

---

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio Técnico y de Innovaciones Tecnológicas  
de la Epsilon-Caprolactana**

T E S I S

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO**

p r e s e n t a :

**SERGIO FRANCISCO LARIOS Y SANTILLAN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA*

*PRESIDENTE            ING. EDUARDO ROJO Y DE REGIL*  
*VOCAL                    ING. GUILLERMO CARSOLIO PACHECO*  
*SECRETARIO            ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA*  
*1er. SUPLENTE        ING. JORGE MARTINEZ MONTES*  
*2o. SUPLENTE         ING. OSCAR E. RUIZ CARMONA.*

*SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:*

*BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA.*

*SUSTENTANTE: SERGIO FRANCISCO LARIOS Y SANTILLAN.*

*ASESOR DEL TEMA: ING. ANTONIO FRIAS MENDOZA.*

*A MIS PADRES*

*A MIS HERMANOS*

*A MIS MAYORES*

A TI

*NO CLAUDIQUES.*

*Si en la lid el destino te derriba  
Si todo en tu camino es cuesta arriba,  
Si tu sonrisa es ansia insatisfecha  
Si hay faena excesiva y vil cosecha,  
Si a tu caudal se contraponen diques,  
Date una tregua ;pero no claudiques;*

INDICE.

Cap. I	Pág.
INTRODUCCION.	1
Generalidades	1
Propiedades físicas y químicas	3
Varios	4
Usos	6
Referencias	12
Cap. II	
MÉTODOS DE OBTENCION.	13
Figura 2-1	17
Figura 2-2	19
Referencias	20
Cap. III	
PROCESOS EXISTENTES Y DESCRIPCION	21
✓ Proceso Allied Chemical Co.	22
Proceso Dutch Staatsmijnen N.V.	25
✗ Proceso Inventa A.G.	27
✗ Proceso Scientific Desing Co.	28
✗ Proceso Unión Carbide Corporation	29
✗ Proceso Techni-Chem Co.	30
✗ Proceso E.I. Du Pont de Neumours & Co.	32
✓ Proceso Toyo Rayón Co Ltd.	33
✓ Proceso Snia Viscosa	35

	<i>Pág.</i>
<i>Referencias.</i>	40
<i>Cap. IV</i>	
<i>FACTORES LIMITANTES.</i>	41
<i>Fig. 4-1</i>	
<i>Efectos de la luz con longitud de onda menor de 3650 Å.</i>	49
<i>Fig. 4-2</i>	
<i>Temperatura óptima de reacción</i>	50
<i>Fig. 4-3</i>	
<i>Efectos del espesor de la zona de reacción en la formación de ciclohexanona oxima.</i>	50
<i>Fig. 4-4</i>	
<i>Diagrama simplificado del reac_ tor fotoquímico y ensamblado - de lámparas.</i>	51
<i>Referencias</i>	58
<i>Cap. V</i>	
<i>INNOVACIONES TECNOLOGICAS.</i>	61
<i>Proceso H.P.O.</i>	68
<i>Referencias</i>	68
<i>Cap. VI</i>	
<i>COMPARACION DE LOS DIFERENTES PROCESOS COMERCIALES EXISTENTES.</i>	89

	<i>Pág.</i>
<i>Tabla 6-1</i>	
<i>Comparación de los costos directos de diferentes procesos comerciales existentes.</i>	91
<i>Tabla 6-2</i>	
<i>Consumos probables de caprolactama para los próximos años.</i>	94
<i>Referencias</i>	98
 <i>Cap. VII</i>	
	<i>CONCLUSIONES.</i>
	99
 <i>Apéndice A.</i>	
<i>Propiedades de poliamidas.</i>	101
 <i>Apéndice B.</i>	
<i>Capacidad y procesos desarrollados en instalaciones comerciales existentes.</i>	105.

CAPITULO I

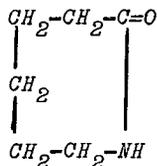
INTRODUCCION.

La producción de Epsilon-Caprolactama como monómero del nylon 6 en un país, indica un avance a la independencia económica del extranjero debido, a que en estos últimos años, esta fibra sintética ha tenido una creciente demanda tanto Mundial como Nacional.

El objetivo de este estudio es comparar los diferentes procesos existentes y las mejoras tecnológicas que han sufrido a través del tiempo, desde un punto de vista técnico; estas innovaciones han sido generadas por las diferentes limitaciones que tiene cada proceso, que en la actualidad se inclinan a la eliminación del sulfato de amonio grado fertilizante como subproducto, por el desplazamiento de compuestos con mayor contenido de nitrógeno.

GENERALIDADES.

La Epsilon-Caprolactama es una sustancia sólida, blanca y cristalina. Su fórmula condensada es:  $C_6H_{11}ON$  que al desarrollarse queda:



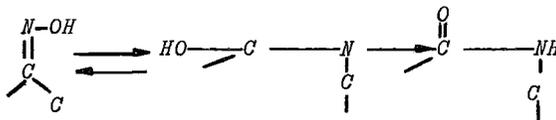
En la Química Orgánica, se considera un compuesto alicíclico o sea un producto carbocíclico no benzoico, por lo tanto -

carece de carácter aromático. Dentro de este grupo se consideran los anhídridos, cetonas y éteres internos; así como las lactamas ó amidas internas.

A éstas últimas pertenece la epsilon-caprolactama, cuyo prefijo, indica ser una sustitución epsilon del ácido caproico.

Para su obtención no sólo de laboratorio, sino industrialmente, se aprovecha la transposición de las oximas, sustancias obtenidas por la acción de la hidroxilamina, sobre las cetonas.

Este re-arreglo de las oximas, tiene importancia por efectuarse, sobre los dos isómeros geométricos, que presenta el nitrógeno trivalente, unido con doble enlace<sup>1</sup>, debiéndose el descubrimiento a Beckmann en 1966, por lo que lleva su nombre esta transposición.



cis oxima.

La transposición de Beckmann, se lleva a cabo con oleum ( $H_2SO_4-SO_3$ ) ácido clorhídrico en acético,  $PCl_5$  en solución etérea etc.<sup>2</sup>

A fines del siglo pasado, ya se conocían las propiedades de las lactamas, así como su polimerización por acción del calor y se producían polímeros con enlaces peptídicos o sea poliamidas.

En 1930 Carothers, investigó la posible producción de fibras, que partían de lactamas, en 1940 en Alemania, comenzó la pro

ducción comercial de nylon 6, siendo su materia prima la epsilon-caprolactama.

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

La tabla que se presenta enseguida, sintetiza sus propiedades físicas más comunes; las cuales se utilizan para identificación y control. <sup>3</sup>

PROPIEDADES FISICAS DE LA E-CAPROLACTAMA.

Fórmula condensada	$C_6H_{11}ON$
Peso molecular	113.16
Densidad relativa ( $H_2O-80^{\circ}C.$ )	1.0135
Densidad	0.6-0.7 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad ( $78^{\circ}C.$ ) ( $80^{\circ}C.$ )	9.0 c.p.
Punto de fusión	69.2 <sup>o</sup> C.
Punto de ebullición normal	268.5 <sup>o</sup> C.
Calor latente de fusión.	29.5 cal/g
Calor latente de evaporación. ( $150^{\circ}C.$ )	150 cal/g
( $168^{\circ}C.$ )	137 cal/g
( $268^{\circ}C.$ )	115 cal/g
Punto flash	139.2 <sup>o</sup> C.
Calor específico ( $20^{\circ}C.$ )	0.3200 cal/g
( $25^{\circ}C.$ )	0.3299 cal/g
( $70^{\circ}C.$ )	0.5060 cal/g
( $80^{\circ}C.$ )	0.5100 cal/g
Conductividad térmica (polvo $35^{\circ}C.$ )	0.2 k cal/mh <sup>o</sup> C.
( $76.7^{\circ}C.$ )	0.248 k cal/mh <sup>o</sup> C.

	(88.0°C.)	0.258 k cal/mh °C.
Calor de polimerización		33 cal/g
Coefficiente de expansión volumétrica		0.00104 cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> °C.
Solubilidad en agua (20°C.)		82.0 g/100 g soln.
	(25°C.)	5.25 g/g
Contenido máximo de fierro		10 ppm.
Contenido máximo de bases volátiles		0.015 cm <sup>3</sup> soln. 0.1H de HCl por g de pro- ducto.
Índice de refracción h 31.0		1.4965
Contenido máximo de agua.		0.25%
Presión de vapor 100°C.		3.0 mm de H <sub>2</sub> O
	120°C.	6.0 de H <sub>2</sub> O
	140°C.	13.7 de H <sub>2</sub> O
	160°C.	27.7 de H <sub>2</sub> O

Respecto a sus propiedades químicas, basta decir en forma general, que presenta las características de los aminoácidos, que al hidrolizarse liberan los grupos ácido y amino; son susceptibles a la polimerización, según la trayectoria de los polímeros denominados poliamidas.

#### VARIOS.

Los efectos principales de la contaminación atmosférica de una planta productora de epsilon-caprolactama y fertilizantes nitrogenados se deben al SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> y vapor de epsilon-caprolactama; éste último penetra al organismo, por las vías respiratorias y la piel, debido a su bajo punto de ebullición, alta volatili -

dad y gran solvencia en el agua, tiene una concentración máxima permisible de 0.01 mg/lts.

El  $\text{NO}_2$  y  $\text{SO}_2$  se extiende a 2 Km. fuera de los límites de la planta, encontrándose en un 44 y 60% respectivamente de concentración, máxima permisible. 4

Por lo que respecta al  $\text{NH}_3$  y  $\text{H}_2\text{S}$  también se presentan, pero; no se extiende más allá de los límites de la planta y el ciclohexanol y ciclohexanona, no son serios contaminantes.

El crecimiento de los niños que viven en la cercanía de la planta, se ve afectado, ya que estos productos, provocan cambios en la concentración de hemoglobina y eritrocitos de la sangre.

Las únicas medidas de protección, tanto para los trabajadores, como para los vecinos de la planta, son ciertas instalaciones, para evitar fugas y exámenes médicos periódicos.

La pureza de la epsilon-caprolactama, se indica por su índice de permanganato de potasio, el cual significa el tiempo en segundos que tarda en desaparecer un color rosado de una solución de 1 gr. de epsilon-caprolactama, en 100 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  que contiene 1 ml. de  $\text{KMnO}_4$  0.001 N a mayor número de permanganato (seg.) mayor pureza. 4

En México se tiene instalada una planta de epsilon-caprolactama, que pertenece a UNIVEX S.A. con una capacidad de 40,000 Ton. mt/año construida en Salamanca Gto. por Arthur G. - Mc Kee and Co. con un costo de \$ 515,000,000.00 bajo licencia de

*la Dutch Staatsmijnen N.V.*

*En la producción de epsilon-caprolactama, se obtiene, como subproducto, cristales de sulfato de amonio, en un rango de 4.5 a 2:1 de producto. Este sulfato de amonio se utiliza como fertilizante y ha comenzado en estos últimos años a decrecer su demanda. En el mercado se prefieren compuestos con mayor contenido de nitrógeno como la urea. Este subproducto provoca en alguno de los procesos innovaciones, para disminuir su producción, como están en capítulos posteriores.*

*USOS.*

*El mayor uso de la epsilon-caprolactama, es para la fabricación de "Nylon 6". La palabra nylon quedó establecida como nombre genérico para las poliamidas, una clase de polímeros lineales de alto peso molecular.*

*Dentro de la química de los polímeros y según la clasificación de Wallace Hume Carother, hay dos tipos de polímeros:-*

*1).- De adición, en los que en la unidad monómera al polimerizar, no rompe completamente un enlace químico.*

*2).- De condensación, en los que durante la polimerización, hay ruptura completa de enlaces químicos entre átomos y se forman fragmentos de bajo peso molecular, frecuentemente agua.*

*Algunas reacciones no se adaptan bien a ésta clasificación, pero generalmente se les considera como polímeros de condensación, como ocurre con la reacción de epsilon-caprolactama,-*

donde hay apertura del anillo.

El nylon es pues, un polímero de condensación lineal y termoplástico, esto es: que puede ser reblandecido, para moldearse con el calor. Se designa como una "verdadera fibra sintética" para resaltar el hecho, de que no depende de un polímero natural, como fuente de materia prima.

Los números utilizados con la palabra nylon, indican los átomos de carbono de los constituyentes, primero de la cadena de la diamina y después del diácido empleado, así por ejemplo: al nylon 66 es debido el polímero formado por una diamina de 6 carbonos, hexametilendiamina y un diácido también con 6 átomos de carbono, ácido adípico. Si en el compuesto sólo aparece un número, éste indica que el polímero procede de la condensación de un aminoácido y el número; es el de átomos de carbono en su cadena. En caso de ser mezclas de copolímeros, se acostumbra separar los números con una diagonal; en algunos casos indicar entre paréntesis el porcentaje de cada uno, ejemplo: nylon-6,-6(50)/6, 10-(35)/6(15).

En 1928 la Du Pont de Neumors & Co., inició los trabajos de investigación sobre poliamidas en sus laboratorios experimentales de Wilmington Delaware W.H. Carother y J.W. Hill, estudiaron la autocondensación de aminoácidos, así como las reacciones de ácidos dibásicos, con diaminas para formar polímeros.

En febrero de 1935, se preparó por primera vez, el nylon 6,6 a partir de ácido adípico y hexametilendiamina. En oc

tubre de 1938, se inició la introducción en el mercado de esta nueva fibra sintética.

Un año más tarde, en 1939, se vendieron 64.000,000 de pares de medias y a partir de entonces, empezó la sorprendente expansión comercial.

En los primeros años de la década de los 40, comenzó - la producción comercial de nylon 6 en Alemania.

Se han estudiado y preparado un gran número de poliamidas sintéticas, aunque solamente algunas alcanzan significación comercial. Químicamente se pueden dividir en los siguientes - grupos:<sup>5</sup>

- 1).- Las fabricadas por polimerización de lactamas.
- 2).- Por condensación de diaminas con ácidos dibásicos
- 3).- Poliamidas fabricadas por autocondensación de amí-  
ácidos.
- 4).- Resinas poliamídicas basadas en la polimerización  
de aceites vegetales.

Los polímeros de gran importancia comercial son los si-  
guientes: desde el punto de vista químico.

- 1).- Epsilon-caprolactama.
- 2).- Hexametildiamina y ácido sebácico.
- 3).- Hexametildiamina y ácido adípico.
- 4).- Aceites vegetales polimerizados y polialquilen po-  
liamidas.
- 5).- Acido 11-amino undecanoico.
- 6).- Copolímeros de hexametildiamina, epsilon-caprolac

tama, ácido adípico y sebácico.

7).- Hexamitildiamina y ácido adípico, modificado con formaldehido y metanol.

Una tabla comparativa de propiedades de poliamidas principales se indican en el apéndice A.<sup>6</sup>

La producción de nylon crece constantemente y en casi su totalidad se reporta la demanda entre el nylon 66 y el nylon 6. El mercado Europeo tiende hacia éste último, fabricado por polimerización de epsilon-caprolactama.

La resina de nylon 6, se utiliza en un 90-95% para la producción de fibras, ya que, la película tiene que competir con muchas resinas, como el polietileno, poliester, etc. y el terreno de los artículos de plástico, donde debe de reemplazar al metal y la madera, además de los otros plásticos, logicamente su consumo es mucho menor.

Las aplicaciones de la fibra de nylon se pueden sintetizar como sigue:

Textiles	32%
Cuerdas para llantas.	30%
Alfombras y recubrimientos.	27%
Industrial.	8%
Otros usos.	3%
Total	<u>100%</u>

El mercado mundial de nylon 6 crece mucho más rápido -

que el nylon 66 y las diferencias entre uno y otro son pequeñas por lo que se pueden considerar iguales y sustituibles en todas sus aplicaciones.

Concretamente la Producción Nacional de nylon, es exclusivamente nylon 6, por diversos procesos que permiten operar en forma continua, partiendo de epsilon-caprolactama, lo que le da un porcentaje al nylon 6, sobre el 66.

El nylon fue la primera fibra sintética que tuvo éxito comercialmente, debido a su alta tensidad, resistencia a los efectos de la humedad, gran elasticidad, resistencia a la abrasión, alto módulo y otra serie de propiedades dentro de las que destaca la posibilidad de orientar sus moléculas mediante estirado en frío, siguiendo el eje del filamento, de tal manera de darle mayor resistencia química y física. En muchos aspectos es superior a la seda y a la lana.

Una de las grandes ventajas del nylon sobre las fibras naturales, es su posibilidad de fundirlo y extruirlo estirándolo en frío, hasta obtener el filamento del diámetro que se desea.

Prácticamente toda la epsilon-caprolactama se utiliza para la fabricación de resina de nylon 6; para fibras, películas ó plásticos; sin embargo se construye en Geleen Holand, una planta de la Staatsmijnen para producir 3,000 toneladas métricas anuales de L-Lisina (ácido 2,6 diamina hexanoico), un amino ácido fundamental, es usado como complemento alimenticio.

La epsilon-caprolactama, tiene otros usos menos importantes; pero; sólo desde el punto de vista de producción industrial, ya que ninguno de ellos tendría la demanda suficiente para crear la necesidad de instalar una planta comercial.

La epsilon-caprolactama, se añade a ceras para pisos - (estireno-anhidrido maleico), se obtiene un mayor brillo, resistencia al agua a a los detergentes.

También se usa como acelerador, en la vulcanización de hules, como SBR, NBR, hule del isopreno, hule del butadieno, hule natural, aumentando también su esfuerzo a la tensión.

Algunos materiales moldeables como: polihexametileno; a adipo-amida y en general resinas de poliadición y policondensación, mejoran a bajas temperaturas en su flexibilidad con la adición de epsilon-caprolactama.

Se puede utilizar como insecticida, para las ratas y se ha visto que tiene efectos sobre: calandragranaria, tenebrio molitor, musca doméstica y carausius morosus.

También se usa para acabados de cuero.

CAPITULO I.

REFERENCIAS:

- 1).- M. Bargalló; "Tratado de Química Orgánica";  
1a. 553 Porrúa. México 1962.
- 2).- Fieser y Fieser; "Química Orgánica"; 2a.; 382,  
Grijalbo, México 1960.
- 3).- Amilan; Toray Nylon Resins: 12-16; Export De  
partment Publication, Osaka 1966.
- 4).- Anón.; Subject Index Chemical Abstracts de -  
1920-1972.
- 5).- J. Carlos Pérez G.; Tesis Profesional. Antepro\_  
yecto económico para la instalación de una planta  
de obtención de epsilon-caprolactama. UNAM. 1969.
- 6).- Don Floyd; "Polyamide Resins"; 2a.; 54; Reinhold,  
New York 1966.
- 7).- Oil Print and Drua Reports; july 18 of 1966 pag.3

CAPITULO SEGUNDO.

MÉTODOS DE OBTENCIÓN.

La epsilon-caprolactama se puede obtener por diversos métodos, los que se dividen en :

- 1.- No comerciales o de laboratorio.
- 2.- Comerciales.

Dentro de los no comerciales, hay un sin número de formas de obtención que proporcionan datos interesantes para fomentar innovaciones en los procesos comerciales.

Los métodos comerciales a su vez se obtienen a partir de

- 1.- Fenol
  - a) Vía ciclohexanol.
  - b) Vía ciclohexano.
- 2.- Benceno.
- 3.- Ciclohexano.
  - a) Oxidación.
    - 1a. Vía Caprolactona.
    - 2a. Vía Acido amino caproico.
  - b) Nitración.
  - c) Oximación fotoquímica.
- 4.- Tolueno.

La descripción de estos métodos son los siguientes<sup>1</sup>:

- 1.- Métodos de obtención no comerciales o de laboratorio
  - 1a) La epsilon-caprolactama pura, se obtiene mediante la vaporización de una solución 75% de epsilon-aminocapronitrilo y -25% de agua a una temperatura de un rango de 310-330°C., se hace -

contacto con una malla de  $Al_2O_3$  a  $310^{\circ}C$ . a un espacio velocidad de  $650-735 \text{ seg.}^{-1}$  (tiempo de contacto 2.3-2.6 seg.) con una posterior recuperación.

1b) El segundo método de obtención es : mediante la adición de metil-delta-cianovalerato con etil butil éter y cobalto como catalizador, sobre tierra de diatomáceas, con una corriente de hidrógeno y aire a una presión de 120 atmósferas y un rango de temperatura de  $200-210^{\circ}C$ .

1c) También por una suspensión de adipoamida en dioxano sobre un catalizador níquel Raney con agitación, a una temperatura de  $220^{\circ}C$ . y un rango de presión de 250-380 atmósferas. Otros catalizadores se pueden usar como: cobalto Raney y cobalto níquel  $Al_2O_3$ .

1d) La hidrogenación catalítica del butil éter en dioxano anhidro, sobre un catalizador de cobalto-Raney, con una corriente de amoníaco gaseoso a una presión superior a 300 atmósferas y un rango de temperatura de  $60-130^{\circ}C$ . es otro de los métodos para obtener la epsilon-caprolactama.

1e) El siguiente es por la hidrogenación catalítica del ácido-delta-cianovalérico, en presencia de un catalizador níquel-cobalto con un solvente orgánico como metanol, etil éter ó dioxano y amoníaco bajo una presión de 150 atmósferas y una temperatura superior a  $100^{\circ}C$ .

1f) Por la hidrogenación catalítica de 2-etoxietil éster sobre un catalizador níquel-Raney bajo una temperatura de  $100^{\circ}C$ . y un rango de presión de 5 a 10 atmósferas.

lg) Si se trata ácido 6 acetoxicaproico con hidróxido de amonio a presión y temperatura elevada se consigue la epsilon-caprolactama.

lh) Se añade a un reactor ciclohexano y ácido sulfúrico al 96% y se introduce una corriente de monóxido de nitrógeno, se hacen incidir electrones de 6 m.e.v. de un acelerador lineal, sobre el reactor durante 60 minutos, con una absorción del ciclohexano de  $3.86 \times 10^5$  watts-seg, se logra como subproducto sulfato de amonio.

li) Se hidrogena una solución de 80% de ácido mononitrílico y 20% de ácido adípico sobre un catalizador 5% de rutenio carbón con una corriente de metanol y amoníaco anhidro, con unos rangos de presión y temperatura de 35-140 atmósferas y 40-300°C. se tiene la epsilon-caprolactama. Otros catalizadores se pueden emplear como níquel-Raney ó paladio-carbón. También se utilizan como solventes: etanol, amoníaco y tetrahidrofurano, de la misma forma se logra la epsilon-caprolactama a partir del ácido 6-nitrohidrxi-iminopentano-carboxílico.

lj) También se consigue por calentamiento de 1,1' peroxidiclorofenilamina, 1,1' peroxidiciclohexilamina, 4,4'-dimetil-1,1' peroxidiciclohexilamina en metanol, etano ó fenol con un metal alcalino o un hidróxido de sodio ó potasio en un rango de temperatura de 50-200°C.

lk) Otro método es : Se trata una mezcla de adipoamida y dioxano sobre un catalizador 5% Rutenio- $Al_2O_3$  y una corriente de amoníaco líquido a 240°C. y 100 atmósferas de hidrógeno.



La hidrogenación catalítica de la anilina, sobre un catalizador níquel o cobalto; da un rendimiento teórico del 93%, pero se vuelve antieconómico al usarlo como materia prima, por ser de alto costo.

La oxidación de la ciclohexilamina a la ciclohexanona oxima, se logra mediante un peróxido de hidrógeno (30%) en presencia de un catalizador, que puede ser sales de ácido uránico molibdenico y ácidos wolfránicos ó ácido nitrocicloacético; el rendimiento es 94-95%; pero por el alto precio del peróxido de hidrógeno, el proceso se vuelve antieconómico. Si esta oxidación fuera con aire y oxígeno, el procedimiento tendría un interés práctico. El rendimiento final de la epsilon-caprolactama es de 65% del benceno.

Este proceso ha tenido una innovación en la producción de ciclohexilamina, por hidrogenación directa del nitrobenceno a una temperatura de 220°C. y 100 atmósferas de presión y se obtiene un 80% de ciclohexilamina.

