



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) PI0609846-0 A2



\* B R P I 0 6 0 9 8 4 6 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 15/03/2006  
(43) Data da Publicação: 04/05/2010  
(RPI 2052)

(51) Int.Cl.:  
C07D 201/08 (2010.01)  
C07D 223/10 (2010.01)

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR  
(ÉPSILON)-CAPROLACTAMA (CPL) E (ÉPSILON)-  
CAPROLACTAMA (CPL)

(30) Prioridade Unionista: 18/03/2005 US 11/083,728

(73) Titular(es): Invista Technologies, S.à.r.l.

(72) Inventor(es): Gregory S. Kirby, John J. Ostermaier, Sourav K. Sengupta

(74) Procurador(es): Cristiane Araújo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006009232 de 15/03/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/101871 de 28/09/2006

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL) E  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL). As lactamas, em particular a  $\epsilon$ -caprolactama, são produzidas pela ciclização hidrofóbica de aminonitrilas, em particular 6-aminocapronitrila, na fase vapor em uma pluralidade de zonas de reações adiabáticas de leito fixo dispostas sucessivamente em que pelo menos uma porção do calor da reação exotérmica é removida entre cada uma das zonas de reação sucessivas. Realizar a reação dessa maneira requer menos capital para o próprio reator. Descobriu-se ainda que o produto que sai de um sistema de reação pode ser alimentado diretamente em uma unidade de destilação sem necessidade de resfriamento ou armazenamento adicional.



PI0609846 - 0

**"PROCESSO PARA PREPARAR  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL) E  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL)"**

**CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção trata do campo de produção de lactamas a 5 partir de aminonitrilas, e em particular da produção de  $\epsilon$ -caprolactama pela ciclização hidrolítica de fase vapor de 6-aminocapronitrila.

**ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

A  $\epsilon$ -caprolactama é um precursor para a preparação do Nylon-6. O Nylon-6 foi produzido pela primeira vez em 1899 pelo aquecimento do ácido 6-amino-hexanóico. A síntese comercialmente viável do Nylon-6 a partir de  $\epsilon$ -caprolactama foi descoberta por Paul Schlack na I.G. Farbenindustrie em 1938. Atualmente, cerca de aproximadamente 95% da  $\epsilon$ -caprolactama mundial é produzida a partir da oxima de ciclo-hexanona através do rearranjo de Beckmann. O material de partida para a ciclo-hexanona pode ser ciclo-hexano, fenol, ou 15 benzeno. Através de uma série de reduções e/ou oxidações, forma-se a ciclo-hexanona. A seguir, faz-se com que ela reaja com um sal de hidroxilamina, geralmente sulfato para formar a oxima e o sulfato de amônio. A oxima é rearranjada em ácido sulfúrico concentrado, e o sal de sulfato de lactama resultante é neutralizado com amoniaco para formar  $\epsilon$ -caprolactama e sulfato de amônio 20 adicional. Subseqüentemente, a  $\epsilon$ -caprolactama pura é obtida através de diversas etapas de separação e purificação. O processo atual é extremamente "capital-intensive" e gera grandes quantidades de resíduos.

Um método economicamente atraente de produção de caprolactama utiliza a 6-aminocapronitrila como precursor. A patente U.S. No. 25 2,301,964 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) revela um método de fase líquida para produzir lactamas a partir de aminonitrilas e água. A hidrólise e a formação simultânea de lactama se desenvolvem rapidamente com a reação da aminonitrila em uma solução aquosa fraca. São utilizadas temperaturas de

aproximadamente 200°C a aproximadamente 375°C. A aminonitrila e a água são mantidas nessa temperatura reacional por 1 hora no máximo. A reação é de preferência catalisada com sulfeto de hidrogênio.

A Patente U.S. No. 2,357,484 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) revela um processo catalítico de fase vapor para preparar amidas N-substituídas que compreende passar uma mistura vaporizada de água e uma aminonitrila alifática, que contém pelo menos uma fração aminonitrila, sobre(por) um catalisador de tipo desidratação a uma temperatura que varia tipicamente de aproximadamente 150°C a aproximadamente 500°C por 1 minuto no máximo. Quando é utilizada uma aminonitrila alifática de cadeia aberta, na qual os grupos amino e nitrila são separados por pelo menos dois átomos de carbono em relação contígua, o produto obtido é uma lactama.

