oxima y la cantidad de óleum (primera etapa) o respectivamente la cantidad de la mezcla de reacción circulante retirada de la etapa previa (en su caso) introducida en la mezcla de reacción circulante, y por alimentación continua de dicha cantidad a la etapa siguiente (en su caso). En la última etapa de una transposición multietápica, se retira una porción de la mezcla de reacción circulante equivalente a la cantidad de ciclohexanona-oxima y la cantidad de la mezcla de reacción circulante retirada de la etapa previa introducida en la mezcla de reacción circulante de la última etapa; de dicha porción se recupera caprolactama.

La primera mezcla de reacción, la segunda mezcla de reacción, y la tercera mezcla de reacción opcional comprenden caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 . La relación molar M de la mezcla de reacción se define como $(n_{\text{SO}_3} + n_{\text{H}_2\text{SO}_4})/n_{\text{cap}}$, donde n_{SO_3} = cantidad de SO_3 en la mezcla de reacción, en moles (1 mol SO_3 corresponde a 80 g), $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ = cantidad de H_2SO_4 en la mezcla de reacción, en moles (1 mol H_2SO_4 corresponde a 98 g) y n_{cap} = cantidad de caprolactama en la mezcla de reacción, en moles (1 mol caprolactama corresponde a 113 g). Por contenido de SO_3 (% en peso) se entiende la cantidad de SO_3 (g) con relación a la cantidad total (g) de mezcla de reacción que comprende ácido sulfúrico, SO_3 y caprolactama.

En una realización preferida de la invención, la transposición se lleva a cabo en dos etapas conectadas en serie. En esta realización, la caprolactama se obtiene preferiblemente por un proceso continuo que comprende

- 20
 25
 30
- a) alimentar (i) óleum y (ii) ciclohexanona-oxima a una primera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
 - b) alimentar (iii) una porción de la primera mezcla de reacción y (iv) ciclohexanona-oxima a una segunda mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 , en donde la relación molar M de la segunda mezcla de reacción está comprendida entre 1,0 y 1,4 y el contenido de SO_3 de la segunda mezcla de reacción es mayor que 6% en peso, más preferiblemente mayor que 8% en peso, y aún más preferiblemente mayor que 10% en peso, y el contenido de SO_3 de la segunda mezcla de reacción es preferiblemente menor que 20% en peso, más preferiblemente menor que 18% en peso y aún más preferiblemente menor que 16% en peso,
 - c) retirar una porción de la segunda mezcla de reacción de la cual se recupera caprolactama, y en donde el proceso comprende adicionalmente obtener la ciclohexanona-oxima introducida en las mezclas de reacción por:
 - 1) preparación de un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico;
 - 2) separación, por destilación, de ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico, conteniendo dicha ciclohexanona-oxima menos de 1% en peso de agua.

Preferiblemente, la primera mezcla de reacción y la segunda mezcla de reacción se mantienen en circulación.

En una realización aún más preferida de la invención, la transposición se lleva a cabo en tres etapas conectadas en serie. En esta realización, la caprolactama se obtiene por un proceso continuo que comprende

- 35
 40
 45
- a) alimentar (i) óleum y (ii) ciclohexanona-oxima a una primera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
 - b) alimentar (iii) una porción de la primera mezcla de reacción y (iv) ciclohexanona-oxima a una segunda mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
 - c) retirar una porción de la segunda mezcla de reacción,
 - d) alimentar (v) una porción de la segunda mezcla de reacción y (vi) ciclohexanona-oxima a una tercera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 , en donde la relación molar M de la tercera mezcla de reacción está comprendida entre 1,0 y 1,4 y el contenido de SO_3 de la tercera mezcla de reacción es mayor que 6% en peso, más preferiblemente mayor que 8% en peso y aún más preferiblemente mayor que 10% en peso, y el contenido de SO_3 de la tercera mezcla de reacción es preferiblemente menor que 18% en peso, más preferiblemente menor que 17% en peso y aún más preferiblemente menor que 16% en peso,
 - e) retirar una porción de la tercera mezcla de reacción de la cual se recupera caprolactama y comprendiendo adicionalmente el proceso obtener la ciclohexanona-oxima introducida en las mezclas de reacción por:
 - 1) preparación de un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico;
 - 2) separación, por destilación, de ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico, conteniendo dicha ciclohexanona-oxima menos de 1% en peso de agua.