En la Figura 2.1 se pueden ver otras formas de obtención de la epsilon-caprolactama.<sup>2</sup>

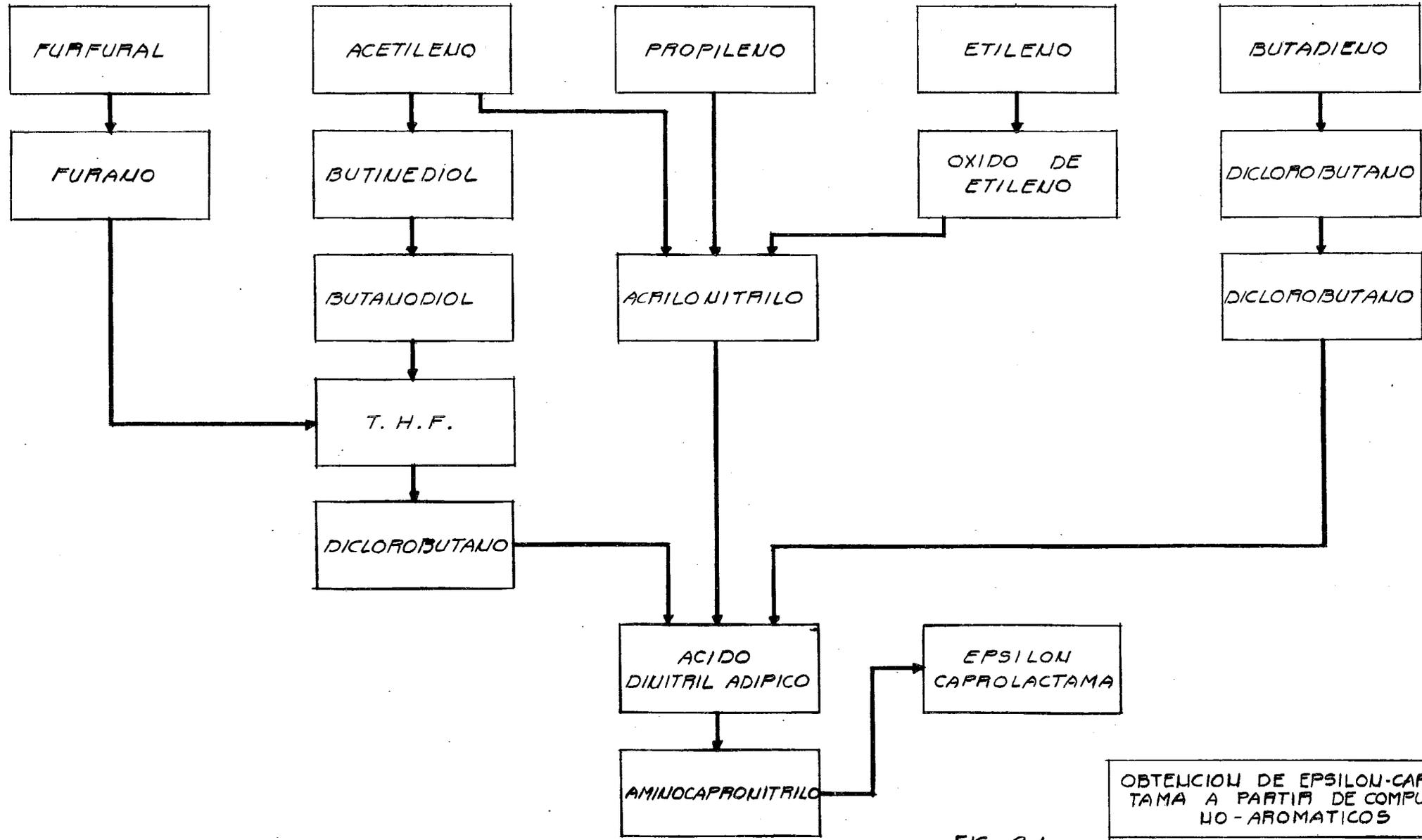


FIG. 2-1

OBTENCION DE EPSILON-CAPROLACTAMA A PARTIR DE COMPUESTOS NO-AROMATICOS

TESIS PROFESIONAL

SERGIO F. LARIOS Y SANTILLAN

Un estudio de los procesos a partir de acetileno y furfural, muestra que hay etapas difíciles que requieren un equipo costoso y además producen subproductos que se forman especialmente en las reacciones de clorinación.

El cálculo técnico y económico de los procesos a partir de acetileno, propileno ó etileno con acronitrilo como intermedio, favorece al proceso que parte de propileno y amoniaco ya que dá acrilonitrilo 30-40% más barato que los otros procesos.

La conversión de acrilonitrilo al ácido dinitril adípico se logra sin dificultad, mediante una hidrodimerización con rendimientos experimentales de 70 y 75%. No se desarrollan aún plantas semicomerciales de estos procesos.

La manufactura de epsilon-caprolactama a partir de furfural, es muy difícil por la cantidad de reacciones que se necesitan y la formación de derivados clorinados que presentan problemas para su separación. Este proceso puede ser económico para países donde el carbón de piedra y el petróleo, son muy costosos y difíciles de conseguir, pues el furfural se obtiene de productos agrícolas a un precio apropiado.

El paso difícil de estos procesos es la conversión del ácido dinitro adípico a epsilon-caprolactama.

El uso de butadieno como materia prima, para la manufactura de epsilon-caprolactama, se obtiene económicamente a partir de n-butano el que se describe a continuación:

Epsilon-caprolactama vía aductos Diels-Alder de butadieno comunmente los procesos comerciales, requieren reacciones y pasos

de purificación muy costosos, los procesos basados en butadieno - pueden ser apropiados sólo en pequeñas plantas de países en vía - de desarrollo, ya que el principal mercado de butadieno es la poli - merización de éste, para la fabricación de hule sintético.

Este proceso involucra la reacción de Diels Alder del bu - tadieno, con compuestos insaturados convenientes, para dar bajo - costo de derivados de ciclohexano, que con un paso posterior de - hidrogenación a baja presión, se transforma en epsilon-caprolacta - ma. Estos procesos requieren sólo un gasto moderado de capital.

Los procesos son :

1o.- El aducto que se forma del butadieno y el ácido acrí - lico, que es el ácido-delta 3-tetrahidro benzoico, que pasa a una hidrogenación catalítica, sobre un catalizador 5% Paladio-Charcol a 90°C. y una atmósfera de presión durante una hora, formándose á - cido hexahidrobencico, que con ácido nitrosulfúrico en oleum, se convierte en epsilon-caprolactama.<sup>3</sup>

2o.- El aducto que se forma del butadieno y de la acrolef - na que es delta-3-tetra hidrobenzaldehído que pasa a una hidrogena - ción catalítica, sobre un catalizador 5% de Paladio-Charcol a 27°C. y 60 atmósferas y 30 minutos, con un 90% de rendimiento, se trata el producto con ácido nitrosulfúrico y dá epsilon-caprolactama.

2.- Métodos de obtención comerciales.<sup>2</sup>

Se describen en la figura 2-2 explicados con detalle los procesos en el capítulo III.

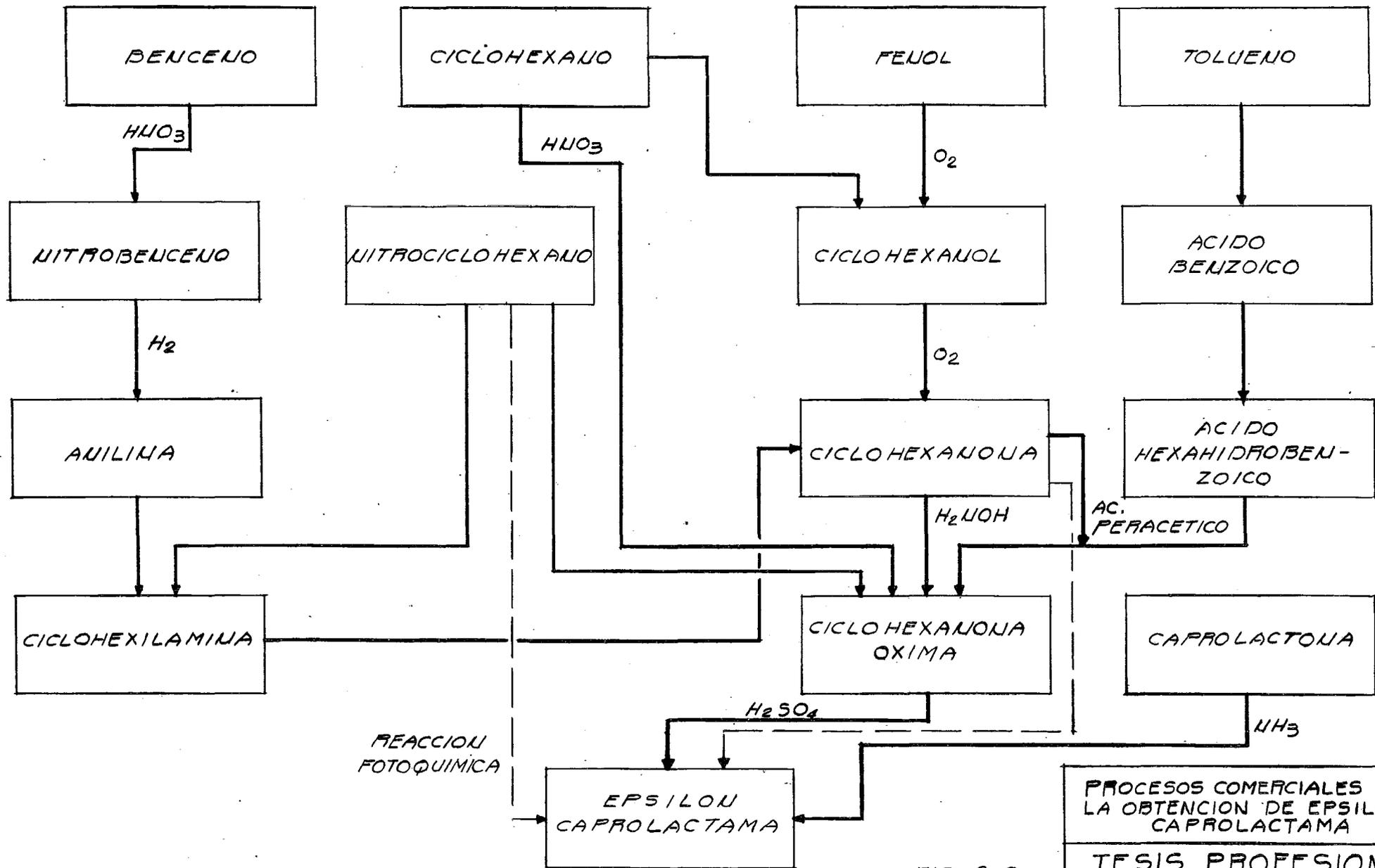


FIG. 2-2

PROCESOS COMERCIALES PARA LA OBTENCION DE EPSILON-CAPROLACTAMA

TESIS PROFESIONAL

SERGIO F. LARIOS Y SAUTILLAU

CAPITULO II.

REFERENCIAS:

- 1).- Anón.; *Subject Index Chemical Abstracts de - 1920-1972.*
- 2).- A.S. Banciu; *Caprolactam Manufacture; Chemical and Process Engineering. sep. 1966.*
- 3).- T.F. Banigan; C.D. Shian. *Product Research - and Development. Industrial and Engineering. - chemistry. vol. 6 No.3 sep. 1967.*

CAPITULO TERCERO.

PROCESOS EXISTENTES Y DESCRIPCION.

Como ya se indicó en el capítulo anterior, los procesos comerciales para la manufactura de la epsilon-caprolactama se puede dividir en procesos :

I.- A partir del Fenol.

II.- A partir del Benceno.

III.- A partir del Ciclohexano.

IV.- A partir del Tolueno.

El primero que es el proceso original, está bajo licencia de :

A.- Allied Chemical Corp.

En el segundo se encuentran los procesos bajo licencia de :

A.- Dutch Staatsmijnen N.V.

En el tercero, se encuentran los procesos bajo licencia de :

A).- Inventa A.G.

B).- Scientific Design Co.

C).- Unión Carbide Co.

D).- Techni-Chem Co.

E).- Du Pont de Neumours & Co.

F).- Toyo Rayón Co. Ltd.

En el cuarto se encuentra el proceso bajo licencia de :

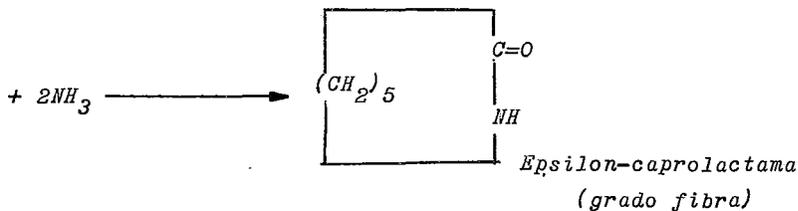
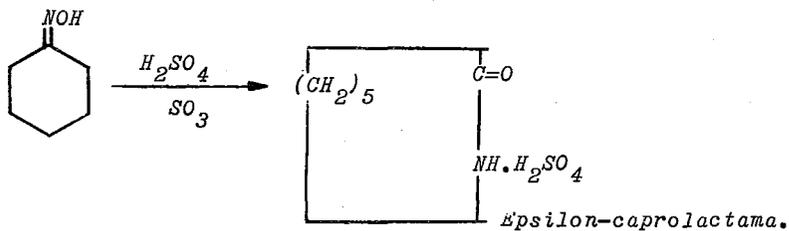
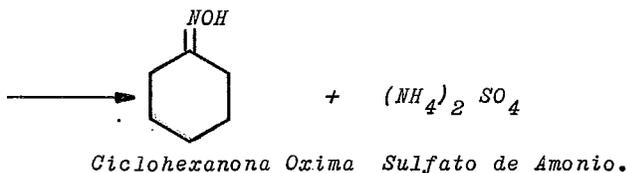
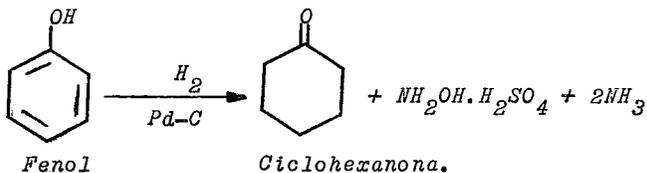
A).- Snia Viscosa.

A continuación se describen los procesos con sus diagramas de flujo respectivo.

Proceso: ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

Aplicación: Un proceso para la producción de epsilon-caprolactama a partir de fenol.

Reacciones:



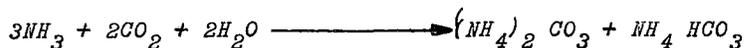
*DESCRIPCION :* El fenol se hidrogena directamente a ciclohexanona con ciclohexanol, al 3.5% la reacción se lleva a cabo en una serie de reactores en presencia de paladio carbón como catalizador a una temperatura de 200°C. y una presión superior a la atmosférica, se trabaja el reactor a corriente continua, antes de una filtración para recuperar el catalizador. El producto se destila para eliminar el fenol no reaccionado, que se recircula al reactor, la mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol, se separan por destilación y se tiene ciclohexano de alta pureza, el que por condensación se convierte a ciclohexanona oxima, por medio de sulfato de hidroxilamina en presencia de amoníaco y se mantiene un  $p^H = 7$  a 85°C. formándose dos fases.<sup>1,3</sup>

La fase pesada u orgánica, se manda a la unidad recuperadora de sulfato de amonio, representa éste; 60% del total producido, del cual el 48% se formó en la preparación de la hidroxilamina y 12% durante la reacción de oximación, el 40% restante se logra en la transposición de Beckmann.

La siguiente etapa del proceso, es la transposición de la oxima, de acuerdo a la reacción de Beckmann, la que se lleva a cabo en presencia de oleum, se necesitan 2 Kg. de  $H_2SO_4$  por Kg. de oxima; el rendimiento es de 90-93% de ésta a epsilon-caprolactama cruda, que se recupera por neutralización con amoníaco y se extrae con un solvente, se purifica, por un proceso de cristalización, con recirculación de las aguas madres, con lavado, filtración de los cristales, se funden, y secan en un secador flash obteniéndose escamas, con una pureza grado fibra.

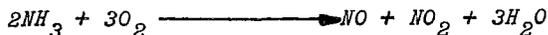
El sulfato de amonio que se produce en esta reacción se separa por decantación y mándase a la unidad de recuperación, donde de el agua se evapora a vacío obteniéndose cristales de grado fertilizante.

La hidroxilamina se produce con el proceso Rashing, partiendo de  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ , y  $H_2O$  así:

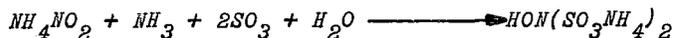


Carbonato      Bicarbonato  
de amonio.

Por otra parte:



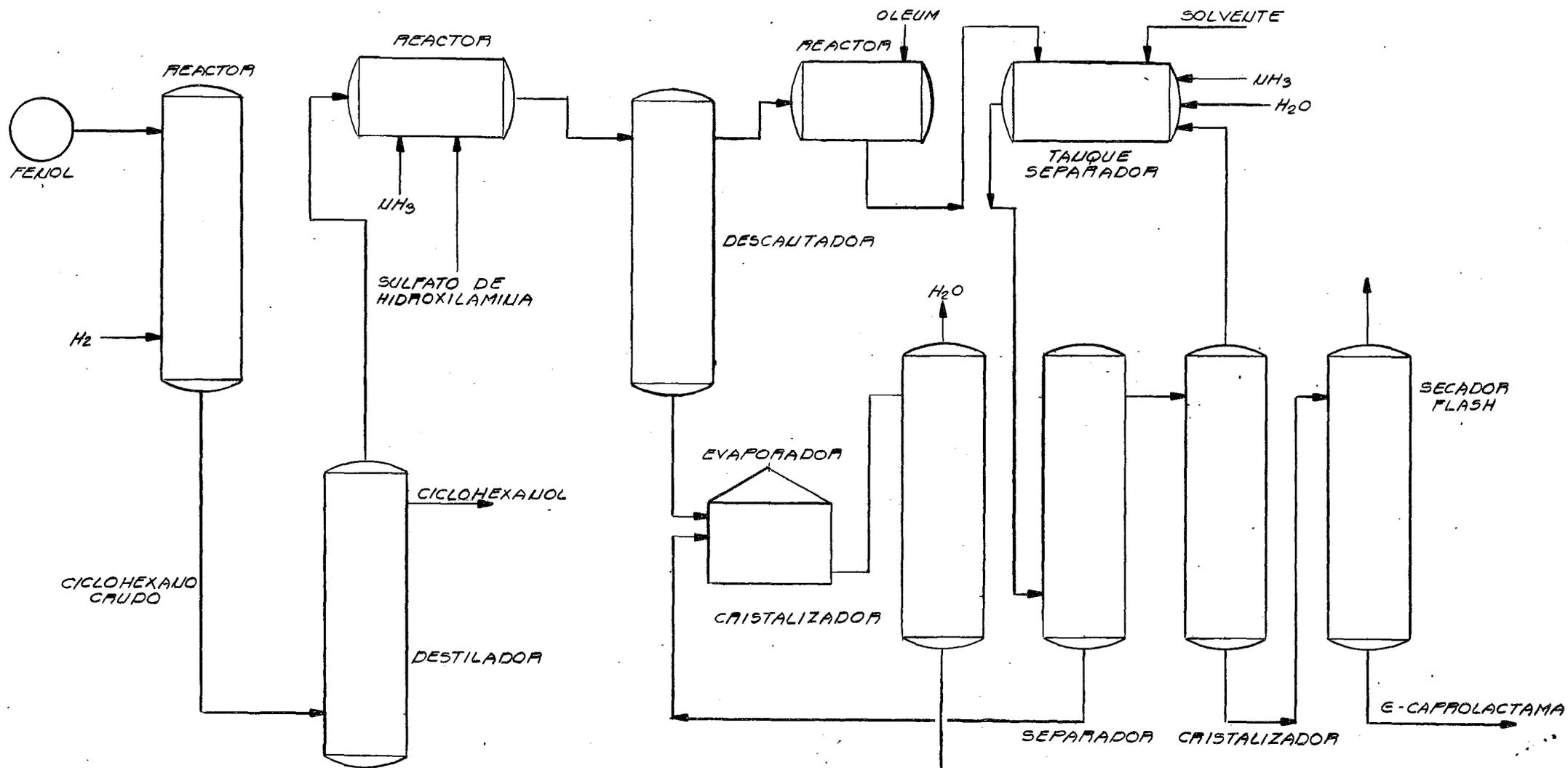
entonces:



Hidroxilamina disulfonatada



Hidroxilamina.



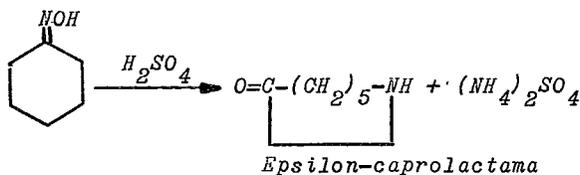
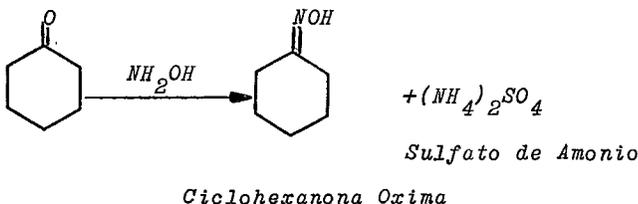
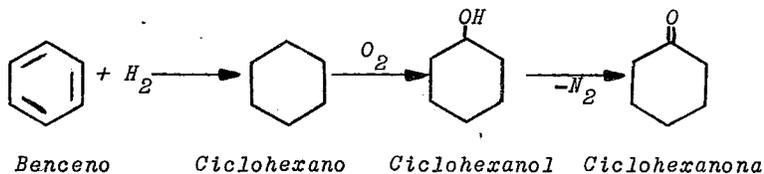
( $UH_3$ )<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

DIAGRAMA DE FLUJO
PROCESO: ALLIED CHEMICAL Co.
TESIS PROFESIONAL
SERGIO F. LARIOS Y SANTILLAN

PROCESO : DUTCH STAATSMIJNEN N.V.

Aplicación: Un proceso para la producción de epsilon-caprolactama a partir del benceno o ciclohexano, hidrógeno, amoniaco, oleum y  $SO_2$ .

Reacciones:



Descripción: El benceno se hidrogena en fase vapor a ciclohexano que es oxidado en fase líquida con aire-oxígeno, ésta es la etapa principal del proceso en esta reacción se forman los subproductos. Las condiciones de operación óptimas son de  $200^{\circ}C$ . y un rango de 20-50 atmósferas con una conversión máxima de 5% en presencia de un catalizador de sales de cobalto, se obtiene una mezcla de ciclohexanol, ciclohexanona, ácido adípico y acético y se -

origina un reciclaje de alta proporción. Debido a las condiciones de selectividad de la reacción la eficiencia de ciclohexanol y ciclohexanona es de 76%.<sup>2</sup>

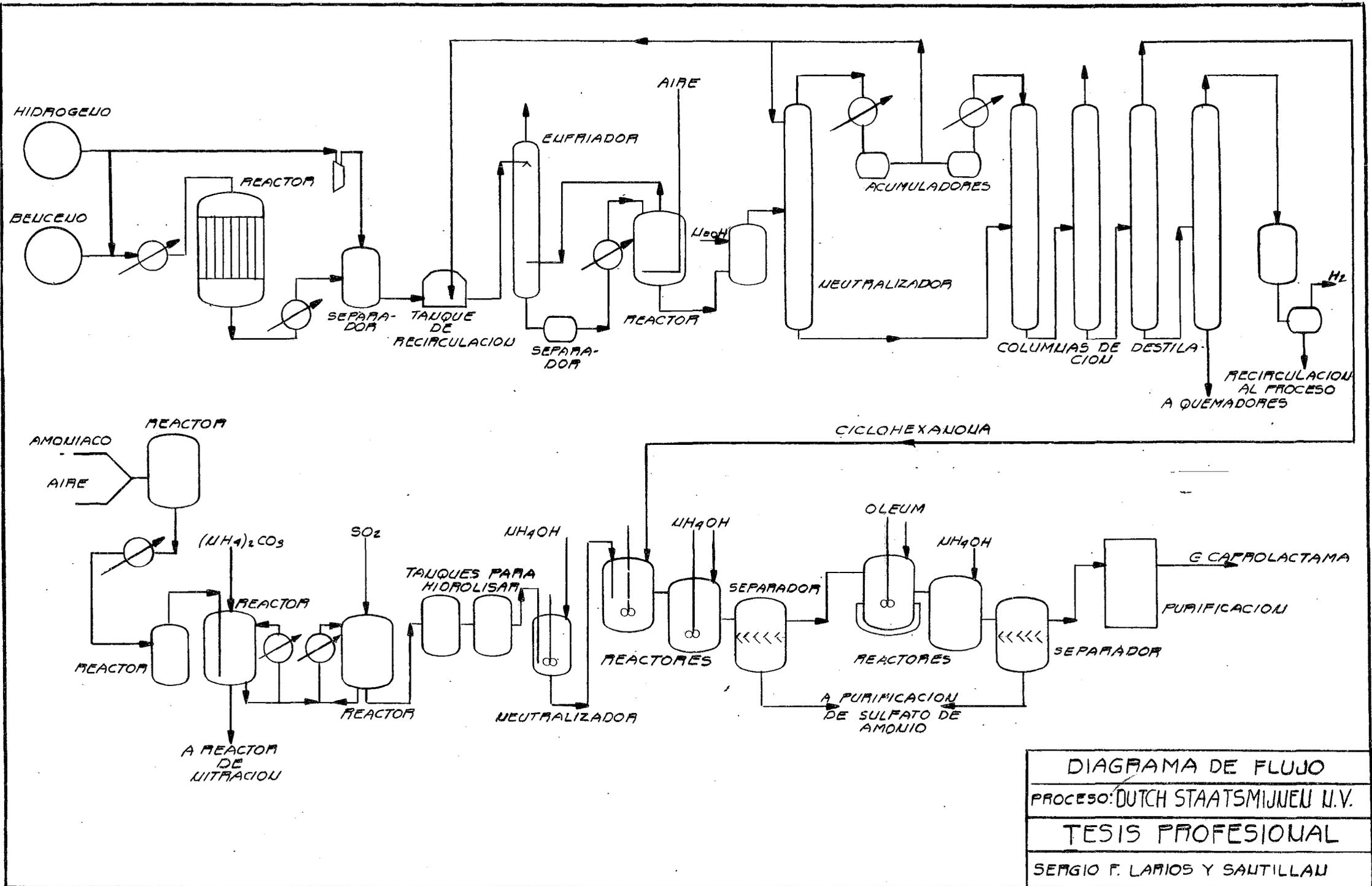
Un lavado de esta mezcla con sosa cáustica neutraliza a todos los ácidos, saponifica la mayoría de los ésteres y por destilación se purifica el ciclohexanol no reaccionado; se destila y se recircula.