A Patente U.S. No. 6,353,101 (BASF) revela a ciclização hidrolítica de aminonitrilas, 6-aminocapronitrila em particular, em lactamas, ε-caprolactama em particular, na fase vapor utilizando catalisadores de óxido de metal. Foi divulgado o uso de um leito único ou de um leito único dividido em várias trays(placas) com adição de reagentes ou gases inertes. Adicionalmente, foi sugerido o uso de uma ou mais câmaras de reação, tais como um reator multitungular.

A Patente U.S. No. 6,069,246 (Rhodia) revela um método de produção de caprolactama a partir de 6-aminocapronitrila e água por ciclização hidrolítica de fase vapor, seguida da purificação da caprolactama por destilação. A fim de evitar a formação de oligômeros durante a etapa de destilação no método, o produto de reação de 6-aminocapronitrila e água é resfriado a uma temperatura inferior a aproximadamente 150°C e, se necessário, armazenado antes de ser destilado. Tanto o resfriamento quanto a manutenção quanto o armazenamento aumentam o capital e o custo operacional do processo.

Seria, portanto, desejável dispor de um processo de produção de caprolactama a partir de 6-aminocapronitrila no qual não haja necessidade de resfriamento ou armazenamento antes da destilação. A presente invenção fornece esse processo.

5

#### DESCRÍÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

As lactamas, em particular a  $\epsilon$ -caprolactama, são produzidas de acordo com a presente invenção pela ciclização hidrolítica de aminonitrilas, em particular 6-aminocapronitrila, na fase vapor em uma pluralidade de zonas de reação de leito fixo adiabáticas sucessivas em que pelo menos uma porção do calor da reação exotérmica é removida entre cada uma das zonas de reação sucessivas. Realizar a reação dessa maneira requer menos capital para os reatores. Constatou-se também que o produto que sai desse sistema reacional pode ser alimentado diretamente em uma unidade de destilação sem necessidade de resfriamento ou armazenamento adicionais. A presente invenção é, portanto, um processo para preparar  $\epsilon$ -caprolactama pela ciclização hidrolítica de 6-aminocapronitrila na fase vapor, processo esse que compreende colocar em contato uma mistura superaquecida de vapor de 6-aminocapronitrila e vapor de água com um catalisador em uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas sucessivas; em que a mistura de vapor superaquecida é alimentada em uma primeira zona de reação e um produto de reação final que compreende caprolactama é removido de uma zona de reação final, em que outro produto de reação intermediário é removido de cada zona de reação antes da zona final de reação, resfriado e alimentado na zona de reação seguinte; e separar a caprolactama do produto de reação final por destilação.

#### DESCRÍÇÃO DOS DESENHOS

Os desenhos consistem de duas figuras, Figs. 1 e 2, que ilustram dois modos de realização da presente invenção.

### DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção envolve a preparação e a separação de uma lactama pela reação de uma aminonitrila alifática com água na presença de um catalisador ácido sólido, sendo que a aminonitrila alifática possui a fórmula 5 geral (I):



na qual R é um grupo alquíleno que possui de 3 a 12 átomos de carbono. O composto de fórmula (I) preferido é a 6-aminocapronitrila (ACN), que produz  $\epsilon$ -caprolactama (CPL), cuja polimerização leva à síntese do Nylon-6.

10 A Fig. 1 mostra um sistema 100 que ilustra um modo de realização da presente invenção. Uma corrente de 6-aminocapronitrila (ACN) 112 e uma corrente de água 114 são introduzidas em um misturador 116. A razão molar de ACN para a água é mantida de preferência na faixa de aproximadamente 1 a 10. A corrente de ACN 112 pode conter 15 aproximadamente 0 a 1000 ppm de tetra-hidroazepina (THA) e aproximadamente 0 a 1% em peso de dímero de ACN. A corrente de ACN 112 e a corrente de água 114 devem conter menos de 0,1% em peso de oxigênio dissolvido que pode ser obtido protegendo a ACN e a água com nitrogênio antes de alimentar o misturador 116. O misturador 116 mistura intimamente a 20 corrente de ACN 112 e a corrente de água 114. Pode-se utilizar misturador estático, tal como um misturador Kenix®. Uma mistura de ACN e água 118 é produzida pelo misturador 116 e introduzida a seguir em um vaporizador 120. O calor 122 é fornecido para vaporizar a mistura de ACN/água 118 para produzir uma mistura de vapor de ACN e vapor de água 124. Um sistema de 25 aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água ou óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical Company sob a marca comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizada para fornecer o calor 122. A mistura