50

Preferiblemente, la primera mezcla de reacción, la segunda mezcla de reacción y la tercera mezcla de reacción se mantienen en circulación.

El trabajo a una relación molar tan baja y un contenido tan elevado de SO_3 especialmente en la última etapa de una transposición multietápica es ventajoso dado que las relaciones molares bajas en la última etapa de una transposición multietápica da como resultado la formación de pequeñas cantidades de sulfato de amonio durante la neutralización subsiguiente, mientras que las cantidades elevadas de SO_3 a una relación molar tan baja dan como resultado un rendimiento mejorado de caprolactama y dan adicionalmente como resultado una calidad mejorada de la caprolactama obtenida.

La relación molar M es preferiblemente diferente en cada mezcla de reacción. La relación molar M en la primera, la segunda y, en caso aplicable, la tercera mezcla de reacción, como se utiliza en esta memoria, se designarán como M(1), M(2) y M(3) respectivamente. La concentración de SO_3 en la primera, segunda, y, en caso aplicable, la tercera mezcla de reacción tal como se utiliza en esta memoria, se designarán como $C_{\text{SO}_3(1)}$, $C_{\text{SO}_3(2)}$ y $C_{\text{SO}_3(3)}$. La temperatura en la primera, la segunda, y en caso aplicable, la tercera mezcla de reacción tal como se utiliza en esta memoria, se designarán como T(1), T(2) y T(3), respectivamente. Como se utilizan en esta memoria, los valores para M, la concentración de SO_3 , y la temperatura se refieren en particular al valor en la mezcla de reacción obtenida después de la alimentación de la ciclohexanona-oxima a la mezcla de reacción.

El contenido de SO_3 de las mezclas de reacción que comprenden caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 es preferiblemente mayor que 6% en peso, más preferiblemente mayor que 8% en peso y aún más preferiblemente mayor que 10% en peso. Por razones prácticas, el contenido de SO_3 de las mezclas de reacción es usualmente menor que 20% en peso, por ejemplo menor que 18% en peso, por ejemplo menor que 17% en peso. La relación molar M de las mezclas de reacción está comprendida preferiblemente entre 1 y 2,2, más preferiblemente entre 1,1 y 1,9.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la transposición de Beckmann está comprendida preferiblemente entre 70 y 130°C, más preferiblemente a una temperatura comprendida entre 70 y 120°C.

Valores preferidos para M y la concentración de SO_3 pueden obtenerse por alimentación de ciclohexanona-oxima a las diferentes etapas en cantidades apropiadas, y por aplicación de cantidades apropiadas de óleum con concentración apropiada de SO_3 .

Preferiblemente, M(2) es menor que M(1). Preferiblemente, M(3) es menor que M(2).

En una realización preferida, M(1) está comprendida entre 1,2 y 2,2, preferiblemente entre 1,4 y 1,9, más preferiblemente entre 1,5 y 1,8. Preferiblemente, $C_{\text{SO}_3(1)}$ está comprendida entre 3 y 20% en peso, preferiblemente mayor que 5% en peso y más preferiblemente mayor que 6% en peso. Valores incrementados para $C_{\text{SO}_3(1)}$ tienen la ventaja de que $C_{\text{SO}_3(2)}$ puede mantenerse alta en la segunda mezcla de reacción sin tener que alimentar óleum a la segunda mezcla de reacción. $C_{\text{SO}_3(1)}$ es preferiblemente menor que 18% en peso y aún más preferiblemente menor que 17% en peso. Preferiblemente T(1) está comprendida entre 70 y 130°C, más preferiblemente entre 70 y 120°C.