Se procede a la oxidación de la capa aceitosa, que origina ciclohexanona pura. El ciclohexanol que no reacciona, se alimenta en la deshidrogenación en fase vapor, se produce ciclohexanona; y se recircula en la reacción de destilación.

El sulfato de hidroxilamina se origina del nitrato de amonio y  $SO_2$  como se vió en el proceso de Allied Chemical Corp. con un rendimiento cercano al 100%.

La ciclohexanona se hace reaccionar con sulfato de hidroxilamina, resulta sulfato de amonio como subproducto y la ciclohexanona oxima que por transposición de Beckmann se obtiene epsilon-caprolactama con oleum y alcanza un rendimiento cercano al 100%.

La solución acuosa de epsilon-caprolactama cruda, se neutraliza con amoniaco, se envía a una sección de purificación que incluye extracciones y destilaciones a vacío, para lograr finalmente el grado fibra deseado. El sulfato de amonio que aquí se produce se manda a la unidad de recuperación y se evapora el agua obteniéndose cristales grado fertilizante.



PROCESO: *INVENTA A.G.*

Aplicación: *Un proceso para la producción de epsilon-caprolactama a partir de ciclohexanona.*

*Con respecto a la Dutch Staatsmijnen N.V. no existe una real diferencia, como se ve en los diagramas de flujo.<sup>3,4</sup>*

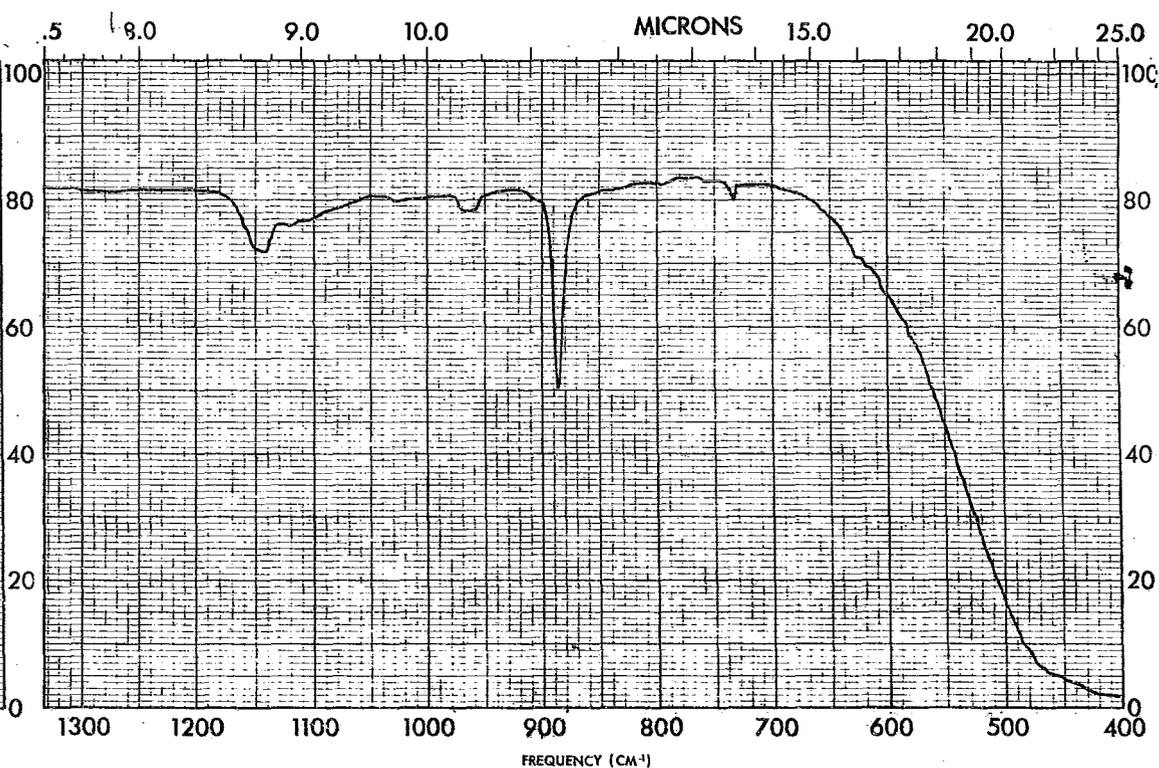
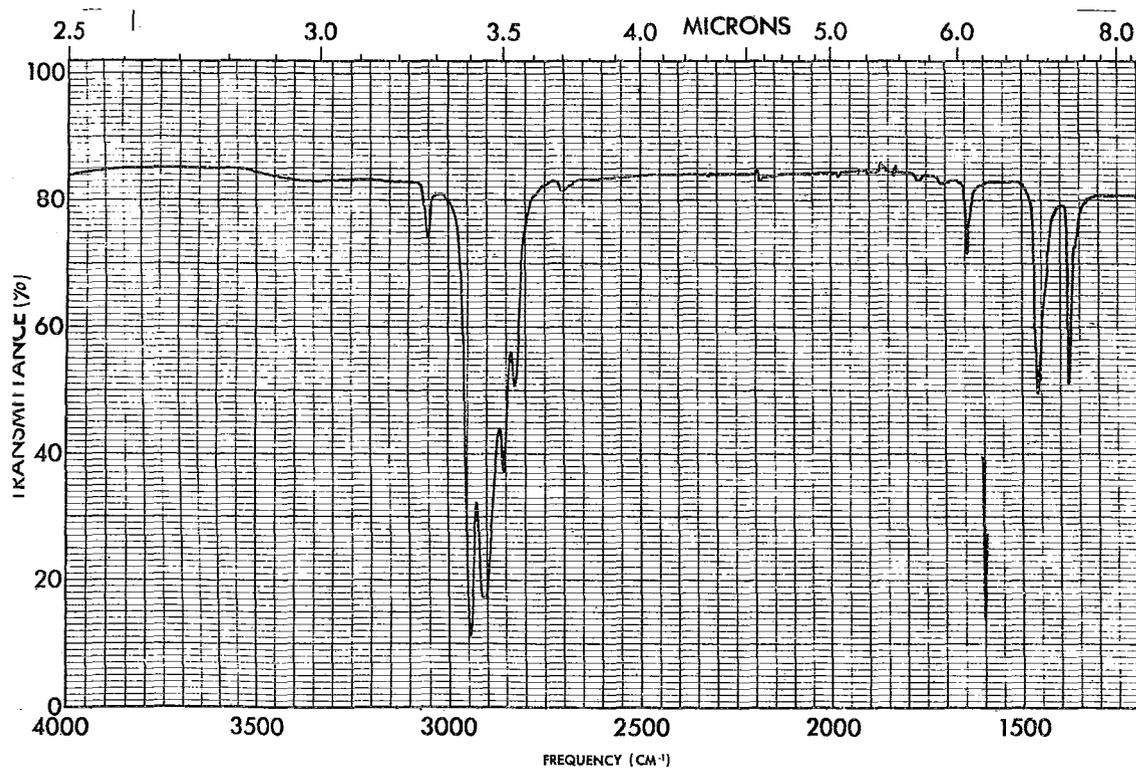
*Hay similitud en la descripción del proceso y los únicos cambios son:*

*a).- Parte de ciclohexanona.*

*b).- Método de purificación.*

*La epsilon-caprolactama pura se extrae, con una solución que se forma de 55% de  $C_6H_6$  y 45% de ciclohexano; eliminada por la mayor parte de las impurezas que se forman en la fase ligera y se agrega a la fase pesada, pequeñas cantidades de  $H_2O_2$ ,  $BaO_2$ ,  $NaHSO_3$ ,  $CaS$ ,  $KMnO_4$ ,  $CaO$  ó usándose un intercambiador de iones y se eliminan las últimas trazas de impurezas de color, seguida de una destilación a vacío para lograr la epsilon-caprolactama pura, grado fibra.*

ESPECTROS N° 4, 5, 6, 7



SAMPLE <i>fraction 4</i>	CURVE NO. <i>11703</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR _____
ORIGIN <i>Hugo Marking</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>N</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE <i>acet</i>		

SAMPLE <i>fraction 4</i>	CURVE NO. <i>11703</i>	SCAN SPEED <i>fast</i>	OPERATOR _____
ORIGIN <i>Hugo Marking</i>	CONC. <i>-</i>	SLIT <i>N</i>	DATE <i>7-2-73</i>
SOLVENT _____	CELL PATH _____	REMARKS _____	
	REFERENCE <i>acet</i>		

PART NO. 337-1204

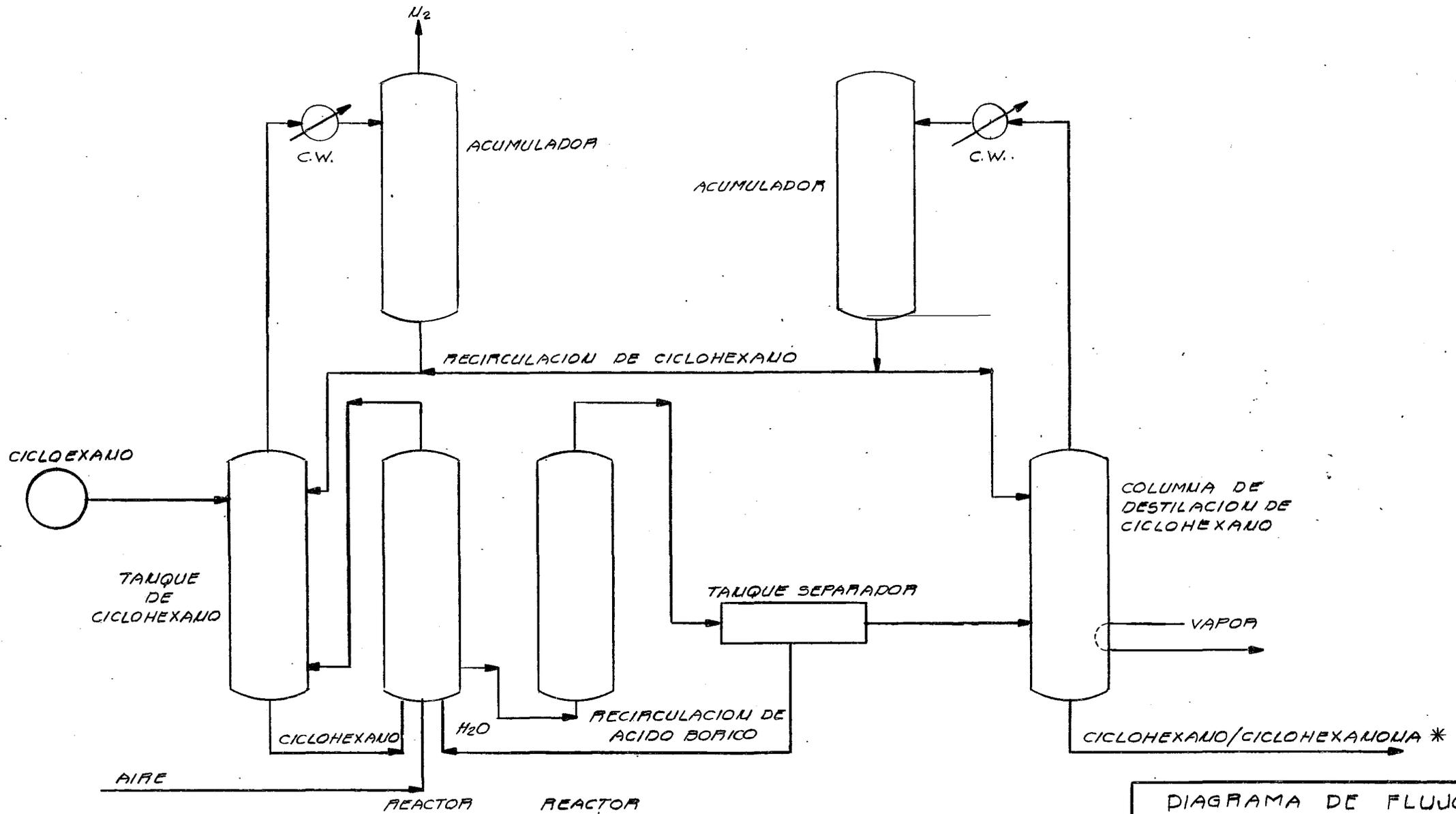
PERKIN-ELMER®

PROCESO: *SCIENTIFIC DESIGN Co.*

*Aplicación:* Un proceso para la producción de epsilon-caprolactama a partir de ciclohexano.

*Existe como única diferencia con respecto al proceso de la Dutch Staatsmijnen N.V. el catalizador usado que se forma de compuestos de boro, y dá mejor rendimiento.<sup>3,4</sup>*

*En el diagrama de flujo, sólo muestra el cambio, entendiéndose que las etapas posteriores, siguen la ruta tradicional de obtención, después de la preparación de la ciclohexanona.*



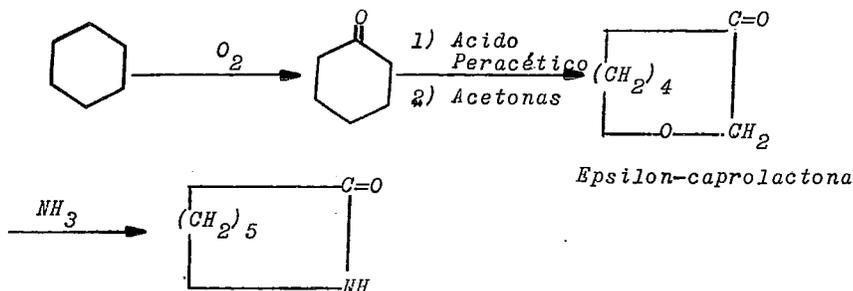
\* ETAPAS POSTERIORES SIMILARES AL PROCESO DUTCH STAATSMIJNEN N. V.

DIAGRAMA DE FLUJO
PROCESO: SCIENTIFIC DESIGN Co.
TESIS PROFESIONAL
SERGIO F. LARIOS Y SANTILLAN

PROCESO: UNION CARBIDE CORPORATION.

Aplicación: Un proceso para la producción de la epsilon-caprolactama a partir de ciclohexano,  $NH_3$  y ácido peracético, sin producción de sulfato de amonio como subproducto.

Reacciones:



Descripción: El ciclohexano se convierte en ciclohexanona por oxidación catalítica, que a su vez se trata con ácido peracético ó acetaldehído monoperacético, tiene como condiciones de operación presión atmosférica y un rango de  $25-50^{\circ}C$ . sobre un catalizador de manganeso y medio de acetona. El producto de la reacción se destila a vacío, para separar la ciclohexanona que no reaccionó y recircularla previa separación de otros subproductos formados y la epsilon-caprolactona se convierte en epsilon-caprolactama, en una reacción con amoniaco, a temperatura de  $350-425^{\circ}C$ . con presión alta, recuperándose el producto deseado por una extracción.

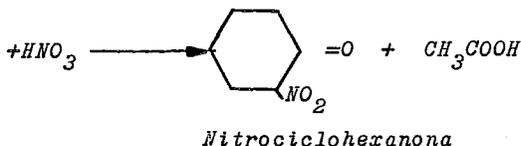
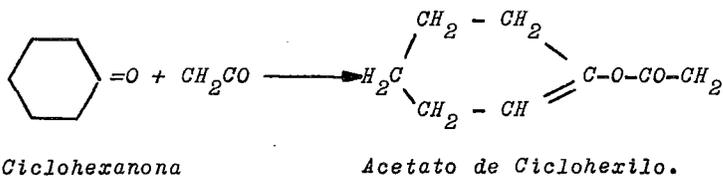
El subproducto es ácido acético, que se reoxida y se recircula al proceso. La literatura no reporta ningún diagrama de flujo para este proceso.<sup>1,3,6</sup>

PROCESO : *TECHNI-CHEM Co.*

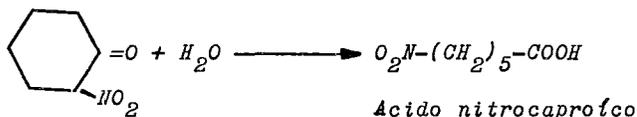
Aplicación: Un proceso para la producción de epsilon-caprolactama a partir de ciclohexanona sin producción de subproducto.

Reacciones:

1.- Nitración de ciclohexanona vía acetato de ciclohexilo.



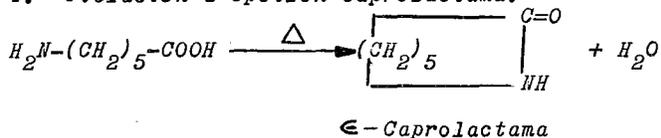
2.- Hidrólisis para formar el ácido nitrocaproico.



3.- Hidrogenación a Acido aminocaproico.



4.- Ciclación a epsilon-caprolactama.



*Descripción: La nitración es la etapa principal en este proceso y con mayor razón su éxito.<sup>3,5</sup>*

*La selectividad para la mononitración se logra por procedimiento vía acetato de ciclohexilo, en un medio anhidro acético, sin necesidad de alta concentración y grandes cantidades de ácido nítrico en los reactores. La ruptura del anillo es por una hidrólisis en base acuosa ó en presencia de ácido amino caproico.*

*La solución acuosa resultante se hidrogena a presión y temperatura moderada. La vida del catalizador es satisfactoria y el consumo del mismo resulta principalmente, por pérdidas mecánicas.*

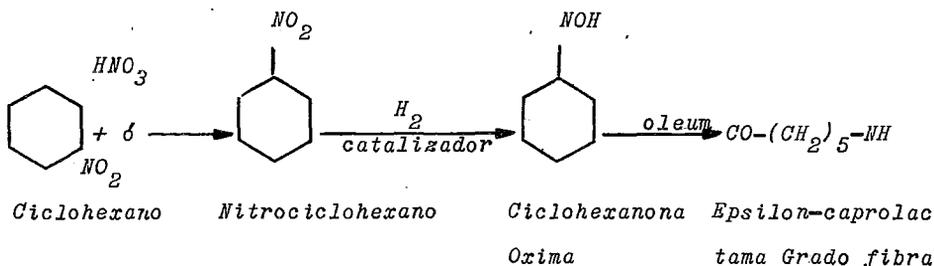
*El ácido aminocaproico se aromatiza a caprolactama térmicamente a una solución acuosa teniendo valores muy altos de presión y temperatura en esta etapa; pero el tiempo de reacción es pequeño y el costo del equipo no es excesivo. El aminoácido no convertido se separa rápidamente por recirculación en solución acuosa, dando rendimiento alto de producción de epsilon-caprolactama cruda, que se extrae con un solvente adecuado, el cual se recupera y recircula a la sección de purificación. El subproducto formado es ácido acético, que se vuelve al proceso.*

*Como es un proceso reciente, sólo cuenta con plantas piloto, no teniendo un diagrama de flujo; pero sí un diagrama de bloques, como se muestra.*

PROCESO E.I. DU PONT DE NEUMORS & Co.

Aplicación: Un proceso para la producción de epsilon-caprolactama a partir de ciclohexano, ácido nítrico y ácido sulfúrico

Reacciones:



Descripción: El ciclohexano es nitrado en fase líquida ó fase vapor con ácido nítrico o con  $\text{NO}_2$  en condiciones de operación en el reactor de  $300^\circ\text{C}$ ., 3-5 atmósferas y tiempo de reacción de 3 minutos, se tiene ciclohexanol, ácido adípico, ácidos pesados, ésteres y nitroalcanos con número de carbono de 3 a 5 como subproductos.<sup>13,7</sup>

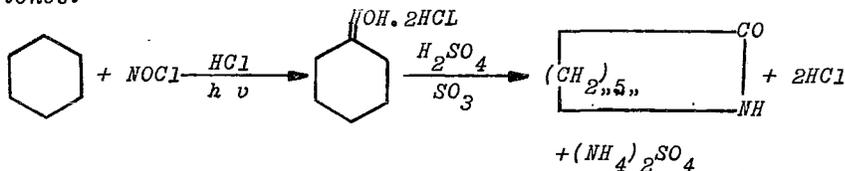
El nitrociclohexano se separa por un lavado caústico y destilación. Se transforma a ciclohexanona oxima por hidrogenación catalítica a  $150-170^\circ\text{C}$ . y 120-200 atmósferas, se usa catalizador de plata, zinc, cromo ú óxidos de calcio en concentración de 1% del hidrocarburo, se logra un rendimiento del 80-90%. La ciclohexanona oxima, se recupera por extracción, con un solvente adecuado, seguida de transposición de Beckmann; y produce epsilon-caprolactama en grado fibra.

Los subproductos de este proceso son: ácido adípico y ciclohexilamina. De este proceso la literatura no reporta ningún diagrama de flujo.

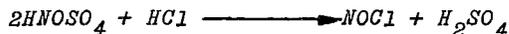
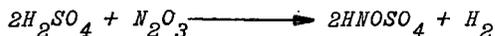
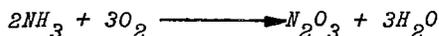
PROCESO: TOYO RAYON Co LTD.

Aplicación: Un proceso fotoquímico para la producción de epsilon-caprolactama grado fibra a partir de: ciclohexano, amoniaco, oleum y cloruro de nitrógeno.

Reacciones:



OBTENCION DE CLORURO DE NITROSILO.



Descripción: El amoniaco se oxida catalíticamente con aire, se forman óxidos de nitrógeno que se enfrían y reaccionan con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y producen el ácido nitrosil-sulfúrico que con burbujeo de  $\text{HCl}$  gaseoso - se tiene cloruro de nitrosilo y ácido sulfúrico, que es recirculado a la unidad productora de ácido nitrosil-sulfúrico.<sup>6,9</sup>

La mezcla de gases producida, se alimenta dentro de ciclohexano líquido, en un reactor fotoquímico.

La fotonitración de ciclohexano a ciclohexanona oxima doblemente hidroclorada, se lleva a cabo en el reactor en presencia de luz emitida por lámparas de vapor de mercurio de 2 Kw-Hr. durante - 3 Hrs., a una temperatura de 5-30°C., con un rendimiento de 80%.

El cloruro de nitrosilo sin reaccionar se recupera y vuel

ve a la reacción fotoquímica.

La ciclohexanona oxima se separa por decantación del ciclohexano, como un aceite pesado, seguida de la transposición de Beckmann. El ciclohexano sin reaccionar, se manda a la unidad recuperadora, para que se purifique y se manda a la reacción fotoquímica.

La ciclohexanona oxima, doblemente hidroclicada, se trata con oleum y se logra una solución de epsilon-caprolactama en ácido sulfúrico y cloruro de hidrógeno gaseoso que se produce en este paso absorbiéndose al pasar por una solución diluida de ácido hidroclicado, que al concentrarse se manda al paso de generación de cloruro de hidrógeno y entra en la reacción para producir cloruro de nitrógeno y el ácido hidroclicado diluido se recircula para recuperar el cloruro de hidrógeno.

La solución de epsilon-caprolactama cruda en  $H_2SO_4$  se neutraliza con amoníaco y se forman dos capas: la capa superior que tiene el producto crudo y la inferior una solución de sulfato de amonio; después de separar las dos capas por decantación, la caprolactama se purifica con tratamientos químicos: destilación y deshidratación y se obtiene el grado fibra que se desea.

La solución de sulfato de amonio, se cristaliza, centrifuga, seca y se logran cristales de sulfato de amonio grado fertilizante.