de vapor de ACN/vapor de água é introduzida em um superaquecedor 126 no qual a mistura de vapor de ACN/vapor de água é depois aquecida a uma temperatura na faixa de aproximadamente 220°C a aproximadamente 300°C para produzir uma mistura superaquecida de ACN/vapor 128. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água de alta pressão ou de óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical Company sob a marca comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizado para fornecer calor 125 ao superaquecedor 126.

O vapor de ACN/vapor de água superaquecido 128 é então introduzido na primeira de uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas sucessivas 130, 140, 150, 160, 170. Cada zona de reação 130, 140, 150, 160, 170 contém um catalisador (não representado). Para fins meramente ilustrativos e sem qualquer caráter limitativo, a Fig. 1 ilustra um sistema 100 que compreende cinco (5) zonas de reação adiabáticas sucessivas, especificamente uma primeira zona de reação 130, uma segunda zona de reação 140, uma terceira zona de reação 150, uma quarta zona de reação 160 e uma zona final de reação 170. Duas (2) ou dez (10) ou mais zonas de reação podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção. As zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170 podem ter o mesmo tamanho ou tamanhos diferentes, i.e. a quantidade de catalisador pode ser igual ou diferente em diferentes zonas de reação. Em uma versão preferida, a quantidade de catalisador em cada zona de reação aumenta através das zonas de reação sucessivas, sendo que a menor quantidade de catalisador é encontrada na primeira zona de reação 130 e a maior quantidade de catalisador na zona de reação final 170. As zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170 podem ter qualquer diâmetro. As zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170 devem ser isoladas para minimizar a perda de calor. As zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170 podem ser

dotadas de sensores de temperatura, por exemplo, termopares para medir a temperatura em diferentes locais no interior das zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170.. O catalisador é de preferência um catalisador ácido sólido.

Os ácidos sólidos são definidos como aquelas substâncias que possuem prótons ou centros catiônicos coordenadamente insaturados sobre sua superfície (*Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents* by James H. Clark, VCH Publishers, Inc., N.Y., 1994). Com base na definição acima, os catalisadores ácidos sólidos estão de modo geral classificados em duas categorias, denominadas: Ácidos de Brønsted e Ácidos de Lewis. Os primeiros tendem a dar um próton, ao passo que os últimos mostram a tendência de aceitar um par de elétrons (*New Solid Acids and Bases -- Their Catalytic Properties*, by Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., e Hattori, H., Elsevier, 1989). Como exemplos de Ácidos de Brønsted apropriados pode-se citar:

- 15 1. Óxidos simples (por exemplo, sílica, alumina, titânia, etc.);  
2. Óxidos mistos (por exemplo, sílica-alumina, zeólitos, etc.);  
3. Minerais de argila naturais e sintéticos (por exemplo, montmorillonita, etc.);  
4. Ácidos suportados (por exemplo, sílica-ácido sulfúrico, zircônia sulfatada, alumina fluorada, etc.); e  
20 5. Sólidos que contêm moléculas de água ativadas (por exemplo, sulfatos hidratados, etc.).

O triflato de ítrio e o cloreto de alumínio sobre sílica são exemplos de catalisadores de Ácido de Lewis sólidos apropriados.

25 No modo de realização da presente invenção em que é utilizado um catalisador ácido sólido, a reação de ciclização hidrolítica pode ocorrer na superfície do catalisador. Além da reação de ciclização hidrolítica desejada, reações que são predominantemente catalisadas na superfície podem levar a

reações intermoleculares não seletivas. As reações intermoleculares dão tipicamente origem a derivados oligoméricos. Entretanto, no caso dos catalisadores ácidos sólidos microporosos (por exemplo, os zeólitos), as reações de ciclização são favorecidas em relação às reações intermoleculares 5 devido à forma e ao tamanho dos poros e à natureza de absorção do reagente ou fração intermediária no interior dos poros do catalisador ácido sólido. Os poros do catalisador ácido sólido são de preferência dimensionados para permitir a difusão do reagente e das frações do produto embora restrinjam a formação de partículas maiores como resultado de reações intermoleculares.