En una realización preferida M(2) está comprendida entre 1,0 y 1,6, preferiblemente entre 1,2 y 1,5. Preferiblemente, $C_{\text{SO}_3(2)}$ está comprendida entre 2 y 20% en peso, siendo más preferiblemente mayor que 6% en peso, y más preferiblemente mayor que 8% en peso. Sorprendentemente, se encontró que concentraciones incrementadas de $C_{\text{SO}_3(2)}$ dentro de los intervalos para M(2) arriba mencionados dan como resultado rendimientos significativamente mayores. $C_{\text{SO}_3(2)}$ es preferiblemente menor que 18% en peso y aún más preferiblemente menor que 16% en peso. Preferiblemente, T(2) está comprendida entre 70 y 130°C, y más preferiblemente entre 80 y 120°C.

En una realización preferida M(3) está comprendida entre 1,0 y 1,4, y preferiblemente entre 1,0 y 1,3. Preferiblemente, $C_{\text{SO}_3(3)}$ está comprendida entre 4 y 18% en peso, siendo preferiblemente mayor que 6% en peso, y más preferiblemente mayor que 8% en peso. Sorprendentemente, se encontró que concentraciones incrementadas de $C_{\text{SO}_3(3)}$ dentro de los intervalos para M(3) arriba mencionados dan como resultado rendimientos significativamente mayores. $C_{\text{SO}_3(3)}$ es preferiblemente menor que 17% en peso y aún más preferiblemente menor que 16% en peso. Preferiblemente T(3) está comprendida entre 80 y 130°C y más preferiblemente entre 80 y 120°C.

Los valores para M y el contenido de SO_3 pueden obtenerse de cualquier manera adecuada. En una realización preferida, el proceso es un proceso continuo que comprende mantener la mezcla de reacción en circulación, alimentar una mezcla que comprende ácido sulfúrico y SO_3 , por ejemplo óleum o una mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 a la mezcla de reacción circulante, y retirar parte de la mezcla de reacción circulante. La cantidad de mezcla que comprende ácido sulfúrico y SO_3 , el contenido de SO_3 en la misma y la cantidad de ciclohexanona-oxima alimentada a la mezcla de reacción en circulación pueden seleccionarse de tal modo que M y el contenido de SO_3 de la mezcla de reacción tengan los valores preferidos. El óleum puede tener cualquier concentración adecuada de SO_3 , por ejemplo 18 a 35% en peso de SO_3 .

En el proceso de la invención, la transposición se lleva a cabo en una pluralidad de etapas conectadas en serie en las cuales la relación molar M de la mezcla de reacción decrece preferiblemente en cada etapa ulterior. Preferiblemente, la transposición se lleva a cabo en al menos dos etapas y más preferiblemente en al menos tres etapas conectadas en serie. El óleum puede alimentarse a la mezcla de reacción de cualquier manera adecuada. Preferiblemente, todo el óleum aplicado se alimenta a la primera mezcla de reacción, mientras que preferiblemente la ciclohexanona-oxima se alimenta a la primera, segunda, y, en caso aplicable, a la tercera mezcla de reacción. Preferiblemente, la cantidad de ciclohexanona-oxima alimentada a la primera mezcla de reacción es mayor que la cantidad de ciclohexanona-

oxima alimentada a la segunda mezcla de reacción, y, en caso aplicable, preferiblemente la cantidad de ciclohexanona-oxima alimentada a la segunda mezcla de reacción es mayor que la cantidad de ciclohexanona-oxima alimentada a la tercera mezcla de reacción. Esto es ventajoso dado que, debido a la menor relación molar en cada etapa ulterior, el rendimiento en caprolactama decrece en cada etapa ulterior. La alimentación de ciclohexanona-oxima a cada etapa con una cantidad decreciente en cada etapa da como resultado que el alto rendimiento global de caprolactama se mantenga con una formación comparable menor del subproducto sulfato de amonio. Preferiblemente, de 60 a 95% en peso de la cantidad total de ciclohexanona-oxima alimentada a la primera, segunda y, en caso aplicable, tercera mezcla de reacción, se alimenta a la primera mezcla de reacción. Preferiblemente, de 5 a 40% en peso de la cantidad total de ciclohexanona a oxima alimentada a la primera, segunda y, en caso aplicable, tercera mezcla de reacción se alimenta a la segunda mezcla de reacción. En caso aplicable, preferiblemente, de 2 a 15% en peso de la cantidad total de ciclohexanona a oxima alimentada a la primera, segunda y tercera mezcla de reacción se alimenta a la tercera mezcla de reacción.