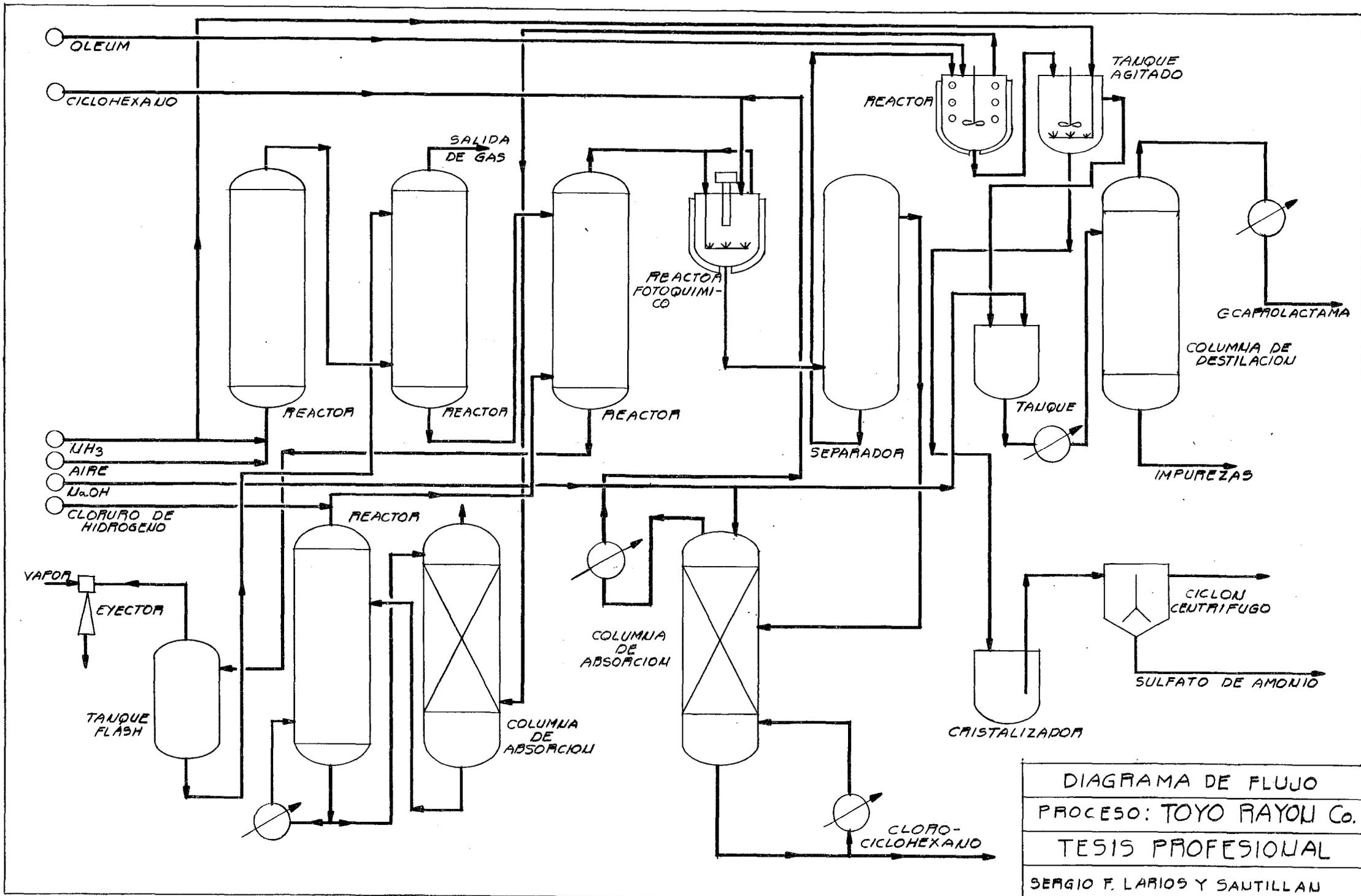


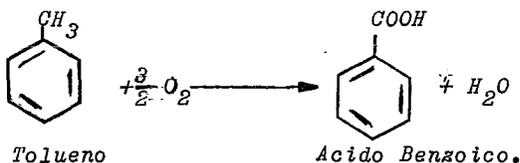
DIAGRAMA DE FLUJO
PROCESO: TOYO RAYON Co.
TESIS PROFESIONAL
SERGIO F. LARIOS Y SAUTILLAN

PROCESO: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE.

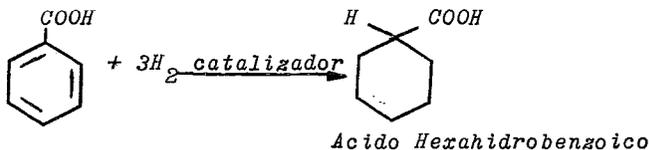
Aplicación: Un proceso para la producción de epsilon-caprolacta ma a partir de tolueno hidrógeno, oleum y amoniaco, se obtiene co mo subproductos cristales de sulfato de amonio grado fertilizante

Reacciones:

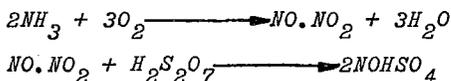
1.- OXIDACION DEL TOLUENO.



2.- HIDROGENACION DEL ACIDO BENZOICO.



3.- PRODUCCION DE ACIDO NITROSIL SULFURICO.



4.- NITRACION DEL ACIDO HEXAHIDROBENZOICO.



Descripción: El tolueno se transforma a ácido benzoico por oxidación catalítica con aire en un reactor, sobre un lecho de sales de cobalto a 160-170°C. y 8.10 atmósferas con un rendimiento teóri

co de la reacción de 92%, Obteniendo la siguiente composición a la salida del reactor. 4

COMPUESTO	PORCENTAJE.
Acido acético	0.12
Benzaldehido	1.40
Acetofenona	0.03
Formato de Bencilo	0.10
Acetato de Bencilo	0.04
Alcohol Bencílico	0.18
Difenil Metano	0.08
Acido Ftálico	0.10
Difenil Etano	0.16
Benzoato de Bencilo	0.16
Acido Benzoico	32.0
Tolueno	65.69

Mientras que la composición de los gases que salen del reactor es:

Gas	Porcentaje
CO <sub>2</sub>	1%
CO	0.2-0.4%
O <sub>2</sub>	4%
N <sub>2</sub>	94.6%

El tolueno se recupera y se condensa, y por decantación el H<sub>2</sub>O formada en la reacción se separa, una vez puro el tolueno se regresa al reactor. Antes de tirar los gases a la atmósfera se limpian de las trazas de hidrocarburos, por medio de un absorbedor compuesto de carbono activado.

El producto de la reacción se fracciona en dos columnas: el tolueno que no reaccionó y los subproductos, en la parte superior de la 2a. columna; recuperándose el ácido benzoico en la parte inferior y se logra una composición de: ácido benzoico 99-85%, ácido ftálico 0.10% y difeniletano 0.05%

El ácido benzoico se convierte a ácido hexahidrobencico por hidrogenación catalítica, en una serie de reactores con agitación, sobre un catalizador compuesto de 5% de paladio en carbón a 170°C. y 10-17 atmósferas, y se usan como agentes reductores gases de síntesis de hidrógeno ó amoníaco. El catalizador se recupera por centrifugación y se alimenta a la unidad de destilación flash para la recuperación de residuos de catalizador.

La composición del efluente que sale de los reactores de hidrógeno es :

COMPUESTO	PORCENTAJE DE MASA.
Acido hexahidrobencico	99.6
Acido hexahidrobencílico	0.1
Acido benzoico	0.1
Otros subproductos	0.2

El rendimiento de masa de hidrogenación es cuantitativa, el consumo por kilogramos de ácido hexahidrobencico es de: ácido benzoico 0.97 Kg., catalizador 0.0005 Kg. e hidrógeno 0.7 Nm<sup>3</sup>.

El ácido nitrosulfúrico se produce al quemar a 600°C. aire y amoníaco al 12% sobre un catalizador de platino; los gases que se producen son secados y enfriados a 0°C. a través de una serie de cambiadores de calor u absorbidos a oleum a 50°C. y se tiene una

solución de ácido nitrosulfúrico con la siguiente composición:  $\text{NOHSO}_4$ -75%,  $\text{SO}_3$ -2-3%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -22%. Esta solución se alimenta directamente a la sección de nitración de ácido hexahidrobenczoico, necesitándose 0.115 Kg. de  $\text{NH}_3$  y 0.775 Kg. de oleum (37%  $\text{SO}_2$ ) por Kg. de éste ácido.

El ácido hexahidrobenczoico, se mezcla con oleum a  $80^\circ\text{C}$ . y alimenta a un reactor de etapas múltiples. El ácido nitrosulfúrico se introduce a cada etapa, efectuándose la reacción de lactamización con liberación de  $\text{CO}_2$ .

La temperatura de reacción se controla por evaporación de ciclohexano, el cual se añade a la masa de reacción con éste propósito. El fuido del reactor se hidroliza y se manda a la unidad de extracción, donde el ácido hexahidrobenczoico se extrae con ciclohexano, que al separarse se recircula al proceso.

La solución de epsilon-caprolactama que contiene menos de 0.1% de ácido hexahidrobenczoico, se neutraliza con  $\text{NH}_3$  y se forman dos capas, que al separarse se envían a la etapa de purificación, tanto la epsilon-caprolactama como el sulfato de amonio.

La razón molar de los reactivos que se alimentan al proceso son:

$$\begin{array}{r} \text{Acido hexahidrobenczoico} \\ \hline = 2.0 \\ \text{Acido nitrosulfúrico} \\ \hline \text{SO}_3 \\ \hline = 0.8 \\ \text{Acido nitrosulfúrico} \\ \hline \text{NOHSO}_4 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \hline = 3.0 \\ \text{Acido nitrosulfúrico} \end{array}$$

El consumo por Kg. de epsilon-caprolactama es:

Acido hexahidrobenczoico  $\equiv$  1.17 Kg.

75% de  $\text{NOHSO}_4$  = 1.67 Kg.

Oleum (37%  $\text{SO}_2$ ) = 1.50 Kg.

$\text{NH}_3$  ( para neutralizar ) = 1.05 Kg.

Obteniendo 4 Kg. de cristales de Sulfato de Amonio por Kg. de  $\epsilon$ -Caprolactama.

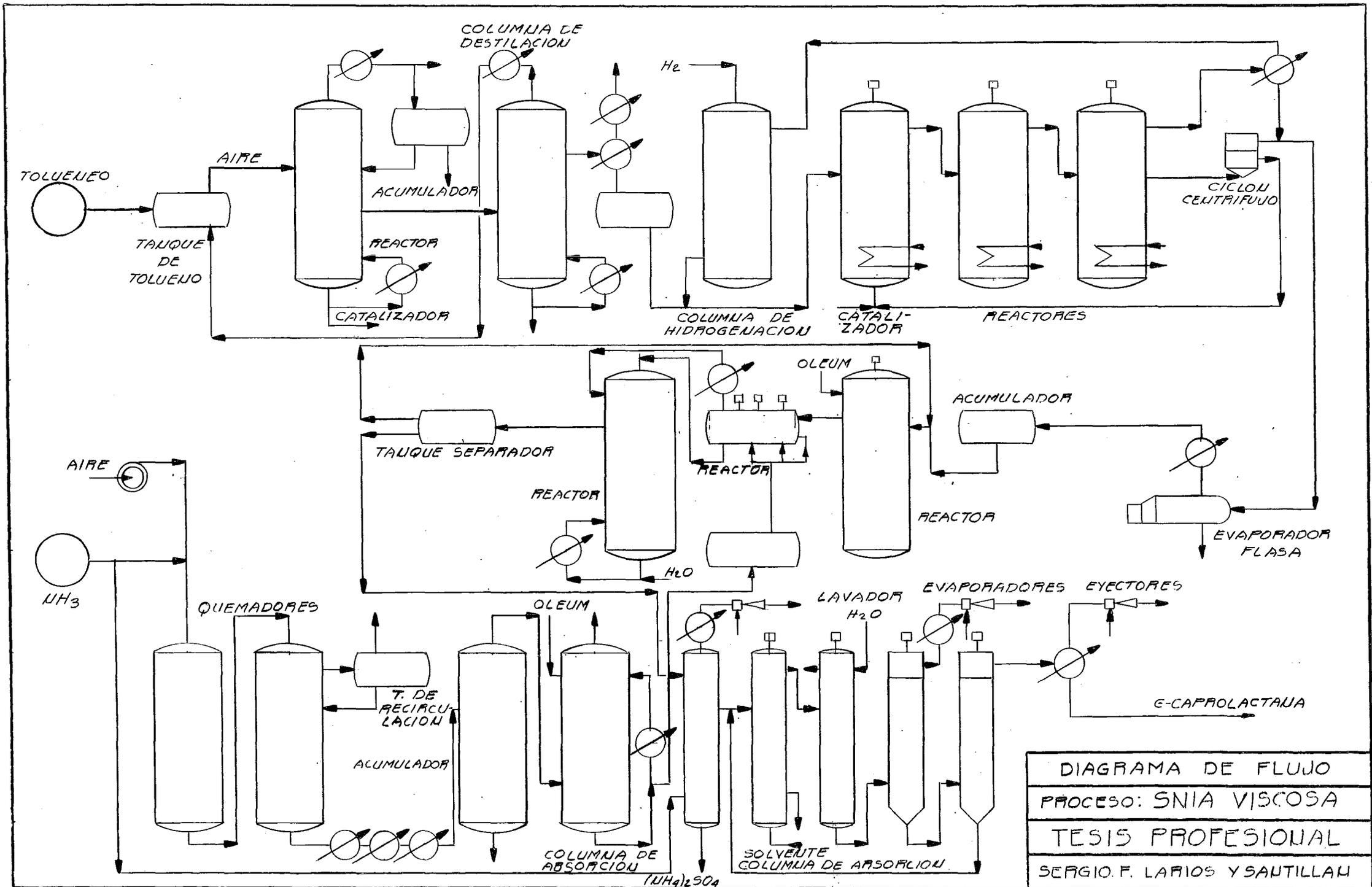


DIAGRAMA DE FLUJO  
 PROCESO: SNIA VISCOSA  
 TESIS PROFESIONAL  
 SERGIO F. LARIOS Y SAUTILLAN

CAPITULO III.

REFERENCIAS:

- 1).- A.F. Banciu. *Caprolactam Manufacture, Chemical and Process Engineering* sep 1966.
- 2).- Anón.; 1969 *Petrochemical Handbook Issue. - Hydrocarbón Processing* 43, 11, 1962.
- 3).- M. Taverna and M. Chiti. *Petrochemical Development. Hydrocarbón Processing* nov. 1970.
- 4).- Mario Taverna; *Proceeding of VII world Petroleum congress. México city abril 1967.*
- 5).- Anón.; 1971 *Petrochemical Handbook Issue. Hydrocarbón Processing* 50, 11, 1971.
- 6).- U.S. Commissioner of Patents  
*Washington, D.C. U.S.A.*  
*Unión Carbide Corp. U.S. Patent 3,064,008 y - 3,000,880.*
- 7).- U.S. Commissioner of Patents  
*Washington, D.C. USA.*  
*E.I. Du Pont de Neumours & Co. U.S. Patent - 2,634,269 y 2,883,432.*
- 8).- P. Hulme and P.E. Turner. *Chemical and Process Engineering* nov. 1967.
- 9).- Anón.; 1967 *Petrochemical Handbook Issue. Hydrocarbón Processing* 48, 11, 1969.

## CAPITULO IV.

### FACTORES LIMITANTES.

*En este capítulo se desarrollan los factores limitantes que afectan a cada uno de los procesos existentes; algunos son generales y otros particulares, según la ruta seguida por el proceso.*

*Estos factores limitantes son los que general las Innovaciones Tecnológicas.*

*Entre los primeros se encuentran: la composición del catalizador, tamaño de partícula, tiempo de contacto, control de temperatura y presión, razón molar, oxima catalizador, velocidad de reacción en la transposición de Beckmann, corrosión y formación de subproductos, así tenemos:*

*STAMICARBON N.V. indica en la patente Brit. 719,109 la eliminación de reacciones indeseables y mayor purificación si se forma un vortex de una solución de ciclohexanona oxima, con la adición de  $H_2SO_4$  axial al vortex y se logra epsilon-caprolactama con un número de permanganato de potasio mayor de 500; en comparación a valores menores de 100' cuando la adición es directa.*

*BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK A.G. en la patente Brit. 1,185,612 menciona una transposición catalítica de la ciclohexanona oxima, que contiene 6% en peso de  $H_2O$  en un rango de temperatura de 300-350°C. mostrado en una lista Catalizador-Rendimiento de epsilon-caprolactama así:*

CATALIZADOR	RENDIMIENTO DE LA EPSILON-CAPROLACTAMA.
$TiO_2$ solo	0%
$TiO_2$ con soporte de $SiO_2$	0%
$TiO_2$ con soporte de $Al_2O_3$	7%
$B_2O_3$ solo	25%
$B_2O_3$ con soporte de $Al_2O_3$	74%
$Al_2O_3$ - $B_2O_3$ ó $SiO_2$	89.6%
$SnO_2$ -10% $B_2O_3$	90%
$SnO_2$ -15% $B_2O_3$	96%
$TiO_2$ -15% $B_2O_3$	96%

FARBENFABRIKEN BAYER A.G. reporta diferentes conversiones de la ciclohexanona oxima a caprolactama, con una composición determinada de catalizador, razón oxima-catalizador, presión, temperatura y tiempo de reacción así :

Número de Prueba	Composición del cata lizador	Razón oxima-ca talizador	P mmHg	T °C	t Hr	Conversión caprolac tama.
a	$Al_2O_3$ conteniendo 1% $Na_2O$ , 0.1% $Fe_2O_3$ , 2% $SiO_2$ 0.1% $TiO_2$ , tratado con $NH_4 HF_2$ y agua.	20:1	3	400	5	100%
b	87.5% $SiO_2$ , 12.5% $Al_2O_3$ tratado con $NH_4 HF_2$ y agua.	5:1	4	360	5	96%

c	$Al_2O_3$ , 0.5% $Na_2O$ , 0.3% $Fe_2O_3$ , 1.5% $SiO_2$ 0.2% $TiO_2$ tratado con una solución de HF al 10% .	5:1	3	350	3	93%
d	$AlF_3 \cdot 3H_2O$	20:1	3	370	7	85%
e	$Al_2O_3$ tratado con $NH_4HF_2$ y agua.	5:1	6	420	8	80%
f	$Al_2O_3$ tratado con $H_2SiF_6$ y agua.	18:1	11	350	3	75%
g	$Al_2O_3$ tratado con $H_2SiF_6$ y agua.	16.4:1	3	400	6.5	74%
h	$Al_2O_3$ tratado con $HF_4$ y agua.	16:1	3	400	5	73%
i	$Al_2O_3$ -HF(50%-50%)	9:1	9	350	5	68%

BADISCHE ANILIN & SODA FABRIK A.G. en la patente Holand. - 6,514,085 reporta que el tamaño de partícula en el catalizador influye en la conversión de la transposición de ciclohexanona oxima a caprolactama así : Un tamaño de partícula de 0.2-0.5 mm de un catalizador formado de  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  45%-55% fluidizada con una corriente de operación de 356°C. 280 mm de Hg en un tiempo de reacción de 315 minutos , obteniendo 90% de Epsilon-caprolactama, con un número de permanganato de 7500 seg.

Reporta en la misma compañía la patente Brit. 1,048,074 un tamaño de partícula de 0.3-0.5 mm en una proporción de 60-40%

de  $B_2O_3$ - $Al_2O_3$  con las mismas condiciones de presión y temperatura y un tiempo de reacción de 185 min. y se tiene la epsilon-caprolactama, en un rendimiento de 92.1%

VAINSHTEIN y RUCHINSKY mencionan la purificación de -caprolactama cruda, tratada con una resina intercambiadora de -iones del tipo AV 17/8 se eliminan las impurezas de ácido iónico e impurezas que se oxidan rápidamente, se reduce la conductividad eléctrica, la densidad óptica de la solución y se aumenta la estabilidad del permanganato.

Un catalizador hecho de una mezcla de carbón y  $H_3BO_3$  hace una pasta que se calcina y se reduce de tamaño a 0.1-1 mm, se pasa sobre éste una corriente continua de ciclohexanona oxima en fase gaseosa, con 4% de agua durante 6 Hrs. a  $300^{\circ}C$ . y 40 atmósferas, se obtiene una conversión de 85.6% y un rendimiento de 97.5%; una vez que el catalizador es regenerado resulta una conversión de 85% y un rendimiento de 97.6% con el mismo lapso de tiempo. A la segunda regeneración se tiene conversión de 88% y rendimiento de 97.6%. Cuando se usa un tamaño de partícula 0.2-1 mm, con similares condiciones de operación, resulta una conversión de 19% y un rendimiento de 56%, reporta Farbenfabriken Bayer A.G. en la patente Brit. 1,156,595

Esta misma Cia. en la patente Brit. 1,160,847 indica el uso del mismo catalizador mezclado con una solución de  $H_3PO_4$  al 10% y se reduce a un tamaño de partícula de 0.6-1 mm permaneciendo la presión constante y la temperatura se aumenta a  $330^{\circ}C$ . se

acorta el tiempo de reacción a 2 Hrs. se obtiene 98% de conversión y rendimiento. En esta misma Cia. basada en la reactividad de la oxima, catalizadores con la misma actividad se preparan a partir de  $H_3BO_4$  con carbón activado,  $TiO_2$ ,  $CaHPO_4$ ,  $C_6SO_4$ ,  $\frac{1}{2} H_2O$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  y  $HgSO_4 \cdot 7H_2O$  reporta en la patente Fran. 1,547,240.

E.I.DU PONT de NEUMORS dice: en la patente U.S. 3,153 037 que la ciclohexanona oxima, se inyecta con helio que se utiliza como acarreador, a una solución de  $K_2S_2O_7$  que contiene 10% de  $KHSO_4$ , se pasa agua para regular la temperatura, lográndose los siguientes resultados:

Tiempo de contacto seg.	Temperatura °C	% de rendimiento de caprolactama.
0.09	352-377	46,0
0.18	330-350	64.5
0.21	337-390	71.0
0.25	352-359	72.0
0.37	343-372	46.0
0.37	375	50.0
0.44	350-367	73.0

La reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a epsilon-caprolactama es exotérmica y rápida

Oto Wichterle en 1962 refiere: El efecto de la concentración de  $\text{SO}_3$  en el oleum es determinante, en un rango de 5-10%, porque a valores mayores, influye en la velocidad de la reacción y es difícil de concentrarla. Se reporta un orden de reacción de primera a  $30^\circ\text{C}$ . con un rango de velocidad de reacción de  $1.15-9.21 \cdot 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$  depende del  $\text{SO}_3$  que contiene el oleum, Farbenfabriken Bayer A.G. en la patente Ger. 927,866 cita el uso de HF en esta reacción de transposición, se recupera el HF y se recircula al reactor.

En 1962 señala, que la acidez óptima para la transposición de ciclohexanona oxima a caprolactama, se verifica si se tiene una concentración de 1.5-2% de  $\text{SO}_3$  en el oleum. ( I.B. Kotlyar)

En la patente Suiza 466,422 se menciona la purificación de epsilon-caprolactama cruda, con un número de  $\text{KMnO}_4$  de 50 seg. - y un índice de 0.8 de bases volátiles, mediante una columna de platos tamizadores, con 4 mm de Mesh, se obtiene en la parte superior el producto; con un número de permanganato de 8000 seg. y un índice de bases volátiles de 0.07

Vladimir Kolab y Kamil Petru, reportan en 1964 que la temperatura de reacción se disminuye a  $50^\circ\text{C}$ . si se añade a la mezcla de reacción porciones de ciclohexanona, disuelto en tricloroetano y resulta un abatimiento de la viscosidad e incremento de la transposición a 96.6% de epsilon-caprolactama.

Otro factor limitante es la producción de vapores explo -

sivos y el medio corrosivo, que se forma de la nitración, en fase vapor de ciclohexano, seguida de reducción para obtener ciclohexano oxima, se protegen las paredes del reactor, de acero inoxidable contra la corrosión. con la aplicación de una capa de sales fundidas; Pararonit 12-78-63, Pararonit 9-38-56, y Pararonit 9-1-SKF, también se propone el uso de acero anticorrosivo como LKH18N9T y OKH18N9 con bajo contenido de carbón, se recomienda acero con molibdeno para los equipos utilizados en la separación y oxidación de ciclohexano. Los quemadores de  $NH_3$  tienen un cedal de platino / rodio, las columnas empacadas existentes deben usar un empaque de anillos Rasching, la mayoría del equipo es de acero inoxidable usado en los equipos que no contienen sustancias corrosivas, acero al carbón, las tuberías y las válvulas son de acero inoxidable tubo vidriado ó PVC duro. En la planta de UNIVEX usaron contra la corrosión resina tipo HAVEK.<sup>1</sup>

Entre los factores limitantes particulares se mencionan para el proceso de la Unión Carbide, en la patente Holand.6,462-746 diferentes rendimientos de epsilon-caprolactona a epsilon-caprolactama, con  $NH_3$  en presencia de un solvente orgánico; en condiciones de presión y temperatura de 90-125 atmos. y 330°C representados en la siguiente tabla.

Solvente	Razón en peso peso solvente caprolactona	Razón molar $NH_3$ caprolactona	Tiempo Hr.	Rendimiento a caprolactama
Dioxano	5.45	3.3	1	38.5
Dioxano	5.45	3.3	2	50.

Dioxano	5.45	3.3	3	56
Dioxano	5.45	3.3	7	60
Dioxano	5.45	7.5	7	56.5
Dioxano	2.73	3.3	7	41.5
Dioxano	5.45	2.0	7	50.0
Dioxano	5.45	3.3	7	35.5
Bn <sub>2</sub> O	4.05	3.3	7	41.0
Decalín	4.65	3.3	7	38.0
Xileno	4.55	3.3	7	54.0

En la patente Holand. 6,500,631 reporta diferentes rendimientos de epsilon-caprolactona a epsilon-caprolactama con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 25% y un rango de presión de 150-155 atmos. y extraen do el producto con  $\text{CHCl}_3$ , se muestran en la siguiente tabla.