10 Nos catalisadores ácidos sólidos microporosos, as reações intermoleculares podem ser eliminadas mais tarde por passivação da superfície externa do catalisador ácido sólido.

Os catalisadores ácidos sólidos preferidos para uso na presente invenção são escolhido no grupo constituído de  $\gamma$ -alumina, sílica e titânia, tal 15 como descrito nas Patentes U.S. Patent. 6,262,259; 4,625,023; e 6,353,101. A  $\gamma$ -alumina é um catalisador ácido sólido preferido. O catalisador pode estar na forma de grãos, granulados ou extrudados. Tipicamente, cada sistema utiliza apenas um catalisador no sistema, embora isso não deva ser entendido de forma alguma como uma limitação.

20 O vapor ACN/vapor de água superaquecido 128 entra na primeira zona de reação 130. Depois entrar em contato ali com o catalisador, pelo menos uma porção da ACN é submetida a uma reação de catalisação hidrolítica que produz  $\epsilon$ -caprolactama. Um primeiro produto de reação 132 é produzido na primeira zona de reação 130, que compreende ACN não reagida, 25 água não reagida e CPL. A reação de ciclização hidrolítica é exotérmica e portanto a temperatura dos conteúdos da primeira zona de reação 130 aumenta como resultado da reação. Conseqüentemente, a temperatura do primeiro produto de reação 132 é mais elevada do que a temperatura da ACN/

vapor superaquecida 128 que entra na primeira zona de reação 130. A elevação de temperatura depende da reação de calor, da quantidade de catalisador na primeira zona de reação, da temperatura, velocidade de fluxo e razão molar de ACN para água no vapor de ACN/vapor de água 5 superaquecido 128 que entra na primeira zona de reação 130.

O primeiro produto de reação 132 é então introduzido em um primeiro dispositivo de resfriamento 134 em que o calor 136 é removido do primeiro produto de reação 132 para produzir um primeiro produto de reação resfriado 138. O primeiro dispositivo de resfriamento 134 pode ser um trocador 10 de calor.

O primeiro produto de reação resfriado 138 é então introduzido em uma segunda zona de reação 140. Na segunda zona de reação 140, após entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no primeiro produto de reação resfriado 138 é submetida a uma 15 ciclização hidrolítica para produzir CPL e reação de calor. Um segundo produto de reação 142, que compreende ACN não reagida, água não reagida, CPL e amoníaco, é produzido. A temperatura do segundo produto de reação 142 é mais elevada do que a temperatura do primeiro produto de reação resfriado 138 que entrou na segunda zona de reação 140. O segundo produto de reação 20 142 é então introduzido em um segundo dispositivo de resfriamento 144 no qual o calor 146 é removido do segundo produto de reação 142 para produzir um segundo produto de reação resfriado 148.

O segundo produto de reação resfriado 148 é então introduzido em uma terceira zona de reação 150. Nessa terceira zona de reação 150, após 25 entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no segundo produto de reação resfriado 148 é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e reação de calor. Um terceiro produto de reação 152 que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e

CPL é produzido e retirado dessa terceira zona de reação 150. A temperatura do terceiro produto de reação 152 é mais elevada que a do segundo produto de reação resfriado 148 que entrou na terceira zona de reação 150. O terceiro produto de reação 152 é introduzido em um terceiro dispositivo de resfriamento 154 no qual o calor 156 é removido do terceiro produto de reação 152 para produzir um terceiro produto de reação resfriado 158.