Preferiblemente, una parte en volumen de ciclohexano-oxima se introduce continuamente en al menos 10 partes en volumen, más preferiblemente al menos 20 partes en volumen de mezcla de reacción.

La ciclohexanona-oxima se alimenta preferiblemente a la mezcla de reacción en la forma de una masa fundida líquida.

La ciclohexanona-oxima y, separadamente de ella, el óleum se introducen preferiblemente mediante divisores. Preferiblemente, la ciclohexanona-oxima se mezcla intensivamente con la mezcla de reacción. Métodos adecuados para la mezcla de ciclohexanona-oxima con la mezcla de reacción se describen por ejemplo en US-A-3.601.318 y EP-A-15617. En una realización preferida de la invención, la ciclohexanona-oxima se alimenta a la mezcla de reacción utilizando un dispositivo mezclador como se representa en la Figura 2. En la Figura 2, el dispositivo mezclador comprende un tubo cilíndrico 101 que, en su primera parte 101a, se estrecha hasta formar una garganta 101b, y más allá de la garganta 101b se ensancha en una segunda parte 101c. La segunda parte 101c del tubo está conectada a un segundo tubo 102. En la garganta están presentes aberturas 103 que están conectadas con la cámara de alimentación 104. La ciclohexanona-oxima se suministra por la cámara de alimentación 104, y se alimenta a la mezcla de reacción a través de las aberturas 103. El dispositivo mezclador comprende cierres 105 con los cuales las aberturas 103 pueden abrirse y cerrarse independientemente. El dispositivo mezclador comprende también un deflector 106 opuesto a la salida del tubo 101. El tubo se abre en el recipiente de recogida B, que tiene paredes 110, rebosadero 111, y salida 112. La mezcla de reacción que sale del tubo 102 se recoge en el recipiente de recogida B, y abandona el recipiente de recogida B parcialmente por la tubería 112 para circular ulteriormente, y en parte por el rebosadero 111 para ser alimentada a una mezcla de reacción subsiguiente o para la recuperación de caprolactama. En una realización más preferida de la invención, el dispositivo mezclador comprende (i) un tubo a través del cual puede fluir la mezcla de reacción, y (ii) canales dispuestos alrededor del tubo, abriéndose dichos canales en el interior del tubo, comprendiendo dicho proceso: hacer pasar la mezcla de reacción a través del tubo, y alimentar la ciclohexanona-oxima a la mezcla de reacción a través de uno o más de dichos canales, donde Re de la mezcla de reacción > 5000 , preferiblemente mayor que 10.000 , siendo Re el número de Reynolds como se define por $\rho \cdot V \cdot D / \eta$, en donde

ρ = densidad (en kg/m^3) de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo

V = velocidad de la mezcla de reacción, definiéndose V como W/A , en donde W es el caudal (en m^3/s) de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo y A es el área de la sección transversal del tubo (en m^2) al nivel en el que dichos canales se abren al tubo,

D = diámetro del tubo al nivel en el que dichos canales se abren al tubo (en m),

η = viscosidad de la mezcla de reacción que se alimenta al tubo (en Pa·s).

La recuperación de caprolactama de la mezcla de reacción obtenida en la última etapa de la transposición Beckmann puede realizarse por métodos conocidos. Preferiblemente, la mezcla de reacción obtenida en la última etapa de la transposición de Beckmann se neutraliza con amoniaco en agua y el sulfato de amonio así formado se retira de la solución de caprolactama. La solución de caprolactama puede purificarse por procedimientos conocidos.