Razón molar $\text{NH}_3$ :	$\text{H}_2\text{O}$ :	$\text{NH}_3$ :	$\text{T}^\circ\text{C}$	Tiempo Hrs.	Rendimiento de
		-caprolactona			-Caprolactama.
	25	8.8	320	5.5	71
	12.5	4.4	320	5.5	65
	8.3	2.9	320	5.5	61
	25	8.8	320	2.0	45
	25	8.8	320	3	88
	25	8.8	340	3	75
	25	8.8	360	3	84

Los factores fundamentales en el proceso de Toyo Rayon Co. están en la reacción de fotonitración y en la transposición de ciclohexanona oxima, a epsilon-caprolactama; siendo

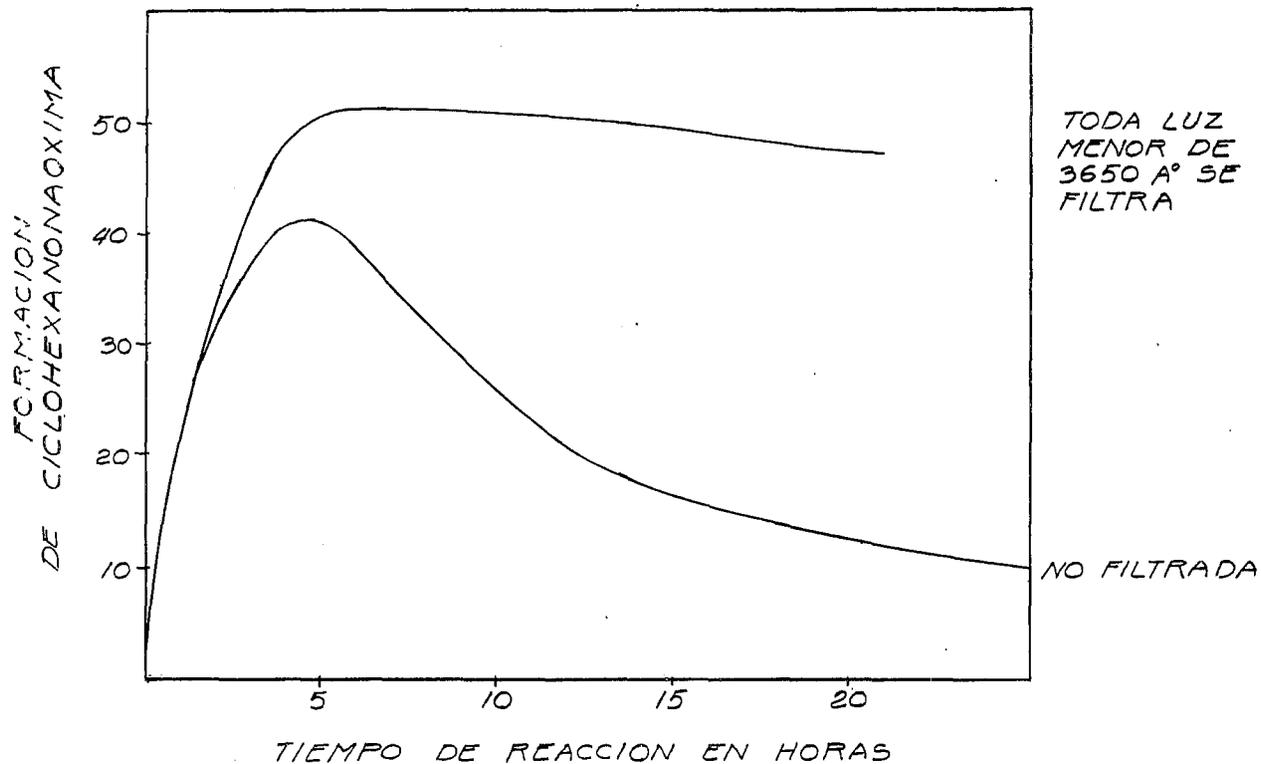


FIG. 4-1. EFECTO DE LA LUZ CON LONGITUD DE ONDA MENOR DE 3650 A°

esta reacción como se vió antes muy violenta, teniendo que mantener condiciones de reacciones estrictas, en la razón molar de oleum como catalizador de la oxima, temperatura de la reacción, agitación y enfriamiento, con el objeto de hacer mínimas las reacciones laterales; a pesar de todo, la temperatura se puede controlar más fácilmente que en los demás procesos, ya que en éste, la transposición de la oxima, tiene un calor de reacción de 25.5 Kcal/mol comparado con 44.7 Kcal/mol. de la transposición tradicional.<sup>2</sup>

Cuando la ciclohexanona pura, se transforma, la velocidad de reacción se convierte considerablemente lenta en presencia de agua.

El establecimiento de condiciones de operación óptimas para la reacción fotoquímica; presenta grandes dificultades, una de ellas, es determinar la longitud de onda, de la luz emitida por las lámparas de vapor de mercurio, por la cual el ciclohexano es fotonitrado, con velocidad de reacción máxima y producción de subproductos, mínima.

Se ha encontrado que la longitud de onda óptima, es para valores menores a 3650 Å como se muestra en la fig. 4.1 pero; también se provoca la formación de productos alquitranados, promoviendo la formación de subproductos.

No obstante selección y control de condiciones de operación apropiadas para la reacción de fotonitración, pequeñas cantidades de sustancias alquitranadas se van acumulando en la superficie de las lámparas de vapor de mercurio, ocasionando con el

tiempo, reducción de la luz emitida, a la zona de reacción con una disminución de rendimiento de ciclohexanona oxima. Estos depósitos de alquitrán, se eliminan fácilmente, ya sea en operación continua ó intermitente, por el uso de una pequeña capa de  $H_2SO_4$  concentrado sobre la superficie de la lámpara.

En esta reacción el nitrociclohexano, es la primera materia formada, sirviendo como intermediario, se transforma a la oxima mono ó dihidroclorhidrinada y ciclohexanobinitroso, son muy inestables en presencia de cloruro de nitrosilo y luz. Se descompone para formar sustancias alquitranadas; se reducen estas reacciones al mínimo por las grandes cantidades existentes de cloruro de hidrógeno y gas nitrante, y se hace un estímulo para la formación de la oxima, doblemente hidroclorizada.

Los factores que más afectan a la reacción de fotonitración son :

- a).- Temperatura de reacción.
- b).- Distancia entre lámparas.
- c).- Volumen del reactor.

a).- La temperatura de reacción al aumentar, estimula la formación de subproductos y consecuentemente, una disminución del rendimiento de producción de ciclohexanona oxima, como se muestra en la fig. 4.2

b).- La distancia existente entre las lámparas, es crítica como se muestra en la figura 4.3 al aumentar la zona de reacción - aumenta el rendimiento de la ciclohexanona oxima a un máximo y después sufre un abatimiento de la misma.

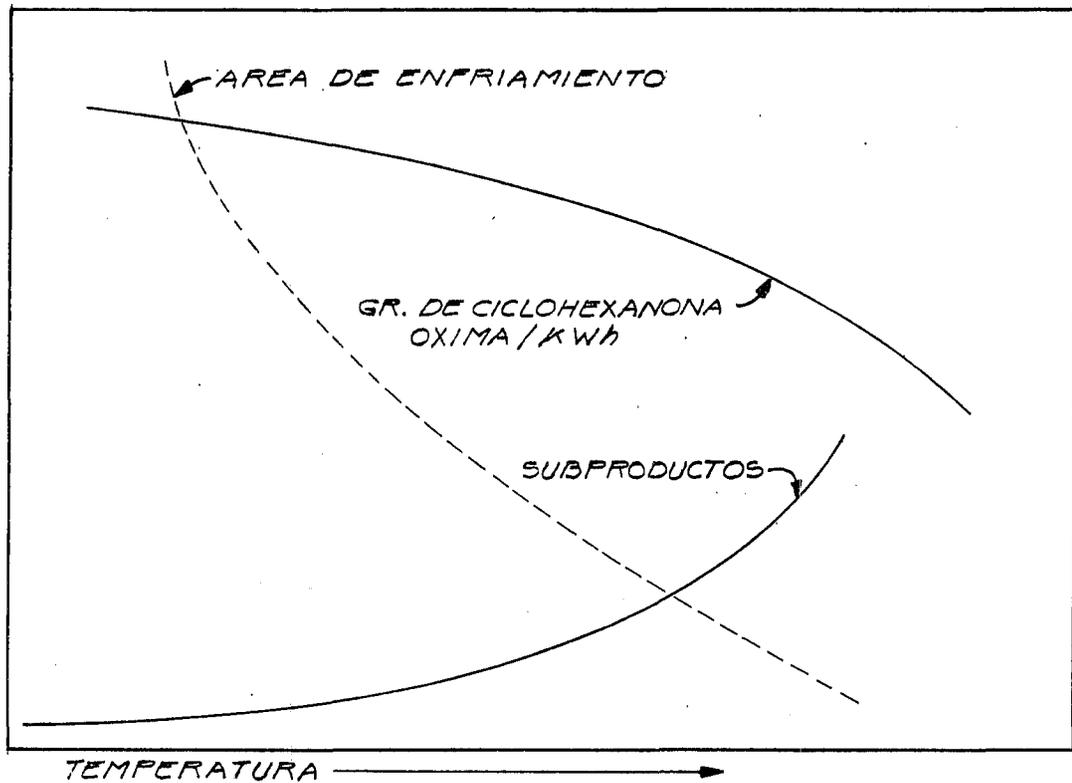
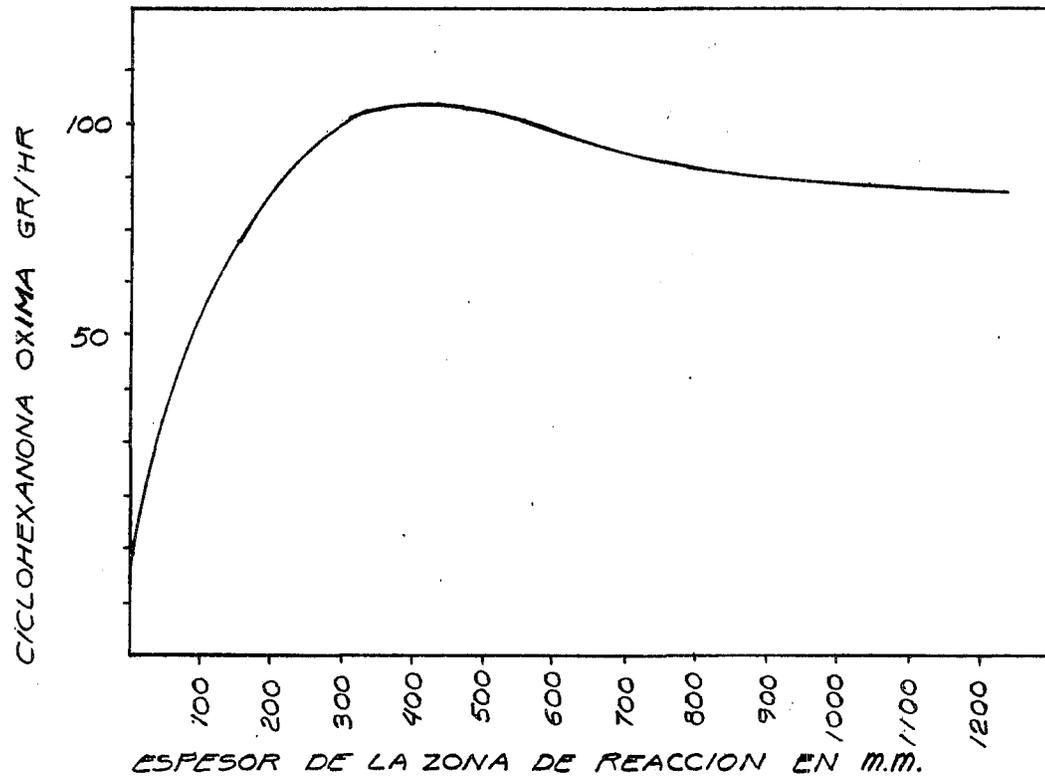


FIG. 4-2 TEMPERATURA OPTIMA DE REACCION.



ESPESOR DE LA ZONA DE REACCION EN M.M.

FIG 4-3 EFECTO DEL ESPESOR DE LA ZONA DE REACCION EN LA FORMACION DE CICLOHEXANONA OXIMA.

c).- El volumen del reactor, debe ser lo más largo posible con la dispersión de la ciclohexanona oxima, formada debido a la absorción indeseable de luz emitida, se tiene un balance entre la distancia de las lámparas y el volumen del reactor.

Debido a un cuidadoso análisis de estos factores, el rendimiento de la oxima en este proceso se ha mejorado, hasta obtener una razón de 320 gr/KWH.

Las lámparas tienen un sistema de enfriamiento y se ha encontrado que la adición de talio ó haluros de talio, en la descarga del tubo prolonga el período, durante el cuál, la reacción se lleva a cabo, se tiene un incremento en el rendimiento de la producción de ciclohexanona oxima, por unidad de energía, se tiene a su vez un aumento en la pureza de la oxima producida y por lo tanto en la calidad de la epsilon-caprolactama.

El reactor fotoquímico, es un recipiente cilíndrico, horizontal, con una tapa superior lisa, en la cual las lámparas de vapor de mercurio están insertadas como se muestra en la fig. 4-4

El material de fabricación del reactor, es de titanio en la parte interior y de acero inoxidable en la parte exterior; presenta dos superficies de enfriamiento, una interna para disipar el calor, producido por las lámparas y otra externa debido al calor producido por las lámparas y otra externa debido al calor de reacción generado; las lámparas son de fácil sustitución y ensamblado - el número proxímado de lámparas por reactor, es de 3000 con un consumo de energía por tonelada, de oxima producida de 3400 KWH., se usan lámparas de 20Kw-Hr. con un voltaje normal y tiene una vida -

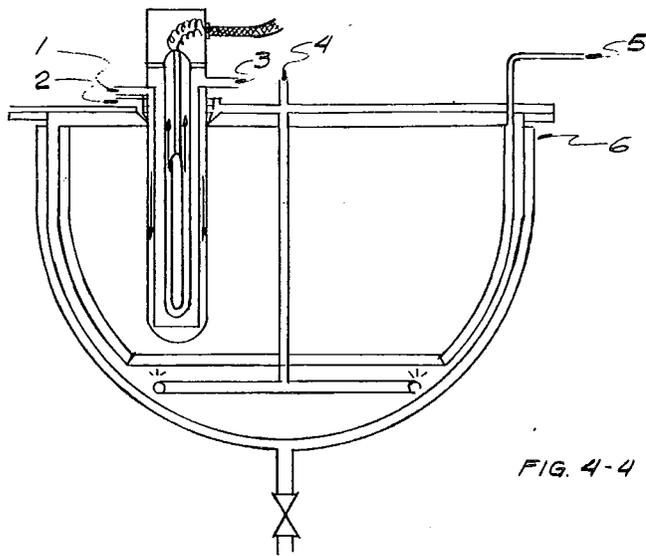


FIG. 4-4

- 1.- ENTRADA AGUA ENFRIAMIENTO.
- 2.- ACIDO PARA LAVADO DE LAMPARAS.
- 3.- SALIDA DE AGUA ENFRIAMIENTO.
- 4.- GAS PARA LA NITRACION.
- 5.- ENFRIADOR INTERNO.
- 6.- ENFRIADOR EXTERNO.

DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL  
REACTOR FOTOQUIMICO Y EN-  
SAMBLADO DE LAMPARAS.

TESIS PROFESIONAL

SERGIO F. LARIOS Y SANTILLAN

promedio de 7000-8000 Hrs. y causa pérdidas de tiempo mínima para el reactor cuando se reemplazan; cada reactor tiene una capacidad de 11 ton/día.

Esta Cia. cita la purificación debida a las impurezas, por compuestos de nitrógeno, de epsilon-caprolactama cruda 50-80% mediante un álcali como: NaOH, KOH, CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en concentraciones de 0.1-5% y 50 atmósferas, en presencia de un catalizador níquel-Raney ó 5% - paladio en carbón, seguida de un tratamiento en un intercambiador de iones, y se eliminan todas las impurezas, se recupera la caprolactama por destilación con rendimiento de 95-99%.

La Cia. Snia Viscosa, tiene como factores limitantes la formación de subproductos, y provocan estas etapas de recuperación de los productos obtenidos.<sup>3</sup>

Así la transformación de tolueno a ácido benzoico, es una reacción de 1er. orden representada por :

$$\frac{-d(T)}{dt} = K(T)$$

Se tiene un rango de condiciones para la velocidad de formación de ácido benzoico y los subproductos de esta reacción sea constante (orden de reacción cero) a 130-156<sup>0</sup>C. y 140-230 psig y 100-300 ppm de cobalto. La competencia en la formación de ácido benzoico y subproductos, es la comparación de sus energías de activación que se muestran enseguida.

P(psig)		140		230	
Co(ppm)	100	300	100		300
Energía de	AB 32.5	32,5	32.5		32.5

Activación

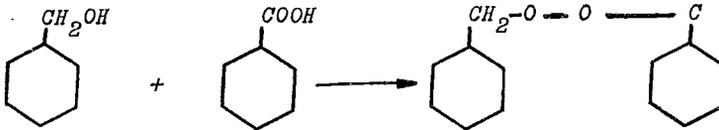
Lcal/ gr. mol      SP      32.5      33.8      37.5      39.1

AB= Acido Benzoico

SP= Subproductos.

Otros factores limitantes de este proceso, es la presencia del grupo carboxílico, el cual no permite el uso de un catalizador común, para la hidrogenación, como níquel platino utilizando catalizadores formados por rodio, rutenio, ó paladio prefiriendo éste último por ser más barato y menos soluble usado - en un 5% paladio en carbón.

Durante la hidrogenación, se producen las siguientes sub-reacciones, que se reducen en condiciones de operación óptimas



Así la cinética de la reacción se presenta por :

$$\frac{-d(AB)}{dt} = K_c Z_0 e^{-kt} \frac{k_i(AB)}{1+k_i(AB)} \frac{1}{1+k_{co} p_{co}}$$

donde:

(AB)= Concentración de ácido benzoico.

K= Constante de velocidad de hidrogenación.

k= Constante de velocidad de dealquilación del catalizador.

c=Constante del catalizador.

Zo= Actividad relativa inicial del catalizador.

k1= Constante de equilibrio para la absorción de ácido benzoico.

kco= Constante de equilibrio para la absorción de CO.

pc= Presión parcial de monóxido de carbono.

La influencia de la presión parcial del hidrógeno es muy complicada y se prefiere tabular los valores de K y k (siendo la única constante, que depende de la presión parcial del hidrógeno) contra la presión parcial de hidrógeno, en vez de la ecuación cinética que se presenta.

El término  $Z_0 e^{-kt}$  representa la desactivación del catalizador contra el tiempo.

La energía de activación aparente de K y k son:

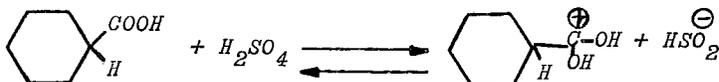
Constante	Energía de activación	Kcal/ gr. mol
	10.5 atmósferas	150 atmósferas
K	13.0	8.5
k	12.4	15.5

Concluyendo que a alta presión, favorece la destilación del catalizador, desapareciendo esto abajo de 10.5 atmósferas.

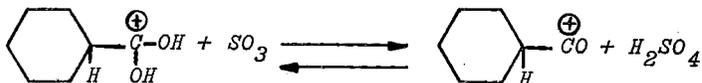
La etapa más importante de este proceso, es la nitración del ácido hexahidrobenczoico con formación simultánea de caprolactama, por ende la necesidad de reducir al máximo, la formación de subproductos que se ha alcanzado, por la investigación del mecanismo de reacción, la que todavía es objeto de controversia pero; a pesar de todo, no se han eliminado por completo los subproductos, se obtiene un rendimiento de 95% de ácido hexahidrobenczoico a epsilon-caprolactama.

Mecanismos de nitración de ácido hexahidrobenczoico a epsilon-caprolactama.

1.- Protonación.



2.- Activación.



ión carbonio

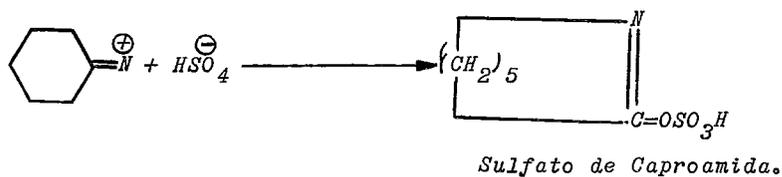
3.- Nitración.



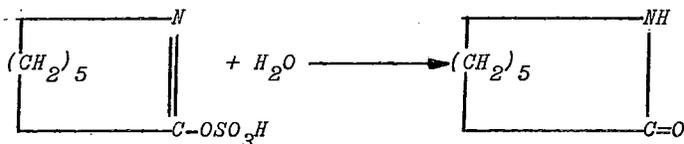
4.- Descarboxilación.



5.- Transposición.



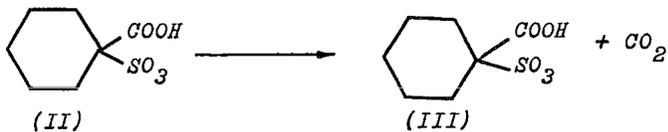
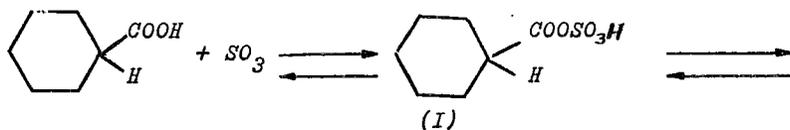
6.- Hidrólisis.



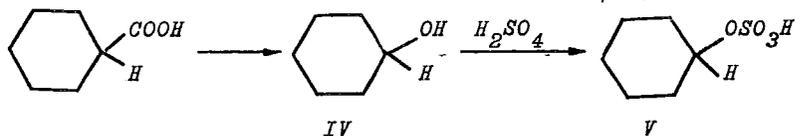
El rendimiento se optimiza, manteniendo a lo largo de la reacción, una razón apropiada, ácido/base la cual favorece la reacción principal y minimiza las sub-reacciones que se producen durante la nitración de ácido hexahidrobenczoico a epsilon caprolactama.

Estas sub-reacciones son:

- 1.- Sulfonación del ácido hexahidrobenczoico.

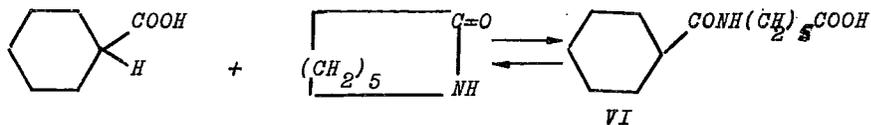


2.- Degradación de ácido hexahidrobenczoico con liberación de CO y SO<sub>2</sub>



Los productos I y V se descomponen facilmente con liberación de SO<sub>2</sub>

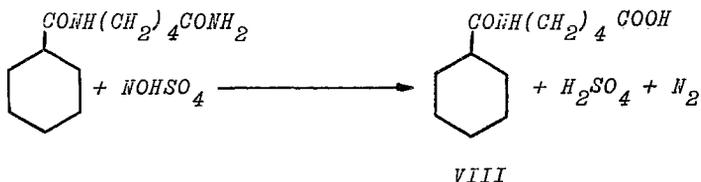
3.- Alquilación de epsilon-caprolactama.



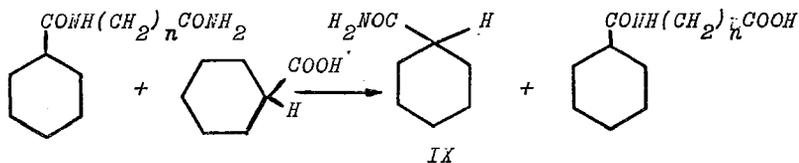
4.- Amidación de ácidos carboxílicos lineales.



5.- Degradación de Amidas\*



6.- Transamidación del Ácido Hexahidrobenczoico.



Con baja razón de ácido/base, el ácido hexahidrobenczoico, reacciona con  $\text{SO}_3$  forma sulfato de hexahidrobenczoil (I) el cual se transforma fácilmente en ácido 1,1 ciclohexano-carboxil sulfónico (II), proca también por descarboxilación, la producción de ácido ciclohexano sulfónico (III).

Por otro lado a alta razón ácido/base, conduce a la liberación de CO y forma ciclohexanol(IV) y sus ésteres sulfónicos.

El ácido benzoico, también reacciona con epsilon-caprolactama ácido epsilon-aminocaproítrico n-hexahidrobenczoil (VI).

que al reaccionar con  $\text{NOHSO}_4$  forma la amida del ácido, con un átomo de carbono menos (VII) que a su vez, puede reaccionar, con una segunda molécula de  $\text{NOHSO}_4$  y da el ácido carboxílico correspondiente (VIII) y libera al nitrógeno.

Por último la transamidación, puede ocurrir entre el ácido hexahidrobenczoico y forma hexahidrobenczoamida (IX).

Como se puede ver, en todas las reacciones del proceso, hay desprendimiento de productos gaseosos como:  $\text{CO}_2$  en la reacción principal;  $\text{CO}$  y  $\text{SO}_2$  en la degradación del ácido hexahidrobenczoico nitrógeno en el conjunto de reacciones, para obtener la epsilon-ca prolactama. Se usa para la optimización del proceso, un análisis de los productos gaseosos que se producen, se llevan a cabo en un proceso continuo, para control de las reacciones de una planta comercial.