O terceiro produto de reação resfriado 158 é introduzido em uma quarta zona de reação 160. Nessa quarta zona de reação 160, após entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no terceiro produto de reação resfriado 158 é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e reação de calor. Um quarto produto de reação 162 que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido e retirado de uma quarta zona de reação 160. A temperatura do quarto produto de reação 162 é mais elevada do que a do terceiro produto de reação resfriado 158 que entrou na quarta zona de reação 160. O quarto produto de reação 162 é introduzido no quarto dispositivo de resfriamento 164 no qual o calor 166 é removido do quarto produto de reação 162 para produzir um quarto produto de reação resfriado 168.

O quarto produto de reação resfriado 168 é introduzido na zona de reação final 170. Nessa zona de reação final 170, após entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no quarto produto de reação resfriado 168 é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um produto de reação final 172 que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido e retirado da zona de reação final 170.

As zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170 e os dispositivos de resfriamento intermediários 134, 144, 154, 164 são operados de modo que a temperatura do produto de reação final 172 se situe na faixa de

aproximadamente 225°C a aproximadamente 350°C, de preferência aproximadamente 250°C a aproximadamente 325°C. O técnico no assunto pode determinar a quantidade de resfriamento que deve ser realizada por cada dispositivo de resfriamento intermediário 134, 144, 154, 164 a fim de 5 corresponder a essas faixas de temperatura. As reações são geralmente realizadas a uma pressão de aproximadamente 0,01 bar absoluto a aproximadamente 10 bares absolutos (aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 kPa), de preferência entre aproximadamente 1 a aproximadamente 3 bares absolutos (aproximadamente 100 a aproximadamente 300 kPa). As 10 reações podem ser realizadas na presença de um gás inerte, por exemplo, argônio ou nitrogênio, e nesse caso o gás inerte pode estar presente em um excesso de até 100 vezes em relação à aminonitrila.

As zonas de reação 130, 140, 150, 160, 170 e os dispositivos de resfriamento intermediários 134, 144, 154, 164 podem ser recipientes 15 separados ou duas quaisquer ou mais zonas de reação sucessivas com resfriamento intermediário podem ser integrados em um recipiente grande.

O produto de reação final 172 é então introduzido em uma coluna de destilação 174. Um destilado 176 que compreende amoníaco, água, e constituintes com ponto baixo de ebulação é separado da cauda da coluna 178 20 que compreende CPL, ACN, água, e constituintes com ponto elevado de ebulação. A coluna de destilação 174 contém tipicamente enchimento estruturado (não representado). A coluna de destilação 174 opera de tal modo que o destilado 176 seja de preferência removido a uma temperatura de aproximadamente 97°C e a cauda da coluna 178 é de preferência mantida a uma temperatura superior a 25 aproximadamente 100°C. A coluna de destilação 174 é de preferência operada a aproximadamente a pressão atmosférica e a uma razão de refluxo de aproximadamente 0,1 a 1,0, de preferência a aproximadamente 0,45 to 0,75. A alimentação de vapor 172 que sai da zona de reação final 170 é em geral

introduzida substancialmente no meio da coluna de destilação 174.

A velocidade espacial horária ponderal (WHSV) da ACN situa-se tipicamente na faixa de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 g ACN por g de catalisador por hora, de preferência dentro da faixa de aproximadamente 5 0,5 a aproximadamente 2,0 g de ACN por g de catalisador por hora. As conversões com base na ACN situam-se na faixa de aproximadamente 70 a 99,9%, de preferência superior a 90%. A seletividade da formação de CPL situa-se de preferência acima de 85%, de preferência acima de 90%, mais particularmente acima de 95%. Esses valores de conversão e seletividade 10 podem se atingidos para uma vida do catalisador de mais de 750 g CPL produzidos por g de catalisador.

A Fig. 2 mostra um sistema 200 que descreve um segundo modo de realização da presente invenção. Uma corrente de ACN 212 e a corrente de água 214 são então introduzidas em um misturador 216. A razão molar da 15 água para ACN é de preferência mantida na faixa de aproximadamente 1:1 a 10:1. A corrente de ACN 212 pode conter aproximadamente 0 a 1000 ppm de tetra-hidroazepina (THA) e aproximadamente 0 a 1% em peso de dímero de ACN. A corrente de ACN 212 e a corrente de água 214 devem conter menos de aproximadamente 0,1% em peso de oxigênio dissolvido que pode ser 20 atingido protegendo a ACN e água com nitrogênio antes da alimentação no misturador 216. O misturador 216 mistura intimamente a corrente de ACN 212 e a corrente de água 214. Pode-se utilizar um misturador estático, tal como um misturador Kenix®. Uma mistura de ACN e água 218 é produzida pelo misturador 216 e introduzida a seguir em um vaporizador 220. O calor 222 é 25 fornecido para vaporizar a mistura de ACN/água 218 para produzir uma mistura de vapor de ACN e vapor de água 224. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água ou óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância

vendida pela Dow Chemical Company sob a marca comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizada para fornecer o calor 222. A mistura vapor de ACN/vapor de água 224 é introduzida em um superaquecedor 226 no qual a mistura de vapor de ACN/vapor de água 224 é mais tarde aquecida a uma temperatura situada 5 na faixa de aproximadamente 220°C a aproximadamente 300°C para produzir uma mistura superaquecida de vapor de ACN/vapor de água 228. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água de alta pressão ou óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical 10 Company sob a marca comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizada para fornecer o calor 225 ao superaquecedor 226.

O vapor de ACN/vapor de água superaquecido é então introduzido no primeiro de uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas sucessivas 230, 240, 250, 260, 270. Cada zona de reação 230, 240, 250, 260, 15 270 contém um catalisador (não representado). Para fins meramente ilustrativos e sem qualquer caráter limitativo, a Fig. 2 ilustra um sistema 200 que compreende cinco (5) zonas de reação adiabáticas sucessivas, especificamente uma primeira zona de reação 230, uma segunda zona de reação 240, uma terceira zona de reação 250, uma quarta zona de reação 260 20 e uma zona de reação final 270. De duas (2) a dez (10) ou mais zonas de reação podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção. As zonas de reação 230, 240, 250, 260, 270 podem ser do mesmo tamanho ou de tamanhos diferentes, isto é, a quantidade de catalisador pode ser igual ou diferente em diferentes zonas de reação. Em uma versão preferida, a 25 quantidade de catalisador em cada zona de reação aumenta através das zonas de reação sucessivas, com a menor quantidade de catalisador encontrada na primeira zona de reação 230 e a maior quantidade de catalisador encontrada na zona final de reação 270. O diâmetro das zonas de reação 230, 240, 250,

260, 270 não é crítico. As zonas de reação 230, 240, 250, 260, 270 devem ser bem isoladas para minimizar a perda de calor. As zonas de reação 230, 240, 250, 260, 270 podem ser dotadas de sensores de temperatura, por exemplo, termopares para medir a temperatura em diferentes locais no interior das 5 zonas de reação 230, 240, 250, 260, 270. O catalisador é de preferência um catalisador ácido sólido, tal como descrito anteriormente.

O vapor de ACN/vapor de água superaquecido 228 entra na primeira zona de reação 230. Após entrar em contato nessa zona com o catalisador, pelo menos uma porção de ACN é submetida a uma reação de 10 ciclização hidrolítica que produz  $\epsilon$ -caprolactama. Um primeiro produto de reação 232 é produzido na primeira zona de reação 230, que compreende ACN não reagida, água não reagida e CPL. A reação de ciclização hidrolítica é exotérmica e, portanto, a temperatura dos conteúdos da primeira zona de reação 230 aumenta como resultado da reação. Conseqüentemente, a temperatura do 15 primeiro produto de reação 232 é mais elevada do que a temperatura do vapor de ACN/vapor de água 228 que entrou na primeira zona de reação 230. O aumento de temperatura depende do calor da reação, da quantidade de catalisador na primeira zona de reação, da temperatura, da velocidade de fluxo e da razão molar de ACN para a água no vapor de ACN/vapor de água 228 superaquecido que 20 entra na primeira zona de reação 230.