Descripción de la realización preferida

La Figura 1 muestra un montaje preferido para una transposición en tres etapas que comprende un primer sistema de circulación, un segundo sistema de circulación y un tercer sistema de circulación. El primer sistema de circulación comprende el dispositivo mezclador A1, el recipiente de recogida B1, la bomba C1 y el refrigerante D1, y una primera mezcla de reacción se mantiene en circulación por la tubería 1. El segundo sistema de circulación comprende el dispositivo mezclador A2, el recipiente de recogida B2, la bomba C2 y el refrigerante D2, y una segunda mezcla de reacción se mantiene en circulación por la tubería 11. El tercer sistema de circulación comprende el dispositivo mezclador A3, el recipiente de recogida B3, la bomba C3 y el refrigerante D3, y una tercera mezcla de reacción se mantiene en circulación por la tubería 21. Se alimentan a la primera mezcla de reacción ciclohexanona-oxima y óleum por la tubería 2 y la tubería 3, respectivamente. Una porción de la primera mezcla de reacción se retira del recipiente de recogida B1 por la tubería 4 y se alimenta a la segunda mezcla de reacción. La ciclohexanona-oxima se alimenta a la segunda mezcla de reacción por la tubería 12. Una porción de la segunda mezcla de reacción se retira del recipiente de recogida B2

por la tubería 14 y se alimenta a la tercera mixtura de reacción. La ciclohexanona-oxima se alimenta a la tercera mixtura de reacción por la tubería 22. Una porción de la tercera mixtura de reacción se retira del recipiente de recogida B3 por la tubería 24. El proceso se lleva a cabo continuamente.

5 La Figura 2 muestra un dispositivo mezclador que se utiliza preferiblemente como dispositivo mezclador A1, dispositivo mezclador A2, y dispositivo mezclador A3.

Los ejemplos específicos que siguen deben interpretarse como meramente ilustrativos, y no limitantes, del resto de la descripción.

En los ejemplos, el rendimiento de caprolactama se determinó como sigue:

1.0 Se tomaron muestras de la mixtura de reacción que salía de la última etapa de la transposición. El rendimiento (cantidad de caprolactama formada por cantidad de ciclohexanona-oxima alimentada a la o las mixturas de reacción se determinó como sigue: a una primera parte (0,2 g) de cada muestra se añadió ácido sulfúrico concentrado (20 ml, 96% en peso), así como 15 g de K_2SO_4 y 0,7 g de HgO. El contenido de nitrógeno de la mixtura ácida resultante se determinó utilizando el método de Kjeldahl, a partir del cual se calculó la concentración molar de nitrógeno en la primera parte de la muestra (TN). Se extrae una segunda parte de cada muestra con cloroformo. Este método está basado en el hecho de que la caprolactama entra en la fase de cloroformo. Las impurezas se mantienen en la fase acuosa. La fase acuosa extraída se analiza respecto a su contenido de nitrógeno por el método Kjeldahl, a partir del cual se calculó la concentración molar de nitrógeno en la segunda parte de la muestra (RN). El rendimiento se calcula como sigue:

$$\% \text{ rendimiento } \left\{ \text{yield} = \left(1 - \frac{RN}{TN} \right) \times 100 \right.$$

2.0 La absorbancia a 290 nm (E_{290}), utilizada como especificación de calidad de la caprolactama obtenida, se determinó como sigue:

La mixtura de reacción que salía de la última etapa de la transposición se neutralizó con amoníaco, y se separó la fase acuosa que contenía caprolactama resultante. La absorbancia de la fase acuosa separada que contenía caprolactama se midió a una longitud de onda de 290 nm utilizando una cubeta de 1 cm (calculada para una solución acuosa de caprolactama al 70% en peso).

2.5 Ejemplo 1

Este es un ejemplo de la preparación de ciclohexanona-oxima por reacción de una solución tamponada de fosfato de hidroxilamonio y ciclohexanona en presencia de tolueno.

Utilizando el proceso de acuerdo con la Figura 3, la solución de sal de hidroxilamonio siguiente se alimentó al reactor en contracorriente A por la tubería 1, por unidad de tiempo:

3.0 65 kmoles de $NH_2OH \cdot H_3PO_4$

97 kmoles de $NH_4H_2PO_4$

38 kmoles de H_3PO_4

191 kmoles de NH_4NO_3 y

3184 kmoles de H_2O .