CAPITULO IV

REFERENCIAS.

- 1) UNIVEX S. A.
- 2) P. Hulme and P.E. Turner ; *Chemical and Process Engineering*. Nov. 1967.
- 3) Mario Taverna ; *Proceeding of VII world petroleum congress. Mexico City abril 1967*

Todas las patentes sacadas del:

Anón.; *Subject Index Chemical Abstracts. de 1920 a 1972.*

CAPITULO V/

INNOVACIONES TECNOLOGICAS.

En este capítulo se analizan las innovaciones tecnológicas que han sufrido los procesos comerciales usados en la manufactura de epsilon-caprolactama.

Estas innovaciones tecnológicas, se refieren a los catalizadores empleados, tiempo de reacción, condiciones de operación, etc. son generados para eliminar las limitaciones de cada proceso de manufactura.

Este capítulo se divide en: procesos comerciales existentes, para poder apreciar los cambios que han sufrido a través del tiempo.

PROCESOS ALLIED CHEMICAL & CORP.

En 1944 la Ollien Property Custodian, en la patente U.S. 2,351,939 reporta la hidrogenación catalítica de vapor saturado de ácidos dicarboxílicos con no menos de 4 átomos de carbono en la molécula, con  $NH_3$  e hidrógeno a 100-350°C. sobre un catalizador de níquel ó cobre y ácido fosfórico ó ácido bórico.<sup>1</sup>

En 1953 Badische Anilin & Soda Fabrik A.G. en la patente Ger. 858,397 indica agentes para la transposición de Beckmann, como  $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $ClSO_3N$ ,  $COCl_2$ ,  $AcCl$ , se obtiene un 90% de conversión de la oxima a la epsilon-caprolactama.<sup>1</sup>

Allied Chemical & Dye Corp. en la patente U.S. 2,813,858 señala que la caprolactama, se purifica parcialmente mediante una solidificación que contiene un purificador como  $H_2O$ ,  $NH_4OH$ ,  $CCl_4$  -

$C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ,  $Me_2CO$ ,  $EtOH$ , son reportados como otros purificadores

El purificador debe tener alta presión de vapor, para que se evapore fácilmente y un alto punto de fusión molar; se logran - cristales muy puros de epsilon-caprolactama, con un número de permanganato de 300 seg.<sup>1</sup>

En 1959 la Veb Leuna Werke en la patente U.S. 2,866,785 se ñala un método de preconcentración, después de la transposición de Beckmann, con una composición de aceites de lactama de 66-68%, 28-31% de  $H_2O$ , 14-2% de  $(NH_4)_2SO_4$ , 0.2-0.4% de  $NH_3$  y 0.1-0.3 de cetona y pasa nitrógeno ó aire a través del aceite con una buena distribución concentrada de 66%-76% y con etapas se logra 99% de pureza de epsilon-caprolactama.

Cita G. Mikula en la patente Checo. 127,766 la purificación de epsilon-caprolactama cruda, previa neutralización con  $NH_4OH$  se extrae la capa superior que contiene el producto con  $CHCl_3$ ;  $CCl_2$  y 2% de di.Na EDTA y esta última se recupera con  $H_2O$ , la solución se destila a vacío y se tienen los cristales de caprolactama con un número de permanganato de 4110 seg.

En 1962 la Spencer Chemical Co. en la patente U.S. 3,016375 menciona que la ciclohexanona oxima, se disuelve con  $Cl_2CH_2-CH_2Cl$  - caliente y se le agrega ácido polifosfórico (82-84%  $P_2O_5$ ) durante 1.7 Hrs. y se mantiene la temperatura entre un rango de 78-92°C. - y se consigue un rendimiento de epsilon-caprolactama de 94.9% previa extracción con  $CHCl_3$  en frío.

La Badische Anilin & Soda Fabrike A.G. en la patente Ger. -

1,155,132 indica el incremento del rendimiento y purificación de la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima, en presencia de un catalizador que se forma de 50% de  $H_3BO_3$  y  $Al_2O_3$  impregnado con un 1% en peso de glicerol a una temperatura de  $340^{\circ}C$ . El producto condensa a  $90^{\circ}C$ . se purifica con  $SO_3$ , se destila y se añeja con  $KMnO_4$ . se logra un rendimiento de 90% de epsilon-caprolactama con un número de permanganato de 350. Sin añadir el glicerol, el rendimiento fue de 88.7% y el número de permanganato 420.

En la patente U.S. 3,094,520 La Spencer Chemical Co. cita el uso de una mezcla de  $H_3PO_4$  al 85% y  $H_2SO_4$  fumante en  $(CH_2)_2Cl_2$  se agrega ciclohexanona oxima y da un rendimiento de 92% de epsilon caprolactama con un P.F.  $69-71^{\circ}C$ .

Cita la Badische Anilin & Soda Fabrike A.G. el uso de un catalizador en la patente Belg. 635,221 para la transposición de  $-Al_2O_2-B_2O_3$  (60%-40%) en un peso respectivamente, manteniéndola en flujo turbulento, con una corriente de nitrógeno de 1400 lts/hr. a  $300^{\circ}C$ . y se obtiene un rendimiento de 84.1% de epsilon-caprolactama.

Esta misma Cia. señala la purificación de la caprolactama por calentamiento, con una corriente de nitrógeno sobre un catalizador formado de polvo de zinc, calcio, aluminio, carbonatos de zinc magnisio, óxidos de aluminio, zinc, fierro, cobalto, níquel, níquel - Raney y polvos de zinc tratados con mercurio.

Ultimamente la Allied Chemical Corp. en la patente Brit. - 1,161,712 reporta el tratamiento de ciclohexanona con  $NO_2SO_2Cl$ . en

presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durante 2 Hrs. a temperatura de  $52-70^\circ\text{C}$ . extra-  
yendo la solución con  $\text{CHCl}_3$  y se ajusta a un  $\text{pH}=6$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se  
logra 75-8% de epsilon-caprolactama siendo la razón de ésta y sul-  
fato de amonio de 1:2.1

PROCESO: En las siguientes innovaciones se juntarán los procesos  
de la Dutch Staatsmijnen N.V., Inventa A.G. y Scientific Desing. -  
ya que sus métodos de reproducción son similares así:

En 1952 en la patente U.S. 2,579,114 refiere que la ciclo-  
hexanona en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  a  $120^\circ\text{C}$ . con un tiempo de reacción de 5  
minutos, y se neutraliza el producto con  $\text{NH}_3$  se obtiene un rendi-  
miento de epsilon-caprolactama del ciclohexano usado.

En la patente U.S. 2,579,851 se menciona que 87% de ciclo-  
hexanona y  $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$  13% reaccionan con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $102-105^\circ\text{C}$ . el  
producto se neutraliza con  $\text{Ca CO}_3$ , se filtra el  $\text{Ca SO}_4$  y se obtie-  
ne 85.2% de epsilon-caprolactama.

En el mismo año la Hodogoya Chemical Industrial Co. cita  
en la patente Jap. 6472(51) la obtención de epsilon-caprolactama  
con un P.F.  $67-8^\circ\text{C}$ . si se hace reaccionar ciclohexanona con  $\text{CCl}_4$   
y  $\text{NaNO}_3$  a  $60^\circ\text{C}$ . y se añade  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 80%, se neutraliza el producto  
con  $\text{Na OH}$  y se destila la capa de  $\text{CCl}_4$ .

Inventa A.G. dice obtener 93% de epsilon-caprolactama en  
la patente Brit. 667,075 cuando la transposición de la ciclohexa-  
nona oxima se lleva acabo, a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . con una solu-  
ción acuosa de 14.5% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y una solución saturada de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

a 30°C. y se neutraliza el producto a un pH=7

En la patente U.S. 2,797,216 la Qlin Mathieson Chemical-Corp. refiere que la epsilon-caprolactama se obtiene de un rendimiento de 84%:

a).- Si se trata ciclohexanona oxima HCl con  $H_2SO_4$  (100%) a 60-120°C.

b).- Tratándose la ciclohexanona con  $NH_2OH$  y la oxima, se obtiene cloruro de hidrógeno gaseoso.

c).- Si se reduce ciclohexanona con  $H_2S$ .

d).- Bajo radiaciones apropiadas y si se trata ciclohexano con  $NOCl$ .

Se neutraliza en todos los casos el producto con  $NH_3$  y se extrae con benceno.

Stamicarbón H.V. indica en la patente Ger. 820,871 la purificación de caprolactama pura con 20% en agua y se introduce nitrógeno en presencia de un catalizador paladio ó  $Al_2O_3$  a una temperatura inferior a la de ebullición de la solución, con una purificación primaria en un intercambiador de iones y una posterior alimentación a una columna vertical, con catalizador en una proporción de 3:1 de solución catalizadora y se logra caprolactama pura.

En la patente Brit. 864,741 la misma Cia. menciona la purificación de una solución de epsilon-caprolactama 8% y 1% de oligómeros mediante tres intercambiadores de iones, el 1o. y 3o. contienen una resina Permutit E.S.B. y el 2o. una resina Domex 50, después de este tratamiento la solución se evapora, y da el producto

en alta pureza.

En 1964 la Stamicarbón N.V. en la patente Belg. 647,780 - enuncia el aumento del rendimiento de la epsilon-caprolactama al usar en una proporción de 0.5-1.0 en mol. de ciclohexanona oxima en NaOH y HCl de 75°C. durante dos horas, el residuo se disuelve en agua y se neutraliza con NaHCO<sub>3</sub>, se extrae con benceno y dá rendimiento de 92% de epsilon-caprolactama.

Farbenfabriken Bayer A.G. un año después reporta en la patente Holan. 6,413,634 ciclohexanona oxima al reaccionar con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100% a 120°C. en un lapso de tiempo de 10 minutos, se extrae con fenol tres veces, dá rendimiento de 91% además indica que cuando se usa o-clorofenol como solvente, el rendimiento aumenta a 93% de epsilon-caprolactama.

En la patente Brit. 898,388 la Comercial Solvent Corp. señala que la epsilon-caprolactama, se libera en un 95% de ppm. de sus bases volátiles, por el reflujo de una corriente de nitrógeno - en condiciones de 30 mm. de presión y 163°C. con un tiempo de reflujo de una hora, que se puede reducir con la adición de NaOH al 0.1-1% después del reflujo, se procede a una destilación a 135°C. y 10 mm. y se obtiene la pureza mencionada.

Dice en la patente Suiza 394,212 Inventa A.G. que cuando a la ciclohexanona oxima, se le añade ácido acético y se introduce en un intercambiador de iones Dovex 50w y se acerca al punto de ebullición de la mezcla, durante dos horas se obtiene un rendimiento de

95.5% de epsilon-caprolactama.

En 1966 Farbenfabriken Bayer A.G. en la patente Brit.- 1,157,416 cita la purificación de una mezcla de caprolactama, benceno y una solución de NaOH al 0.2% y se recupera el producto a la parte inferior de una columna de destilación a vacío, con un número de permanganato de 2000 seg. y contiene bases volátiles de 0.01-0.02 miliequivalentes.

Farbenfabriken Bayer A.G. en la patente Belg. 660,169 para la transposición de la oxima un catalizador formado de partículas de 0.5-1.0 mm. de diámetro de aluminio con 3.8% de fluor en condiciones de operación de 3 mm Hg y 400°C. con un tiempo de reacción de 5 Hrs. y se obtiene una conversión de la oxima a la caprolactama de 100%. Esta misma Cia. cita el uso de otro catalizador formado por  $AlF_3$ ,  $3H_2O$  con calentamiento a 500°C. durante 5 Hrs. y se consigue conversión de 85%.

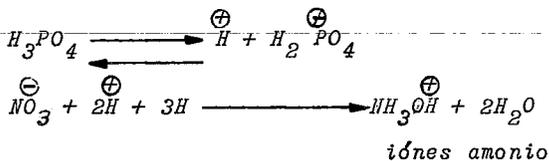
Badische Anilin & Soda Fabrik A.G. en la patente Ger. - 1,242,620 señala la transposición catalítica de la oxima que contiene 1-30% de agua y se lleva a cabo sobre un lecho formado de 47% y 53% de  $Al_2O_3$  a 300-330°C. y una presión de 12-15 atmósferas durante 20 minutos y da un rendimiento de 88% de epsilon-caprolactama.

En la patente Brit. 1,160,847 la Farbenfabrike Bayer A.G. indica un rendimiento de 98% de epsilon-caprolactama por un reareglo catalítico de la ciclohexanona oxima sobre un lecho de catali-

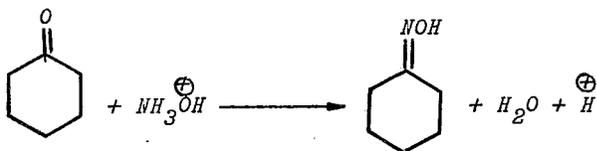
ador formado de  $B_2O_3$ , carbón,  $BPO_4$  con un tamaño de partícula de 0.6-1 mm., se introduce la oxima con 4% en peso de agua, las condiciones de operación son a  $320^\circ C$ . y 40 atmósferas con un tiempo de reacción de 3 Hrs.

En noviembre de 1942, la Dutch Staatsmijnen N.V. presenta el proceso HPO (Hidroxilamina fosfato oxima) y es una innovación en el proceso tradicional, debido a que cada día el sulfato de amonio como subproducto, tiene menos demanda en el mercado. Como se ha visto la producción de éste se debe en un 60% a la formación de la hidroxilamina, que sirve para la transformación de ciclohexanona a oxima.

Reacciones:

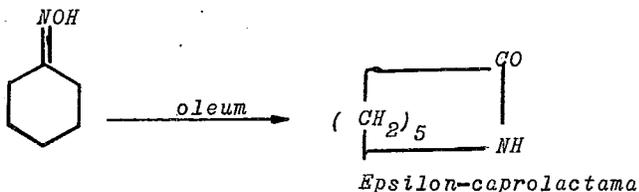


(Reacción exotérmica)



Ciclohexanona

Ciclohexanona oxima



*Este proceso se lleva a cabo en 4 etapas.*

*1.- Producción de la hidroxilamina (hyam) por una hidrogenación del ión nitrilo sobre un catalizador en suspensión formado de metal noble.*

*2.- La presencia de un solvente ante la reacción de oximación.*

*3.- Eliminar el solvente de la oxima por destilación.*

*4.- Absorción de los gases nitrosos por la recirculación de una solución buffer, con producción simultánea de iones nitrilos y la conversión de los iones amoniaco en nitrógeno.*

*Descripción: La hidroxilamina se produce, por una reducción catalítica de iones nitrilos, y se usa un catalizador (formado por un metal noble ó inerte) suspendido en una solución buffer de fosfato, dando como subproductos: iones, amonio, nitrógeno, y dióxido de nitrógeno.<sup>2</sup>*

*El hidrógeno se recircula mediante un compresor para - mantener la velocidad del gas, en la columna del reactor, éste - es venteado en parte, junto con los subproductos gaseosos. El hidrógeno fresco dá la presión requerida después de cualquier eliminación de CO.*

*Parte de los productos se filtran y se alimentan a los - reactores de oximación que están enfriados por agua, para eliminar en calor de reacción producido; esta oximación se lleva a cabo en presencia de tolueno, como solvente se forman dos capas la orgáni*

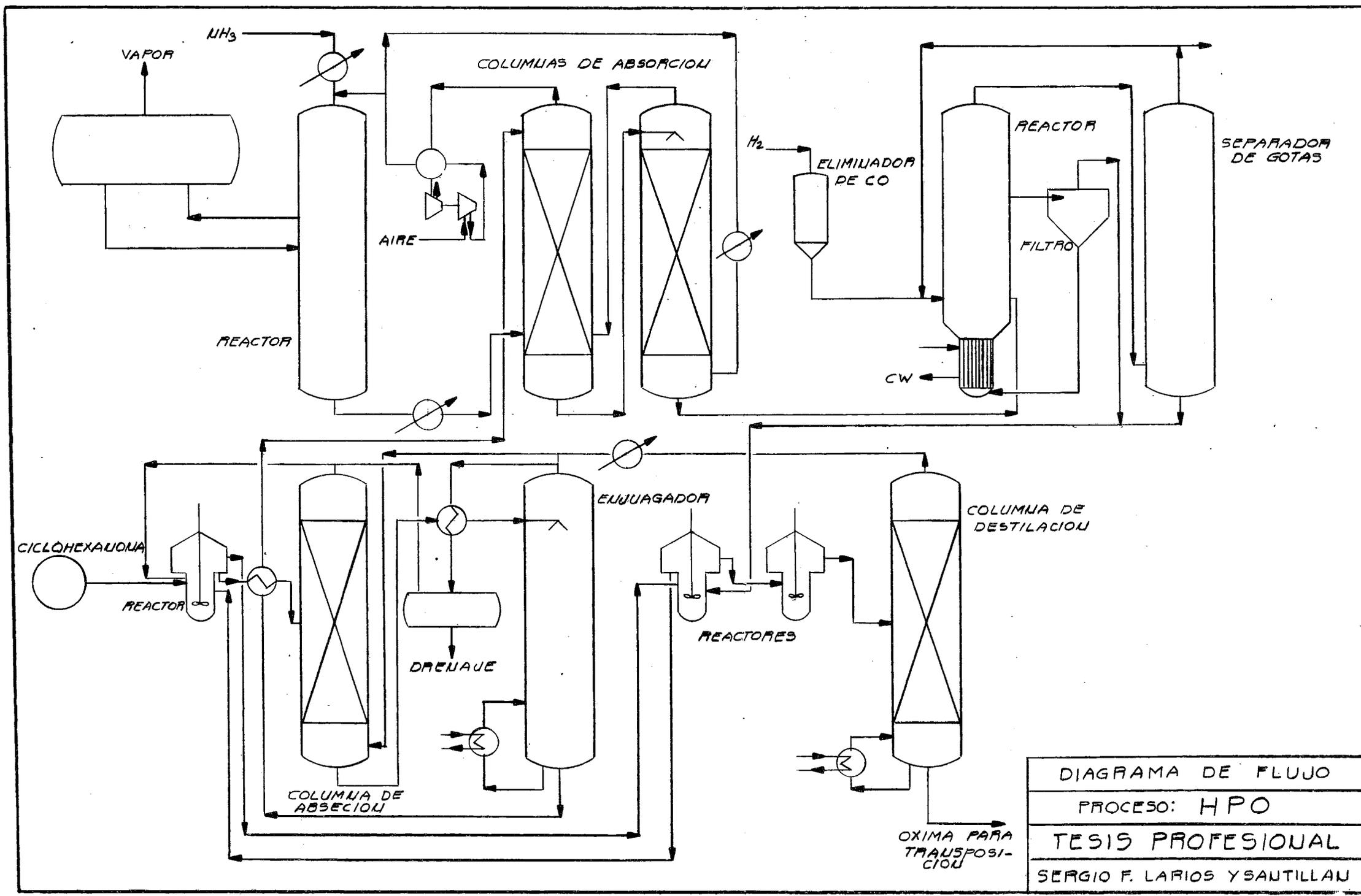
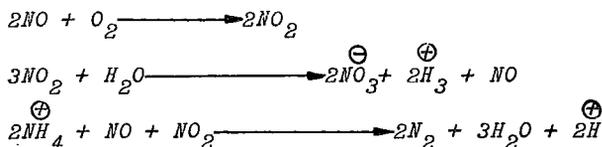


DIAGRAMA DE FLUJO
PROCESO: HPO
TESIS PROFESIONAL
SERGIO F. LARIOS Y SANTILLAN

ca que contiene la oxima y el tolueno, separados por destilación a vacío, en una columna, se consigue en la parte superior tolueno, que se condensa y utiliza en la extracción de la capa inorgánica. Por la parte inferior de la columna, se recupera la ciclohexanona oxima y se manda a la sección de transposición de Beckmann.

La capa inorgánica se extrae con tolueno, para eliminar la oxima; disuelto este solvente, se recircula a los reactores de oximación, se trata el líquido inorgánico en una columna de agotamiento y se elimina el agua y compuestos orgánicos. Ya puro este producto, se enfria y alimenta a la columna absorbadora de gases de NO y NO<sub>2</sub> y se forman aquí los iones nitritos, usados en la producción de la hidroxilamina, mientras que los iones amonio, que se obtienen como subproductos se descomponen, como se aprecia en la reacción.



El producto que se obtiene en la parte inferior de la columna absorbadora se recircula a los reactores de hidroxilaminación; los gases NO y NO<sub>2</sub> se producen por una oxidación catalítica de NH<sub>3</sub> a presión media a 870°C. sobre un catalizador de platino con desprendimiento de gran energía. Los gases que salen de la torre absorbadora, se expanden en las turbinas que mueven-

los compresores de aire.

Cuando se depende de las leyes locales el  $\text{NO}_x$  contenido en estos gases de salida, se pueden eliminar con una combustión catalítica, y se usan los gases de salida del reactor de hidroxilaminación, como gas de combustión.

La conversión de ciclohexanona a oxima es de 100% y contiene ésta 0.005% de tolueno.

Ube Industries Ltd, indica la decoloración y purificación de una solución 37% de sulfato de amonio, como subproducto en el proceso de manufactura de la epsilon-caprolactama, la cual se obtiene por la neutralización con  $\text{NH}_3$  en la transposición de Beckmann, la oxima se pasa por tierras de diatomáceas, que se mezclan con 0.003% en peso de cloruro de octadecilamonio trimetil filtrado, la transmisión de luz medida a 420 mu. de la solución se incrementa 2.75-3.88 veces, el producto se filtra y condensaseparándose las impurezas negras que se formaron.

PROCESO: Unión Carbide Co.

En 1960 la Imperial Chemical Ind. en la patente Brit. - 821,982 menciona el uso de un lecho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 250-275°C. para convertir caprolactona a caprolactama, con un punto de fusión de 66-68°C.

Un rendimiento de 50-5% de epsilon-caprolactama, se obtiene cuando las condiciones de operación son superiores a la presión y temperatura crítica del agua, a partir de epsilon-caprolactona,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NH}_3$  indica la Unión Carbide Co. en la patente

U.S. 3,000 880.

*Teijin Ltd.* en la patente 1,383,698 señala un proceso batch. Si se alimenta a un reactor una razón molar de 1:10:57.9 de epsilon-caprolactama-NH<sub>3</sub> al 28% con una corriente de hidrógeno durante 3Hrs. a 390°C. se obtiene un rendimiento de 56% y si el proceso es continuo, 80.6 de epsilon-caprolactama. En la patente Fr. 1,388,284 indica la misma Cia. una razón molar de 1:10 de epsilon-caprolactama-NH<sub>3</sub> en un catalizador 5% paladio en carbón a 20 atmósferas y 290°C. con un tiempo de reacción de 5Hrs. y da un rendimiento de 45.1% del producto.

También reporta en la patente Fr. 1,396,249 el rendimiento de 41.9% de epsilon-caprolactama, con razón molar de 1:10 de epsilon-caprolactona-NH<sub>3</sub> si se usa un catalizador que se forma de Niquel-Raney en condiciones de operación de 5 atmósferas y 275°C con tiempo de reacción de 3 Hrs.. Reporta también el uso de otros catalizadores como: platino-carbón, óxidos de rutenio, cobalto, Raney, paladio en carbón, platino paladio en carbón. con rendimientos mayores de 51%.

*Kanegafuchi Spinig Co. Ltd.* en la patente Fr. 1,506,874 refiere que caprolactama se logra en 92% cuando epsilon-caprolactona en fase vapor reacciona con NH<sub>3</sub> en presencia de hidrógeno y un catalizador que se forma de cobalto-cromo. Se aumenta la actividad y vida del catalizador en un 20% al agregar pequeñas porciones de bario, vanadio, cobalto, zinc, paladio, manganeso ó fierro.

En la patente Jap.(69) 26,300 señala *Kanegafuchi Spinig CO. Ltd.* la purificación de epsilon-caprolactama cruda si se -

pasa con nitrógeno dentro de un reactor que contiene  $Al_2O_3$  como catalizador, a  $270^{\circ}C$ . y un vacío de 20 mm. de Hg. y se logra el producto puro con punto de fusión de  $69^{\circ}C$ .

Unión Carbide Corp. en la patente Fr. 1,576,612 reporta el uso de un poco de  $CO_2$  en el reactor para transformar caprolactona a caprolactama, aumentando la conversión de éste, si se usa un proceso de dos pasos en condiciones de operación de 350 atmósferas y  $365^{\circ}C$ .

En la patente Holand. 6,603,285 la Unión Carbide Co. indica un rendimiento alto de caprolactama, si se mezcla caprolactona,  $NH_3$  y  $H_2O$  en una razón molar de 1:7:20 y se obtiene como subproducto la delta-metil-delta-valerolactama, se mantiene a bajas concentraciones, si se efectúa la reacción a menos de  $200^{\circ}C$ . u un tiempo de reacción entre 20-90 min. lo. se forma el ácido-6 amino-hidroxicaproíco, que se trata a  $300-400^{\circ}C$ . y 140 atmósferas y se obtiene el producto recirculado a la primera etapa.

PROCESO: E.I. DU PONT de NEUMORS & Co.

En 1941 E.I. Du Pont de Neumors & Co. en la patente U.S. 2,234,566 señala un catalizador para la conversión de ciclohexona oxima a epsilon-caprolactama del tipo deshidratador, como sílica gel en un rango de temperatura de  $200-500^{\circ}C$ .

La citada Cia. en 1942, en la patente U.S. 2,301,964 cita el calentamiento en fase líquida de una solución débil de aminonitrilo, que tiene por lo menos un átomo de hidrógeno unido directamente al átomo de nitrógeno amino a  $285^{\circ}C$ . con un tiempo

insuficiente para su polimerización de 17 min. y se obtiene el producto.

Esta misma Cia. en la patente U.S. 2,357,484 reporta el uso de un catalizador deshidratador para la conversión de la oxima a caprolactama, entre un rango de temperatura de 200 a 350°C. y un tiempo de contacto de 0.1-10 seg.

La transposición de Beckmann se lleva a cabo en ciclohexanona oxima, sobre  $H_2SO_4$  al 98% durante 60 min. guarda la temperatura entre 113 y 134°C. y se obtiene un rendimiento de 95.5 indica Du Pont en 1949 en la patente de U.S. 2,487,246-

Un rendimiento de 35.3 de epsilon-caprolactama menciona Du Pont, en la patente U.S. 2,634,269 cuando nitrociclohexano en fase vapor con un tiempo de contacto de 7.8 seg. y un espacio velocidad de 210 Hrs.<sup>-1</sup> reacciona sobre un catalizador formado por ácido borofosfórico, que puede ser también sílica gel ó ácido sílico tungstínico.

En 1950, menciona la producción de nitrociclohexano, por la nitración en fase líquida del ciclohexano con  $HNO_3$  al 35% se mantiene una temperatura de 120°C. y una presión de 60-77 psig. con un tiempo de reacción de 3 min. y dá rendimientos de 63% de nitrociclohexano y 35% de ácido adípico en la patente U.S. 2,721,199 indica que la epsilon-caprolactama resulta de un rendimiento de 82% si se agrega a la ciclohexanona oxima  $F_3CCO_2H$  con un tiempo de reacción de 2.5 Hrs.

Farbenfabriken Bayer A.G. en la patente Brit, 728,004

indica que una solución de  $SO_3$  en el nitrociclohexano sirve como agente para la transposición de la ciclohexanona oxima con nitrobenzeno y 60% de oleum, a una temperatura de  $25^{\circ}C$ . y un tiempo de reacción de 1 Hr.

En 1957 señala que el paso de nitrociclohexano a la oxima, se realiza por una hidrogenación catalítica leve, es el catalizador de paladio negro de acetileno, se usa como promotor 10% de hidrocarburo, a unas condiciones de operación de 500-psig. y  $140^{\circ}C$ . se logra una conversión de 75-79%.

En 1966 la patente URRS. 175,513 reporta que al agregar plata a catalizadores con sílica gel y  $H_3PO_3$  y se trabaja en un rango de temperatura de  $300-360^{\circ}C$ . se alarga la vida del catalizador.

Reporta la patente URRS. 173,776 la nitración de la ciclohexanona en un rango de presión y temperatura de 50-75 atmósferas y  $150-200^{\circ}C$ . en presencia de 0.001-0.1 moles de  $H_2O_2$  por mol de  $HNO_3$ , se efectúa la reducción a una presión de 130-180 atmósferas en presencia de 2.8% de agua basada en el peso del nitrociclohexano.

Señala la patente URRS. 189,863 la purificación de aminas aromáticas u otras impurezas de una solución acuosa de caprolactama, tratándola con aire, en presencia de  $V_2O_5$  ó una mezcla de óxidos de plomo, manganeso y calcio como catalizador, con una posterior destilación a vacío, para que se obtenga la pureza deseada.

En la patente URRS. 225,885 se refiere que la nitración de

ciclohexano, se realiza con  $\text{HNO}_3$  entre  $260-280^\circ\text{C}$ . con un tiempo de contacto de 10-15 seg., se separa el producto a  $100-105^\circ\text{C}$ . y una presión de 30-60 mm. de mercurio, este nitrociclohexano se reduce con hidrógeno en presencia de una sal de amonio y se tiene una relación de líquido con la fase gaseosa de 9:1 a 8.5:1.5 y se logra caprolactama, por una transposición de Beckmann a  $80-85^\circ\text{C}$ .

Tanaka Ikuzo Uemara, cita en la patente Ger. 1,931,121 que el nitrociclohexano, se puede reducir en un catalizador como níquel-tierra de diatomáceas 59% con platino, cobalto, paladio, se añade a una sal de amonio, a 40 atmósferas y  $225^\circ\text{C}$ .

PROCESO TOYO RAYON CO. LTD.

En 1955 Toyo Rayón Co. cita la reacción de ciclohexanona 91.8% con  $\text{Na N}_3$  y un solvente en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con temperatura de reacción  $40^\circ\text{C}$ . durante 2.5 Hrs. y se lofran los siguientes resultados:

Solvente	Rendimiento en % de caprolactama
Sin solvente	20.1
$\text{CCl}_4$	35.1
$\text{CHCl}_3$	69.6
$\text{C}_6\text{H}_6$	78.2
$\text{H}_2\text{O}$	83.0

En 1961 una innovación fotoquímica para la transformación de ciclohexano a la oxima en un reactor se difunde cloruro de nitrosilo y se trata la mezcla con energía proveniente de unas lám

paras de vapor de mercurio en un rango de longitud de onda de -  
3,650-6000 Å .

En 1963 la citada Cia. menciona el uso del ácido fosfórico como ácido catalítico, se logran altos rendimientos y pureza - de epsilon-caprolactama, algunas de sus impurezas son: gama-caprolactama y hexa 3-nitrilo.

En este mismo año, indica que la fotonitración se realiza por luz proveniente de lámparas de 10 Kw. con un consumo de - energía de 2 Kw. Hr. por lb de oxima producida.<sup>3</sup>

Al año siguiente reporta, el uso de lámparas de mercurio de 20 Kw. y aumenta la eficiencia de la fotonitración, con un consumo de energía de 2 Kw. Hr. por lb. de oxima que se produce.<sup>4</sup>

La Imperial Chemical Ind. en la patente Belg. 605,354, - señala una mejora del proceso, si el  $\text{CHCl}_3$  se recupera, habiendo empleado para la extracción de la caprolactama el sulfato de amonio, que se produce en la reacción de Beckmann.

En la patente Fr. 1,410,256 indica la purificación de una solución de caprolactama cruda en clorobenceno, la que se extrae - con  $\text{NH}_3$  en un rango de temperatura de  $-70-0^\circ\text{C}$ . con agitación de 10 min., se separa la fase orgánica a  $-40^\circ\text{C}$ . y se evapora, el residuo se destila dos veces, en presencia de álcali, da un número de  $\text{KMnO}_4$  de 1500 seg. también se cita el mismo procedimiento; pero con agitación de 5 minutos y adición de  $\text{NaOH}$  con destilación a vacío y se obtiene una pureza con un número de permanganato de 2000 seg. -

En 1965 menciona incremento en el rendimiento de la fotonitración, mediante control de la concentración de  $\text{NOCl}$  lograda a bajas temperaturas de  $15-68^{\circ}\text{F}$ . y por dilución de gases de reacción con gases inertes.<sup>5</sup>

En 1966 esta Cia. reporta que la fotonitración aumenta de rendimiento de  $30-40\%$  a  $80\%$  si se introduce cloruro de hidrógeno y se evita la formación de  $1,1'$ -cloruro nitroso de ciclohexano como subproducto.

En el año 1967 cita que el consumo de energía ha disminuído a  $1.5 \text{ Kw. Hr.}$  por lb. de oxima que se produce, debido a mayor eficiencia de las lámparas de  $\text{Kg.}$  de  $20 \text{ Kw.}$

En la patente Ger. 1,805,879 indica la separación de epsilon-caprolactama cruda, la que se extrae de la mezcla de reacción de Beckmann con  $\text{SO}_2$  líquido a baja presión, se elimina el  $\text{SO}_2$  -  $\text{NaOH}$  y el producto se destila a vacío con un punto de fusión de  $69.2^{\circ}\text{C}$ .

En 1968 cita el uso de lámparas de mercurio, que producen una luz con longitud de onda menor de  $600 \text{ mu.}$  para la fotonitración - en presencia de cloruro de nitrosilo, el reactor está hecho de titanio, con una capacidad de transformar  $10 \text{ Ton.}$  de oxima en operación continua.<sup>6</sup>

En la patente Fr. 1,490,312 señala la purificación de epsilon-caprolactama cruda, por una serie de recristalizaciones en un solvente como  $\text{sec}^- \text{BuOAc}$ ,  $n$ -amilacetato, benceno,  $n$ - $\text{BuOAc}$  iso

amila cetato, y se logra un rendimiento de 99.5%.

En 1969, el consumo de energía ha disminuido a 1.4 Kw. Hr por lb. de oxima producida con el empleo de lámparas de 60 Kw. se reduce también en un 8% la producción de sulfato de amonio por lb. de caprolactama.

Reporta en la patente Ger. 1,916,149 la neutralización del producto de la transposición de Beckmann, con óxidos de calcio mercurio, zinc ó cobre y señala rendimientos de 99% de epsilon-caprolactama, se recupera  $H_2SO_4$  al 98%.

Kovacheva V.B. (Bulgaria), dice que la reacción fotoquímica, no es 100% efectiva, ya que la energía necesaria para la disociación total de  $NOCl$  es 159 por  $10^3$  joules/mol o sea que 0.39-Kw. Hr. de las lámparas se usa para  $NOCl$ .

PROCESO: SNIA VISCOSA SOCIETA NAZIONALE.

Snia Viscosa en 1961 cita en la patente Belg. 582,793 el uso de agentes nitrantes como: cloruro de nitrosilo y monóxido de nitrógeno, si se usa una razón molar de ácido hexahidrobenczoico y ácido nitrosulfúrico entre 3:1 y 1:1 con una temperatura de reacción de 120-390°F. a presión atmosférica y se consigue rendimientos de 90-100%-

87% de rendimiento y pureza de 95-98% aparece en la patente Fr. 1,339,302 cuando el ácido benzoico se disuelve en oleum al 40% a 40°C. con  $NOHSO_4$  y se alimenta a los reactores a 95-100°C.- el producto se trata con ciclohexano; se recupera el ácido benzoico



QUINICA

co y por neutralización con  $NH_3$  a un pH de 7-7.5 la epsilon-caprolactama es extraída con  $CH_2Cl_2$ .

En la patente 640,051 menciona mejores rendimientos, si el ácido benzoico, se nitra en presencia de un agente oxidante, como el aire en un proceso continuo y se consigue un rendimiento de 88.2% y si no se controla el aire se obtiene 86.6% de caprolactama.

Rendimiento de 98% de caprolactama pura; reporta en la patente Hold. 6,505,478 si el ácido benzoico se mezcla con una solución de 46.5% de  $NOHSO_4$  y de 44.3% de  $H_2SO_4$  y 9.2% de  $SO_3$  y se tiene un tiempo de reacción en el 1er. reactor de 160 seg. a una temperatura de 77°C. se aumenta la temperatura de la 1a. mezcla a 82°C. antes de entrar al 2o. reactor con un tiempo de reacción de 300 seg. el producto se alimenta al 3er. reactor con  $H_2SO_4$  al 80% durante 2HR. y se extrae el producto con  $CHCl_3$

Cita en la patente Fr. 1,539,8.6 la purificación de la caprolactama, se trata ésta con una corriente de  $Cl_2$  gaseoso durante 15 min. a 11°C. y se ajusta a un pH > 10 y pasa a través de una resina intercambiadora de iones, sulfonada a temperatura ambiente, se eliminan las aminas, con posterior destilación fraccionada ó cristalización, para reducir el contenido de bases volátiles; también se señala el uso de  $NaOCl$  ó  $KOCl$ .

Veb Leuna-Werke cita en 1966, un rendimiento de 80% de ácido benzoico, por medio, de una oxidación del tolueno, con aire en fase líquida; contiene 0.1% de cobalto en condiciones de operación de 5-8 atmósferas y 150-170°C. se obtiene después de 4 Hrs. -

una conversión del tolueno de 55% a Bz OH de una pureza de 99.7% y sufre a su vez una hidrogenación catalítica, sobre un catalizador de níquel consiguiéndose ácido benzoico.

La misma Cia. indica que la reacción de nitración es de 2o. orden (reacción iónica), con un calor de reacción de 86 Kcal/mol.

Snia Viscosa, en la patente Ital. 603,795 refiere que el tolueno, es oxidado con aire, en condiciones de operación de 170°C. y 10 atmósferas con una conversión de tolueno a ácido benzoico de 30% con posterior hidrogenación catalítica; en presencia de un catalizador de paladio a 170°C. y 10 atmósferas, se logran conversiones cercanas al 100%.

La citada Cia. reporta en el Hidrocarbón Processing en noviembre de 1970, que su agente nitrante (ácido nitrosulfúrico), se prepara a partir de amoniaco, que sufre una oxidación catalítica sobre un lecho que se forma por platino-rodio con aire; seguido de absorción de gases de  $N_2O_3$  en oleum.

Reporta tres etapas para la conversión de tolueno a epsilon caprolactama.

a).- La oxidación del tolueno a ácido benzoico, sobre un catalizador homogéneo, en fase líquida con una concentración menor de 100 ppm. de una solución acuosa de  $CO(OAc)_3$  en condiciones de reacción de 160°C. y 10 atmósferas, se logra una conversión de 30-5%.

b).- La hidrogenación catalítica, del ácido benzoico a ácido hexahidrobencico sobre un catalizador de 5% paladio a 170°C.

y 90-100 atmósferas de hidrógeno con un rendimiento de 20%.

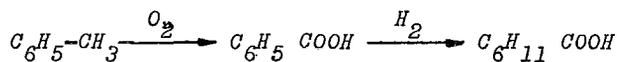
C).- En ácido hexahidrobenczoico se mezcla con oleum y se conduce al reactor de nitración (75%  $\text{NOHSO}_4$ , 22%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a  $-80^\circ\text{C}$ . se obtiene sulfato de caprolactona y al agregar agua se forma epsilon-caprolactama.

En el Congreso Mundial del Petróleo efectuado en la C. de México, del 21 al 9 de abril de 1967, Snia Viscosa, reporta el desarrollo de dos procesos, con tendencia a reducir en un 50% el sulfato de amonio que se produce. Así se tiene:

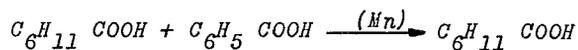
La síntesis de epsilon-caprolactama vía ciclohexil-fenil-cetna (CPK) se realiza por oxidación del tolueno, se origina ácido benzoico, con hidrogenación de éste; para dar ácido hexahidrobenczoico, con una condensación de una mol. de ácido benzoico y una mol de ácido hexahidrobenczoico, para formar el CPK que sufre la tradicional nitración con  $\text{NOHSO}_4$  y se consigue epsilon caprolactama y el ácido benzoico se regresa al proceso.

Así la producción se divide en tres pasos:

1.- Producción de ácido benzoico y ácido hexahidrobenczoico.

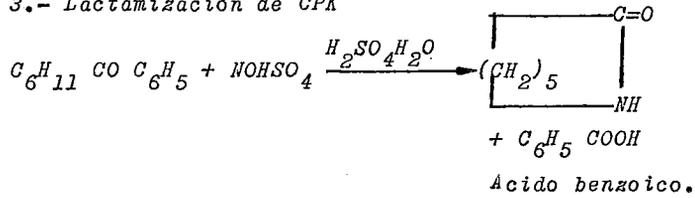


2.- Síntesis de CPK.



Ácido hexahidro    Ácido benzoico    Ciclohexil-fenil cetona  
benzoico.

3.- Lactamización de CPK



La síntesis de epsilon-caprolactama via CTK, es similar a la anterior, sólo cambia en la condensación, que se realiza con una mol de ácido hexahidrobenczoico y una mol de tolueno, de esto resulta ciclohexil-tolil-cetona CTK, con una posterior nitración, forma epsilon-caprolactama y ácido paratoluéico, como subproducto.

Así la producción se divide en tres pasos:

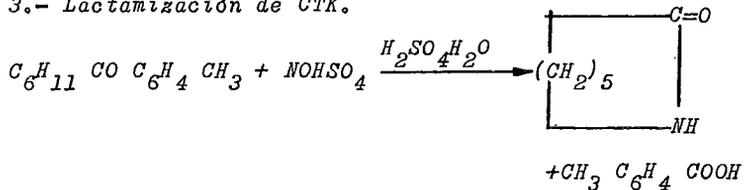
1.- Producción de ácido benzoico y ácido hexahidrobenczoico como en el caso anterior.

2.- Síntesis de CTK.



Tolueno      Hexahidrobenczoico      Ciclohexil-tolil-cetona.

3.- Lactamización de CTK.



Acido para-toluéico.

Ampos procesos involucran una etapa adicional comparada con el proceso vía nitración del ácido carboxílico; que logra buenos rendimientos de producción de estas cetonas.

El proceso vía CTK. presenta mayores ventajas de producción ya que cada mol. de epsilon-caprolactama, resulta una mol d de ácido paratuluéico, el que es muy importante intermediario en la producción de ácido teraftálico.

Estos procesos dán la ventaja de una producción menor de sulfato de amonio, que dependen de lo que dicte el mercado de consumo, en un futuro, no habiéndolo hasta la fecha ninguna fábrica con ésta innovación, que además no involucra un gasto fuerte ya que sólo sería el aumento de una etapa más en la producción del producto.

#### INNOVACIONES TECNOLOGICAS EN LA TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN.

Se denomina así esta parte del capítulo, porque son las innovaciones que ha sufrido esta reacción en particular; pero que no fueron desarrolladas por ninguna compañía antes mencionada. Esta reacción consiste, en la transposición de la ciclohexanona oxima, a epsilon-caprolactama en presencia de oleum. ( $H_2SO_4-SO_3$ ).

En 1944 en la patente Ger. 739,259 se cita que el  $H_2SO_4$  90.6% se añade gradualmente, para conservar la temperatura en un rango de 90-130°C. para que no aumente el calor de reacción.

En la patente Jap. 6.78(51), indica un rendimiento de 99.3% del producto si se mezcla 2-3 moles de  $H_2SO_4$  al 100%.

y 1 mol de oxima, se conserva la temperatura entre 105-115°C. en un tiempo de 30-60 minutos.

En la patente Jap. 4229(53), menciona el uso de  $BPO_4$  - gel  $SiO_2$  (con una relación en peso de 1:4, se trata con  $H_2N(CH_2)_5CH_3$  al 20% (80% de agua) a una temperatura de 285°C. con una razón catalizador-oxima de 1:5 con el paso de una corriente y de hidrógeno y se obtiene el producto.

Un rendimiento de 73% de epsilon-caprolactama se cita en la patente U.S. 2,723,266 al agregar  $NH_4HSO_4$  en AcOH a la oxima a una temperatura de 141°C.

En 1956, Vladimir Davydor, menciona el uso de un catalizador de aluminio-ácido bórico (15-20% de ácido) el que se activa a 1200°C., produce 82-4% de epsilon-caprolactama a 800 y 850°C en presencia de aire.

En Chemical Abstrac en 1956 se reporta una producción de 98% del producto, con un número de permanganato mayor de 500 seg. si se introduce a una cama rotatoria, a razón de oxima ácido de 2:3 a una temperatura de 125°C. y 2.5 atmósferas.

En la patente Británica 881,276 se refiere que la oxima en fase vapor a 200-500°C. y 20-200 mm Hg en contacto con  $H_3PO_4$  sobre un catalizador Kieselguhr produce un rendimiento de 48% de epsilon-caprolactama.

En la patente Ger. 944,730 señala que la transposición se lleva a cabo en presencia de  $CS_2$  seco y puro con una corriente de  $SO_2$ .

En 1964 Vladimir Kolab dice, que hay un rendimiento de 96.8% y alta pureza del producto, si la temperatura de reacción se abate a 50°C. se añade a la ciclohexanona oxima, porciones - medidas de tricloroetileno y resulta un abatimiento de la viscosidad.

En la patente Holand. 6,292,873 refiere la dificultad de controlar la reacción exotérmica, que produce esta reacción - se pone en contacto la oxima con un complejo de SO<sub>3</sub>-dioxano de 30-100°C. en un lapso de 40 minutos y da un rendimiento de 79% de epsilon-caprolactama, previa recuperación.

En la patente U.S. 3,278,527 indica varios rendimientos de la transposición de Beckmann, se tiene como condición de operación de 80-125°C. y 10 mm Hg. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100%-93.7% H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (6%)=94% con un catalizador bencensulfónico 92.8% y se usa ciclohexanona oxima deshidroclorada y monohidratada-90%, ácido bencensulfónico con ciclohexanona oxima deshidroclorada-92%.

Matache y Savel, reportan en la patente Fr. 1,526,271 - que la oxima se trata con NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> y 17% de KHSO<sub>4</sub> a 165°C. con un tiempo de reacción de 0.05-5 seg. y se consigue alto rendimiento de epsilon-caprolactama.

En la patente Holand. 6,515,009 cita, una solución de - ciclohexanona oxima, en benceno sobre un catalizador de zeolitas-13x activada por un intercambio de tierras raras a una temperatura de 330°C. y 60 min. se obtiene el producto en un 52%; a bajas concentraciones de la oxima, se logra largo tiempo de vida del -

*catalizador y alto porcentaje y dñ mejores resultados con intercambio de cobalto.*

*Tikhomirova, refiere el uso de un catalizador de ni - quel-cromo, se obtiene 83% de epsilon-caprolactama con una temperatura de 220°C. y el contenido de niquel en 35% en uso contínuo de 15 días, el catalizador indica que su actividad y selectividad son altos y no son alterados.*

CAPITULO V.

REFERENCIAS:

- 1).- Anón., 1971 *Petrochemical Handbook Issue. Hydrocarbón Processing* 50, 11, 1971.
  - 2).- S.J. Loyson and G.H. Munnink. *Petrochemical - Developments. Hydrocarbón Processing.* nov.1972
  - 3).- Hatch L.F. *Hydrocarbón Processing & Petroleum - Refiner* 42, 5, 1963.
  - 4).- Koki Aikawa. *Hydrocarbón Processing & Petroleum Refiner* 43, 11, 1964.
  - 5).- Anón.; 1965 *Petrochemical Handbook Issue. Hydrocarbón Processing & Petroleum Refiner* 44, 11, 1965
  - 6).- Anón.; *Inventory of new Process and Technology. Chemical Engineering.* de 1950 a 1972.
- Todas las patentes sacadas de :
- Anón.; *Subject Index Chemical Abstracts* de 1920-1972

CAPITULO VI.

COMPARACION DE LOS DIFERENTES PROCESOS COMERCIALES EXISTENTES.

En este capítulo se hace un breve análisis de ventajas y desventajas que presentan las rutas comerciales, para la manufactura de epsilon-caprolactama,

La epsilon-caprolactama para su producción requirió permiso petroquímico que fue concedido a UNIVEX S.A. por acuerdo presidencial del 18 de mayo de 1968, para producir 40,000 toneladas anuales.

Este permiso se propuso por la Secretaría de Industria y Comercio, en su publicación de 1963 bajo el título de "Posibilidades para la promoción industrial privada en México". que es una lista de productos indispensables que no se fabrican en México. Esta información fue posteriormente ampliada por la Asociación Nacional de la Industria Química, y señala el permiso otorgado; intervinieron directamente en la expedición del permiso petroquímico, la Secretaría del Patrimonio Nacional, pues la principal materia prima, proviene de un recurso no renovable, con intervención de Petróleos Mexicanos como asesor.

DISPONIBILIDAD Y COSTO DE MATERIAS PRIMAS.

1.- Productos petroquímicos.

Estos productos se compran a Pemex, L.A.B. planta a los siguientes precios por tonelada a \$1800.00 ciclohexano \$1041.00 tolueno y benceno a \$ 1196.00 con excepción del fenol, que se im

porta; pero se está construyendo una planta que arrancará en - 1974 ya que actualmente se importan 6,883 Ton/año, pagando \$14, 762,169.00 reportado en el anuario de Comercio Exterior de 1972

### 2.- ACIDO SULFURICO, AMONIACO, Y DIOXIDO DE AZUFRE.

El oleum con un contenido de 24.25% de  $SO_3$  disuelto se puede comprar a Industrias Resistol a un precio de \$440.00/Ton. más el costo del flete \$235.00/Ton. el amoniaco se compra a Pemex a un costo de \$1100.00/Ton. al  $SO_2$  se puede adquirir de Industrias Químicas de México, a un precio de \$525.00/Ton.

En UNIVEX S.A. el  $H_2SO_4$ ,  $SO_3$  y  $SO_2$  se fabrican directamente en la planta, Guanos y Fertilizantes de México S.A. proporciona el azufre y el amoniaco, que se consume en la producción de la epsilon-caprolactama, en un contrato de maquila, y se obtiene a cambio el sulfato de amonio, grado fertilizante producido.<sup>1</sup>

### 3.- SOSA CAUSTICA.

La NaOH requerida debe ser grado rayón, tiene como proveedores a CIPSA, Industrias Químicas del Istmo y a PENWALT con un precio de \$1,792.00/Ton. pero como no hay suficiente producción en el país, el gobierno permite importar el producto con exención de impuestos, al considerar deficiencia gubernamental- pagando el mismo precio Nacional L.A.B. frontera.