3.5 Dicha solución se derivaba de una etapa de síntesis de hidroxilamina en la cual los iones nitrato, suministrados en la forma de 55% en peso de ácido nítrico, se redujeron a hidroxilamina con ayuda de hidrógeno en un medio tamponado con ayuda de una combinación de fosfato y ácido fosfórico y en presencia de un catalizador de platino. El pH de la solución era 2,1.

Una solución adicional de 65 kmoles de ciclohexanona, y una corriente de tolueno que contenía:

4.0 400 kmoles de tolueno,

9 kmoles de ciclohexanona,

2 kmoles de oxima y

5 kmoles de H_2O ,

se admitió en dicho reactor A por las tuberías 2 y 3, respectivamente.

La temperatura en el reactor A se mantuvo a 70°C.

Una corriente de producto tolueno que contenía oxima se descargó del reactor por la tubería 4 a la columna de destilación C provista de una espiral calefactora 5. Dicha corriente de producto contenía:

400 kmoles de tolueno,

5 65 kmoles de oxima y

20 kmoles de H₂O.

En la columna C, se efectuó la separación en oxima y tolueno. Se descargaron 65 kmoles de oxima por unidad de tiempo por la tubería 6, mientras que se descargaron tolueno (400 kmoles) y agua (20 kmoles) a la columna de extracción B por la tubería 7.

10 Se descargó una solución acuosa por unidad de tiempo por la tubería 8 hacia la columna de extracción B que contenía:

191 kmoles de NH₄NO₃

97 kmoles de NH₄H₂PO₄

103 kmoles de H₃PO₄

15 9 kmoles de ciclohexanona,

2 kmoles de oxima y

3234 kmoles de H₂O.

Después de eliminación del tolueno disuelto en ella por destilación de arrastre, la solución acuosa descargada de la columna de extracción B tenía la composición siguiente:

20 97 kmoles de NH₄H₂PO₄

191 kmoles de NH₄NO₃

103 kmoles de H₃PO₄ y

3249 kmoles de agua.

25 Esta solución se recicló a la etapa de síntesis de hidroxilamina para servir como medio de reacción en la reducción de ácido nítrico a hidroxilamina.

La oxima obtenida en la columna C contiene menos de 1000 ppm de agua. Dicha oxima se utilizó en los Ejemplos 2-4 dados más adelante.

Experimento Comparativo A

30 Se utilizó un montaje como el representado en las Figuras 1 y 2. A la primera etapa de un sistema de transposición se alimentan 7,1 t/h de oxima que contiene 4,7% de agua (2) y 9,2 t/h de óleum que contiene 25% en peso de SO₃ (3). La temperatura en el recipiente de la bomba (C1) se mantiene a 102°C por circulación de la primera mezcla de reacción a una tasa de 400 t/h a través de un refrigerante (D1) en el cual su temperatura se reduce a 77°C. La oxima se mezcla en la primera mezcla de reacción circulante a través de un dispositivo mezclador (A1) que tiene un diámetro de garganta de 51 mm (101b) y el dispositivo mezclador estaba provisto de 16 canales (diámetro 3 mm). Se alimentó ciclohexanona-oxima a través de 8 canales (manteniéndose 8 de los canales en posición cerrada). La velocidad de la mezcla circulante en la garganta es 40 m/s y la velocidad a la cual se alimenta la ciclohexanona-oxima a la mezcla de reacción circulante es 41 m/s. La descarga del reactor (4) se envía a la segunda etapa del sistema de transposición, donde se añaden 1,9 t/h de oxima de origen idéntico (12). En la segunda y tercera etapas del sistema de transposición, se mezcla la oxima en las segunda y tercera mezclas de reacción circulantes respectivamente a través de un dispositivo mezclador (A2 y A3 respectivamente) como el utilizado en la primera etapa pero cuyas dimensiones están adaptadas a la menor capacidad en las etapas segunda y tercera. La tasa de circulación es 150 t/h y la temperatura de salida del refrigerante (D2) es 72°C, y el reactor opera a 86°C. Finalmente, la descarga del reactor (14) se envía a la tercera etapa del sistema de transposición, en el que se añaden 1,1 t/h (22). La temperatura de operación es de nuevo 86°C, controlada por una tasa de circulación de 100 t/h y una temperatura de salida del refrigerante (D3) de 76°C.

45 Las relaciones molares de la primera, segunda y respectivamente la tercera mezcla de reacción son 1,68, 1,32 y 1,18 respectivamente, lo que corresponde a relaciones en peso de 1,46, 1,15 y 1,02 respectivamente. La relación en peso de la mezcla de reacción se define como (cantidad de SO₃ en la mezcla de reacción + cantidad de H₂SO₄ en la mezcla de reacción)/cantidad de caprolactama en la mezcla de reacción. La concentración de SO₃ de la primera, la

segunda y respectivamente la tercera mixtura de reacción eran: 4,8%, 2,1% y 0,8%, respectivamente. El rendimiento global del sistema de transposición de tres etapas se determinó utilizando el método indicado anteriormente: 98,9%. La extinción a 290 nm (determinada como se ha indicado arriba) era 3,54.

Ejemplo 2

5 Se repitió el Experimento Comparativo con la diferencia de que se utilizó ciclohexanona-oxima como la preparada de acuerdo con el Ejemplo 1. Las tasas de alimentación de oxima a las tres etapas de transposición eran prácticamente idénticas a las del Experimento Comparativo A. La tasa de alimentación de óleum no se ajustó, dando como resultado menores relaciones de consumo de óleum a oxima comparadas con el Experimento Comparativo A. Las tasas de circulación se mantuvieron como en el Experimento Comparativo A y las temperaturas de refrigeración se ajustaron ligeramente a fin de poder mantener las temperaturas del reactor al mismo nivel que en el Experimento Comparativo A. Las relaciones molares de la primera, segunda y respectivamente la tercera mixturas de reacción son 1,58, 1,24 y 1,11 respectivamente. La concentración de SO₃ de la primera, segunda y tercera mixtura de reacción respectivamente eran 14,2%, 12,7% y 12,0% respectivamente, y el rendimiento global medido en la descarga del tercer reactor se determinó con el método arriba indicado, encontrándose un valor de 99,4%. La extinción a 290 nm (determinada como se ha indicado arriba) era 0,65.

Ejemplo 3

20 Se repitió el Experimento Comparativo A, con la diferencia de que se utilizó ciclohexanona-oxima como la preparada de acuerdo con el Ejemplo 1 y que, para asegurar relaciones de consumo de óleum a oxima similares, la alimentación de óleum se redujo de tal manera que las relaciones molares medidas en cada una de las tres etapas fuesen próximas o idénticas a los valores del Experimento Comparativo A.

Las tasas de circulación se mantuvieron como en el Experimento Comparativo A, y las temperaturas de refrigeración se ajustaron ligeramente a fin de poder mantener las temperaturas del reactor a un mismo nivel que en el Experimento Comparativo A.

25 La concentración de SO₃ de la primera, la segunda y la tercera mixtura de reacción respectivamente eran 14,5%, 13,0% y 12,3% respectivamente. El rendimiento global medido a la salida del tercer reactor se determinó con el método arriba indicado, encontrándose un valor de 99,5%. La extinción a 290 nm (determinada como se ha indicado arriba) era 0,38.

30 La comparación del Experimento Comparativo A con el Ejemplo 2, indica que el uso de oxima como la preparada de acuerdo con la invención da como resultado un aumento de rendimiento en caprolactama y la calidad de la caprolactama obtenida. La comparación del Ejemplo 2 con el Ejemplo 3 demuestra que el uso de oxima como la preparada de acuerdo con la invención hace que sea posible reducir la cantidad de óleum añadida por cantidad de oxima, dando como resultado una menor relación molar de la mixtura de reacción en la última etapa (y por consiguiente una menor cantidad de sulfato de amonio en la neutralización subsiguiente, y el rendimiento de caprolactama y la calidad de la caprolactama obtenida se mejora adicionalmente.