Se está pensando la posibilidad de usar la NaOH que - producirá SOSA TEXGOCO en su nueva planta que será instalada en Coatzacoalcos Ver., el problema es que el producto producido no

es de la calidad que se necesita y por ende afecta en los rendimientos que se obtienen, pero con la adición de algunos equipos purificadores, en puntos clave del proceso, se solucionará ventajosamente.

#### 4.- HIDROGENO.

El hidrógeno se puede producir a partir de gas natural y se obtiene un producto, con bajo contenido de metano, con variación de precio según volumen producido así: 850,000 SCFD - \$1.40/Kg; 1,750,000 SCFD—\$1.25/Kg.; 3,500,000 SCFD—\$1.10/Kg representan una inversión aproximada de \$7,000,000.00. En el caso de UNIVEX S.A. en su proceso, requieren 0.2 Kg de hidrógeno por Ton. de producto, contradiciendo los datos reportados en la literatura de 78 Kg. Esta Cia. por ser su consumo de hidrógeno tan pequeño, se lo compra a Industrias Franco a \$75/Kg. suministrándolo en tanques con 540 gr.a 2000 psig. Se tiene pensado - producirlo en la planta, pero no se ha realizado el estudio.

#### 5.- BIOXIDO DE CARBONO.

El CO<sub>2</sub> lo proporciona PEMEX, a través de Liquid Carbonic que lo comprime y vende a \$0.76/Kg.

En la tabla 6-1 se muestra 105 costos directos de algunos procesos comerciales existentes.<sup>2,3,4,5,6</sup>

El proceso de Allied Chemical Corp. es el más antiguo, la mayor desventaja de este proceso es la importación y alto costo del fenol; pero cuando éste se obtiene por el cumeno, resulta menos costoso. Sus costos directos son competitivos, pero re

TABLA 6.1

COMPARACION DE LOS COSTOS DIRECTOS DE DIFERENTES PROCESOS COMERCIALES EXISTENTES

CARACTERISTICAS	COSTO UNITARIO \$/TON	PROCESO ALLIED CHEMICAL		PROCESO A PARTIR DE DEUCENO		PROCESO TOYO RAYON		PROCESO SUISA VISCOSA		PROCESO DSM		PROCESO HPO	
		CONSUMO UNITARIO (TON)	\$/TON COMPALAC-TAMA	CONSUMO UNITARIO (TON)	\$/TON COMPALAC-TAMA	CONSUMO UNITARIO (TON)	\$/TON COMPALAC-TAMA	CONSUMO UNITARIO (TON)	\$/TON COMPALAC-TAMA	CONSUMO UNITARIO (TON)	\$/TON COMPALAC-TAMA	CONSUMO UNITARIO (TON)	\$/TON COMPALAC-TAMA
MATERIAS PRIMAS													
TOLUENO	1041.00	—	—	—	—	—	—	1.11	1155.0	—	—	—	—
CICLOHEXANO	1800.00	—	—	—	—	0.93	1674.0	0.025	45.0	1.06	1908.0	0.898	1616.0
X DEUCENO	1198.00	—	—	1.19	1426.0	—	—	—	—	—	—	—	—
FENOL	2144.72	0.89	1909.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OLEUN	300.00	1.35	405.0	1.25	375.0	1.72	516.0	3.1	930.0	1.34	402.0	1.368	410.0
SOSA (100%)	1792.00	—	—	—	—	—	—	0.16	287.0	0.114	204.0	0.114	204.0
X SO <sub>2</sub>	525.00	—	—	—	—	—	—	—	—	② 1.32	693.0	—	—
HIDROGENO	1100.00	0.04	44.0	1.3	1300.0	—	—	0.08	88.0	a) 2.0002 b) 0.078	a) 15.0 b) 86.0	0.078	86.0
① AMONIACO	1100.00	1.46	1606.0	1.65	1815.0	0.82	902.0	1.25	1375.0	1.51	1661.0	0.739	813.0
② AZUFRE	375.00	0.68	255.0	1.10	412.0	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	760.00	0.52	395.0	—	—	—	—	—	—	0.41	312.0	—	—
X BICARBONATO DE AMONIO	1000.00	—	—	1.34	1340.0	—	—	—	—	—	—	—	—
SIN MAQUILA	—	—	4614.0	—	6668.0	—	3092.0	—	3880.0	—	a) 5795.0 b) 5266.0	—	3129.0
CON MAQUILA	—	—	2753.0	—	4441.0	—	2190.0	—	2505.0	—	a) 2841.0 b) 2972.0	—	2316.0
SULFATO DE AMONIO \$ SI SE VENDIERA TON EL (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	710.00	4.6	3266.0	5.1	3621.0	2.29	1626.0	4.1	2911.0	4.5	3195.0	1.8	1278.0
	—	—	1348.0	—	3047.0	—	1466.0	—	969.0	—	a) 2000.0 b) 2671.0	—	1851.0
SERVICIOS	—	—	435.0	—	941.0	—	1303.0	—	586.0	—	588.0	—	468.0
TRABAJO DE SUPERVISION	—	—	116.0	—	107.0	—	94.0	—	80.0	—	61.0	—	49.0
MANTEENIMIENTO	—	—	284.0	—	484.0	—	418.0	—	190.0	—	242.0	—	192.0
GASTOS GENERALES	—	—	399.0	—	422.0	—	512.0	—	271.0	—	303.0	—	241.0
\$/TON SIN MAQUILA	—	—	2582.0	—	5001.0	—	3793.0	—	2196.0	—	3265.0	—	2801.0
\$/TON CON MAQUILA	—	—	3987.0	—	6395.0	—	4517.0	—	3632.0	—	4106.0	—	3266.0

NOTAS.

1-) PROPORCIONADOS POR GUANOS Y FERTILIZANTES DE MEXICO. S.A.

2-) "a" LO QUE CONSUME UNIVEX S.A.

"b" LO QUE SE REPORTA EN LA LITERATURA.

quieren un alto costo de capital, por la necesidad de purificación en casi todas sus etapas, intermedias de producción.

El proceso a partir de benceno, se utiliza en los países socialistas, presenta muchos problemas de producción, por su gran número de etapas, su costo directo es superior comparado con los demás quedando con un mínimo de posibilidades para su elección.

El proceso de la Dutch Staatsmijnen N.V. , es el que tiene mayor número de plantas en el mundo; el proceso es extremadamente fácil de operar, se requiere una inversión de bajo capital, comparada con los demás procesos, siendo 1.5% en costo - el proceso de Snia Viscosa, para capacidades similares. Su costo directo, es competitivo y su mayor ventaja es un proceso sumamente estudiado.

El proceso desarrollado por la Dutch Staatsmijnen N.V. llamado "HPO" hidroxilamina, fosfato, oxima con disminución de producción de subproducto; presenta las condiciones económicas más ventajosas, requiere 1.8% más de capital de inversión que el proceso antiguo, para capacidades iguales, pero ha presentado en las plantas existentes, graves problemas en la sección de tratamiento del fosfato con ciclohexano, también en el control y eficiencia del producto.

Del proceso de la Unión Carbide CO. no se tiene mucha información, su ventaja es eliminar la producción de sulfato de amonio, que en México, sería una desventaja, por la política del

gobierno, el precio por esta ruta varía de US\$ 95.00/Ton. US\$ 195.00/Ton. ya que depende directamente de la capacidad de la planta.

El proceso de la Techni-Chem Co. elimina la convencional oximación, transposición de Beckmann y la producción de sulfato de amonio, ha probado ser atractivo económicamente, los costos de operación pueden ser reducidos por el uso de diferentes catalizadores, también está la posibilidad de combinar las etapas de reducción y cristalización y significa una reducción apreciable, en el capital requerido. Es un proceso completamente nuevo que todavía no tiene plantas comerciales.

El producto de la Du Pont de Neumors, se realiza en un medio muy corrosivo, se eleva el costo del equipo y por ende de capital; se obtiene como subproducto 0.4 de ácido adípico por 1.0 de caprolactama, se forma ciclohexilamina, que se usa en la fabricación de plásticos; consta de muchos pasos para su producción, la Du Pont de Neumors Co. cerró una de sus plantas en E.U. por estar tan competido el mercado de exportación.

El proceso de Toyo Rayón Co. es como se ve de menor costo de materias primas, pero con altos gastos de servicios, mantenimiento y gastos generales; el rendimiento total es el mayor; es de 80% con reducción de 2.20 Ton de subproductos, indica que el número de pasos son mínimos. Este proceso sólo tiene plantas en Japón, por el bajo costo de la energía eléctrica y la necesidad de fertilizantes, con mayor contenido de nitrógeno

al que tiene el sulfato de amonio.

El proceso de Snia Viscosa es el único que introduce la nitración y la transposición de Beckmann, en un sólo paso; - su costo directo es el más bajo y consta del menor número de etapas para su producción.

Su mayor desventaja es el estricto control del proceso para evitar sub-reacciones, ya que afectan directamente el producto, es un proceso semi-estudiado, se han presentado algunos problemas en las plantas existentes.

En el apéndice B se muestra una lista de las plantas - existentes en el mundo, con sus capacidades y el proceso a que pertenecen.<sup>7</sup>

La planta de Univex S.A. arrancó en septiembre de 1972 con una capacidad de producción actual de 71% con una tasa de - crecimiento de 10% anual, que es un valor muy conservador, se - calcula que su mayor capacidad será para 1976; se ha empezado a estudiar la ampliación que se espera para este año, ó quizás un poco antes. La planta fue diseñada para absorber dicha ampliación fácilmente, sin tener gran inversión. Consumos probables de caprolactama en México se presentan en la tabla 6.2<sup>8</sup>

Es importante hacer notar que de acuerdo con lo que dispone la ley de Fomento de Industrias Nuevas y necesarios, se obtienen las siguientes exenciones fiscales del Gobierno Federal.

a.- El 100% de los derechos de importación de la maquinaria y los equipos necesarios.

b.- El 100% de pago del impuesto del timbre.

c.- El 100% del pago del impuesto de ingresos mercantiles.

d.- El 30% del impuesto sobre la renta durante un período de 10 años.

Así pues el Gobierno del Estado de Guanajuato, concedió la exención total del pago de impuestos estatales y municipales sobre Industria y Comercio por un período de 25 años.

La localización de la planta en Salamanca Guanajuato, se debió entre otros factores a la cercanía al mercado de materias primas y por encontrarse en el centro de la República.

Sus principales compradores son:

a.- Celanese Mexicana de Ocotlán Jalisco y Toluca Estado de México.

b.- Fibras químicas de Monterrey N.L.

c.- Hylon de México, en el Distrito Federal.

d.- Químex.

e.- Fibras sintéticas.

Actualmente no exportan aunque se tienen pedidos para EE.UU. y en un futuro se piensa exportar para América Latina y Asia.

La única planta existente en Sudamérica, está en Colom-

TABLA 6-2

CONSUMOS PROBABLES DE CAPROLACTAMA PARA LOS PROXIMOS AÑOS.

1967	13,769
1968	15,146
1969	16,661
1970	18,327
1971	22,444
1972	26,244
1973	29,160
1974	32,400
1975	36,000
1976	40,000
1977	44,000
1978	48,400
1979	53,240
1980	58,564

bia con un proceso Dutch Staatsmijnen N.V. y actualmente está saturada; se proyecta tener dos plantas, una en Brasil y otra en Argentina.

El personal en la planta de Univex S.A. se compone de 322 miembros, reportados en: 180 obreros, 80 técnicos y 52 empleados.

Por un acuerdo de la Dutch Staatsmijnen N.V. el costo de tecnología se pagó con acciones, representan éstas un 20% del capital.

Por último el precio de venta de la epsilon-caprolactama es:

8860.00  $\frac{\$}{\text{Ton.}}$  en escamas

8600.00  $\frac{\$}{\text{Ton.}}$  líquida

Se vende sólida sólo a industrias chicas y en estado líquido representa un 97% de ventas. Se transporta en pipas de acero inoxidable, con calentamiento eléctrico y atmósfera de nitrógeno, con acabado de grado alimenticio.

CAPITULO VI.

REFERENCIAS.

- 1).- *Univex S.A.*
- 2).- *P. Hulme and P.E. Turner., Chemical and Process Engineering. nov 1967.*
- 3).- *M. Taverna and M. Chiti., Petrochemical Developments. Hydrocarbón Processing. nov. 1970.*
- 4).- *A.S. Banciu. Caprolactam Manufacture. Chemical and Process Engineering. sep. 1966.*
- 5).- *S.J. Loyson and G.H. Munnink. Petrochemical - Developments. Hydrocarbón Processing. nov. 1972*
- 6).- *Andón.; European Chemical news mayo 2, 1969.*
- 7).- *Andón.; H.P. Construction Boxcore. Hydrocarbón-Processing. & Petroleum Refiner febrero, junio y octubre de 1955 a 1973.*
- 8).- *Edmundo Arzate A. Tesis Profesional. Estudio - para la fabricación de caprolactama en México - por el método fotosintético. U.N.A.M. 1968.*

CAPITULO VII.

CONCLUSIONES.

1.- En el capítulo V (Innovaciones Tecnológicas), los procesos para la manufactura de epsilon-caprolactama, tienden a la eliminación del sulfato de amonio, grado fertilizante como subproducto, debido a su disminución de demanda en el mercado mundial; desplazándolo, productos con mayor contenido de nitrógeno.

2.- Mientras para otros países, la producción de sulfato de amonio, es un problema; en el nuestro no existe tal, ya que si la Compañía Manufacturera pudiera venderlo, sin existir el contrato establecido con Guanos y Fertilizantes de México S.A., los costos de manufactura se abatirían, repercutiendo en el precio de venta actual y con mayor margen de posibilidad de competir con Cias. extranjeras en el mercado de exportación.

3.- El proceso Dutch Staatsmijnen N.V. elegido por UNIVEX S.A. es el adecuado, ya que es el más adaptable al medio socio-económico del País, se obtienen eficiencias óptimas del proceso en nuestras condiciones, hay exportaciones y consecuente desarrollo económico e industrial de México.

4.- La ineficiente industrialización que se padece actualmente, se debe a la compra inapropiada y mal uso de la Tecnología.

*gía, debido a que las técnicas que se adquieren, resultan inadecuadas, pues éstas, se han desarrolladas para países tanto científica, como económicamente diferentes al nuestro y con tamaños de mercado muy distintos; también orilla a una dependencia perdurable del exterior.*

*Por ende, la selección apropiada de Tecnología, conducirá a una planeación eficiente de la Industrialización Química del país.*

APENDICE A

PROPIEDADES DE POLIAMIDAS.

Propiedades	Unidades	Método ASTM	Nylon 11	Nylon 66	Nylon 6,10	Nylon 6
Densidad	-	D792-57T	1.04	1.14	1.09	1.14
Resistencia a la tensión a 73°F	psi	D638-52T	8 500	11 800	8 500	12 000
	psi	D638-52T	6 800	7 600	5 300	7 300
Elongación a 73°F	%	D638-52T	120	60	85	50-90
	%	D638-52T	350	320	300	100-200
Módulo de elasticidad a 73°F	psi	D638-52T	178,000	400,666	280,000	400,000
Dureza	-	D785-51	R 100.5	R118	R118	R118

PROPIEDADES POLIAMIDAS (Cont)

Propiedades	Unidades	Método ASTM.	Nylon 11	Nylon 6,6	Nylon 6, 10	Nylon 6
Temperatura de flujo	°F	D569-48	356	7480	397	419
Coefficiente de expansión térmica lineal.	°F	D696-44	$5.5 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$8.2 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-5}$
Conductividad térmica	Btu/hff <sup>2</sup> °fin	-	1.5	1.7	1.5	1.2
Calor específico	-	-	0.5	0.4	0.4	0.4
Resistencia dieléctrica	volts/mil	D149-55T	430	385	470	480
Constante dieléctrica	1000 ciclos	D150-54T	3.3	3.9	3.6	4.8
Absorción de agua	24 horas	D570-57T	0.4	1.5	0.4	2.3

PROPIEDADES POLIAMIDAS (Cont.)

Propiedades	Unidades	Método ASTM	Nylon 11	Nylon 6,6	Nylon 6,10	Nylon 6
Resistividad volumétrica	OHMS-cm	D257-54T	$4 \times 10^{14}$	$4.5 \times 10^{13}$	$4 \times 10^{14}$	$4.5 \times 10^{13}$
Constante Dielectaica a 1000 ciclos	-	D150-54T	3.5	4.0	4.5	4.8
Factor de Potencia a 1000 ciclos	-	D150-54T	0.03	0.02	0.04	0.05
Absorción de Agua		D570-64T	0.4	1.5	0.4	1.6
Inflamabilidad	lh/min.	D635-44	auto extingible	auto extingible	auto extingible	auto extingible

+Tomado de "Polyamide Resins"; Don E.Floyd; 2a; Reinhold Publishing Corporation, New York.

PROPIEDADES DE POLIAMIDAS (Cont.)

<u>Efectos químicos de:</u>	<u>Comunes para todas</u>
Acidos débiles	Resistente
Acidos fuertes	Son atacados
Alcalis Débiles	Resistente
Alcalis fuertes	Resistente
Alcoholes	Resistente
Esteres	Resistente
Hidrocarburos Alifáticos	Resistente
Hidrocarburos Aromáticos	Resistente

---

APENDICE B.

CAPACIDADES Y PROCESOS DESARROLLADOS EN INSTALACIONES COMERCIALES EXISTENTES.

Proceso. ALLIED CHEMICAL CORP.

<i>Compañía</i>	<i>Localización</i>	<i>Capacidad Ton/año</i>	<i>Fecha de Cons trucción.</i>
<i>Allied Chemical Corp.</i>	<i>Hopewell Va. E.E.U.U.</i>	<i>135 M</i>	<i>1962</i>
<i>Allied Chemical Corp.</i>	<i>Chesterfield Inglaterra.</i>	<i>70 M</i>	<i>1965</i>
<i>Allied Chemical</i>	<i>Columbia S.C.</i>	<i>195 M</i>	<i>1965</i>
<i>Italian Resine</i>	<i>Porto Torres</i>	<i>13 M</i>	<i>1964</i>
<i>Badische Anilin &amp; Soda Fabrik A.G.</i>	<i>Ludwigshafen Alemania.</i>	<i>120 M</i>	<i>1964</i>
<i>Bayer A.G.</i>	<i>Verdingen Alemania.</i>	<i>50 M</i>	<i>1965</i>
<i>Societa Edison</i>	<i>Porto Marghera Italia.</i>	<i>45 M</i>	<i>1966</i>
<i>East German Goverment.</i>	<i>Leuna Alemania</i>	<i>40 M</i>	<i>1970</i>
<i>Chemokomplex</i>	<i>Kazincharcika Hungria.</i>	<i>30 M</i>	<i>1966</i>
<i>Emser Weake</i>	<i>Domat Ems Suiza.</i>	<i>12 M</i>	<i>1967</i>

	<i>Tarnow</i>	16 M	1965
	<i>Polonia</i>		
<i>Industrial Import</i>	<i>Savinesti</i>	15 M	1968
	<i>Rumania.</i>		
<i>Proceso: Dutch Staatsmijnen N.V.</i>			
<i>Hércules Corp.</i>	<i>Hopewell Va</i>	27 M	1959
	<i>E.E.U.U.</i>		
<i>Dutch Staatsmijnen</i>	<i>Geelen Holanda</i>	100 M	1964
<i>Columbia Nipro</i>	<i>Augusta GA.</i>	20 M	1965
	<i>E.E.U.U.</i>		
<i>Staatsmijnen</i>	<i>Geelen Holanda</i>	3 M	1966
<i>Techmohimport</i>	<i>Lissisbansk</i>	50 M	1968
	<i>Rusia.</i>		
<i>Bayer A.G?</i>	<i>Antwerp</i>	70 M	1968
	<i>Belgica.</i>		
<i>Mitsubishi</i>	<i>Kurosaki</i>	30 M	1968
<i>cal Ind.</i>	<i>Japón.</i>		
<i>Honshu Chemical Ind</i>	<i>Wakayama</i>	12 M	1969
	<i>Japón.</i>		
<i>Badische Anilin &amp;</i>	<i>Antwerp</i>	90 M	1970
<i>Soda Fabrik</i>	<i>Belgica.</i>		
<i>Techmashimport</i>	<i>Grodino Rusia</i>	50 M	1970
<i>Dow Badisch Co.</i>	<i>Freeport Tex.</i>	40 M	1971.
	<i>E.E.U.U.</i>		

<i>Techmashimport</i>	<i>Kemerov Rusia</i>	<i>50 M</i>	<i>1971</i>
<i>Monómeros Colombo</i>	<i>Barranquilla</i> <i>Colombia.</i>	<i>20 M</i>	<i>1971</i>
<i>Nupro Inc.</i>	<i>Augusta Georgia</i> <i>E.E.U.U.</i>	<i>50 M</i>	<i>1972</i>
<i>Univer S.A.</i>	<i>Salamanca Gto.</i> <i>México.</i>	<i>40 M</i>	<i>1972</i>
<i>Nupro U.K. Ltd.</i>	<i>Flixborough</i> <i>Inglaterra.</i>	<i>50 M</i>	<i>1972</i>
<i>Modinagar Ltd.</i>	<i>Modinagar</i> <i>India.</i>	<i>60 M</i>	<i>1973</i>
<i>Chung Fertilizer</i> <i>Corp.</i>	<i>Ulsan</i> <i>Corea del Sur</i>	<i>40 M</i>	<i>1973</i>
<i>Hankok Caprolactam</i> <i>Corp.</i>	<i>Ulsan</i> <i>Corea del Sur.</i>	<i>33 M</i>	<i>Eng 1973</i>
<i>Proceso: INVENTA A.G.</i>			
<i>Imperial Chemical</i> <i>Ind.</i>	<i>Severnside</i> <i>Inglaterra</i>	<i>15 M</i>	<i>1962</i>
<i>Ube Kosana</i>	<i>Ube Japón.</i>	<i>6 M</i>	<i>1962</i>
<i>Mitsubishi Chemical</i> <i>Ind.</i>	<i>Kuroasaki Jap.</i>	<i>15.0 M</i>	<i>1965</i>
<i>Gutarot State</i> <i>Fertilizer</i>	<i>Baroda</i> <i>India</i>	<i>20 M</i>	<i>1971</i>

<i>Hindustan Organic Chemi</i>	<i>Bombay India</i>	<i>20 M</i>	<i>1972</i>
<i>Ube Ind. Ltd.</i>	<i>Sakai Japón</i>	<i>70 M</i>	<i>1972</i>
<i>Esso Chemi Ltd.</i>	<i>Plana Costellan España</i>	<i>20 M</i>	<i>1972</i>
<i>Zakłady Azotone</i>	<i>Pulawy Polonia.</i>	<i>50 M</i>	<i>1973</i>
<i>Petkim Petrokimya A.S.</i>	<i>Yarimca Turquía</i>	<i>25 M</i>	<i>1973</i>
<i>Polimex</i>	<i>Pulawy Polonia</i>	<i>50 M</i>	<i>1974</i>
<i>Organización Gral. para ejecución del Plan quinquenal.</i>	<i>Kafrel Dawar Egipto</i>	<i>4 M</i>	<i>1974</i>
<i>Proceso : UNION CARBIDE CORP.</i>			
<i>Unión Carbide Corp.</i>	<i>Taft La. E.E.U.U.</i>	<i>23 M</i>	<i>1967</i>
<i>Shavinigan Chemical Co.</i>	<i>Vareennes Canada.</i>	<i>3.6 M</i>	<i>1965</i>
<i>Proceso : DU PONT DE NEUMOURS &amp; CO.</i>			
<i>Du Pont de Neumours</i>	<i>Beaumont Tex.</i>	<i>22 M</i>	<i>1963</i>

*Proceso: TOYO RAYON CO. LTD.*

<i>Toyo Rayón Co.</i>	<i>Nagoya Japón</i>	<i>100 M</i>	<i>1969</i>
<i>Toyo Caprolactama</i>	<i>Corea</i>	<i>10 M</i>	<i>1970</i>
<i>Tobay Ind. Inc.</i>	<i>Tokai Japón</i>	<i>50 M</i>	<i>1972</i>

*Proceso : SNIA VISCOSA*

<i>Snia Viscosa</i>	<i>Torviscosa Italia</i>	<i>40 M</i>	<i>1970</i>
<i>Soc. Chimica Dauna</i>	<i>Manfredonia</i> <i>Italia.</i>	<i>80 M</i>	<i>1970</i>

*Proceso: HPO PROCES.*

<i>Nypro U.K.</i>	<i>Flixborough</i> <i>Inglaterra</i>	<i>71.5 M</i>	<i>1972</i>
<i>Ube Ind.</i>	<i>Sokor Japón</i>	<i>71.5 M</i>	<i>1974</i>
<i>Columbia Nipro</i> <i>Corp.</i>	<i>Flixborough</i> <i>Inglaterra.</i>	<i>71.5 M</i>	<i>1974</i>