Ejemplo 4

40 Se repitió el Experimento Comparativo con la diferencia de que se utilizó oxima como la preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, y se utilizó óleum que contenía menos de 9% en peso de SO₃. Las tasas de alimentación de oxima a las tres etapas de la transposición se mantuvieron inalteradas. Para asegurar relaciones de consumo de óleum a oxima similares a las del Experimento Comparativo A, la tasa de alimentación de óleum se ajustó finalmente a 10 t/h a fin de alcanzar relaciones molares en cada una de las tres etapas que sean próximas o idénticas a los valores del Experimento Comparativo A.

45 Las tasas de circulación se mantuvieron como en el Experimento Comparativo A y las temperaturas de refrigeración se ajustaron ligeramente a fin de poder mantener las temperaturas del reactor al mismo nivel que en el Experimento Comparativo A. La concentración de SO₃ de las mixturas de reacción primera, segunda y tercera respectivamente eran 5,0%, 4,4% y 4,2% respectivamente. El rendimiento global medido a la salida del tercer reactor se determinó con el método arriba indicado, encontrándose un valor de 99,3%. La extinción a 290 nm (determinada como se ha indicado arriba) era 1,06.

50 La comparación del Experimento Comparativo A con el Ejemplo 4 demuestra que el uso de la oxima tal como se prepara de acuerdo con la invención hace posible utilizar óleum que tenga un menor contenido de SO₃, al tiempo que el rendimiento en caprolactama y la calidad de la caprolactama obtenida se mejoran adicionalmente.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para preparación de caprolactama por transposición multietápica de Beckmann de ciclohexanona, comprendiendo dicho proceso
- 5 a) alimentar (i) óleum y (ii) ciclohexanona-oxima a una primera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
- b) alimentar (iii) una porción de la primera mezcla de reacción y (iv) ciclohexanona-oxima a una segunda mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 ,
- c) retirar una porción de la segunda mezcla de reacción, y opcionalmente
- 10 d) alimentar (v) una porción de la segunda mezcla de reacción y (vi) ciclohexanona-oxima a una tercera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 , y
- e) retirar una porción de la tercera mezcla de reacción,
- en donde la ciclohexanona-oxima que se alimenta a las mezclas de reacción se obtiene por:
- 1) preparación de un medio orgánico que comprende ciclohexanona-oxima disuelta en un disolvente orgánico,
- 15 2) separación, por destilación, de ciclohexanona-oxima de dicho medio orgánico, conteniendo dicha ciclohexanona-oxima menos de 1% en peso de agua.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la ciclohexanona-oxima que se alimenta a las mezclas de reacción contiene menos de 0,1% en peso de agua.
3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el contenido de SO_3 del óleum está comprendido entre 18 y 35% en peso.
- 20 4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso
- b) alimentar (iii) una porción de la primera mezcla de reacción y (iv) ciclohexanona-oxima a una segunda mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 , en donde la relación molar M de la segunda mezcla de reacción está comprendida entre 1,0 y 1,4, y el contenido de SO_3 de la segunda mezcla de reacción es mayor que 10% en peso, y
- 25 c) retirar una porción de la segunda mezcla de reacción de la cual se recupera caprolactama.
5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso
- d) alimentar (v) una porción de la segunda mezcla de reacción y (vi) ciclohexanona-oxima a una tercera mezcla de reacción que comprende caprolactama, ácido sulfúrico y SO_3 , en donde la relación molar M de la tercera mezcla de reacción está comprendida entre 1,0 y 1,4, y el contenido de SO_3 de la tercera mezcla de reacción es mayor que 10% en peso, y
- 30 e) retirar una porción de la tercera mezcla de reacción de la cual se recupera caprolactama.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el cual el contenido de SO_3 de cada una de las mezclas de reacción primera, segunda y - en su caso - tercera es mayor que 10% en peso.