O primeiro produto de reação 232 é introduzido em um primeiro dispositivo de resfriamento 234 no qual um líquido de injeção frio 236 é adicionado ao primeiro produto de reação 232 para produzir um primeiro produto de reação resfriado 238. O primeiro dispositivo de reação 234 pode ser 25 um recipiente de mistura separado ou uma parte integrante da primeira zona de reação 230. O líquido de injeção frio 236 pode ser escolhido no grupo constituído de água, metanol, etanol, 6-aminocapronitrila,  $\epsilon$ -caprolactama, amoníaco, hexametileno diamina, e misturas de dois ou mais desses

compostos. A água é um líquido preferido de reação 236. O resfriamento pela eliminação por calor sensível do primeiro produto de reação é realizado pelo calor latente necessário para a vaporização do líquido de injeção frio. Devido ao fato da mudança na entalpia específica para resfriar o produto de reação ser 5 uma fração da entalpia específica necessária para vaporizar o líquido de injeção frio a quantidade necessária de líquido de injeção frio é pequena em comparação com a quantidade do primeiro produto de reação.

O primeiro produto de reação resfriado 238 é então introduzido em uma segunda zona de reação 240, após contato com o catalisador que ali se 10 encontra, pelo menos uma porção da ACN no primeiro produto de reação resfriado 238 é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um segundo produto de reação 242 que compreende ACN não reagido, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido. A temperatura do segundo produto de reação 242 é mais elevada que do primeiro produto de reação 238 que entrou na 15 segunda zona de reação 240. O segundo produto de reação 242 é introduzido em um segundo dispositivo de reação 244 em que um líquido de injeção frio 246 tal como descrito acima é adicionado ao segundo produto de reação 242 para produzir um segundo produto de reação resfriado 248.

O segundo produto de reação resfriado 248 é introduzido em uma 20 terceira zona de reação 250. Nessa terceira zona de reação 250 após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no segundo produto de reação resfriado 248 é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um terceiro produto de reação 252 que compreende ACN não reagido, água não reagida, amoníaco não 25 reagido, e CPL é produzido. A temperatura do terceiro produto de reação 252 é mais elevada que a do segundo produto de reação 248 que entrou na terceira zona de reação 250. O terceiro produto de reação 252 é introduzido em um terceiro dispositivo de resfriamento 254 em que um líquido de resfriamento 256,

tal como descrito anteriormente, é adicionado ao terceiro produto de reação **252** para produzir um terceiro produto de reação resfriado **258**.

O terceiro produto de reação **258** é introduzido em uma quarta zona de reação **260**. Nessa quarta zona de reação **260**, após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no terceiro produto de reação resfriado **258** é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um quarto produto de reação **262**, que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido. A temperatura do quarto produto de reação **262** é mais elevada que a do terceiro produto de reação resfriado **258** que entrou na quarta zona de reação **260**. O quarto produto de reação **262** é introduzido em um quarto dispositivo de resfriamento **264**, em que um líquido de injeção frio **266**, tal como descrito anteriormente, é adicionado ao quarto produto de reação **262** para produzir um quarto produto de reação resfriado **268**.

Como no primeiro dispositivo de reação **234**, os dispositivos de resfriamento **244**, **254**, e **264** pode ser recipientes de mistura separados ou partes integrantes das zonas de reação **240**, **250** e **260**, respectivamente.

O quarto produto de reação resfriado **268** é introduzido em uma zona final de reação **270**. Nessa zona final de reação **270**, após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no quarto produto de reação resfriado **268** é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um produto de reação final **272** que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzida.

A zona final de reação **270** e os dispositivos de resfriamento intermediários **234**, **244**, **254**, e **264** são operados de modo que a temperatura do produto final de reação **272** se situe na faixa de aproximadamente 225°C a aproximadamente 350°C, de preferência aproximadamente 250°C a aproximadamente 325°C. O técnico no assunto pode determinar a quantidade

de resfriamento que pode ser produzida por cada dispositivo de resfriamento intermediário 234, 244, 254, 264 para corresponder a essas faixas de temperatura. As reações são geralmente realizadas a uma pressão de 0,01 a 10 bars absolutos (1 a 1000 kPa), de preferência entre 1 a 3 bars absolutos 5 (100 a 300 kPa). As reações podem ser realizadas na presença de um gás inerte, por exemplo argônio ou nitrogênio, e nesse caso o gás inerte pode estar presente em um excesso de 100 vezes em relação à aminonitrila.

O produto final de reação 272 é então introduzido em uma coluna de destilação 274. Um destilado 276 que compreende amoníaco e água é 10 separado de caudas da coluna 278 que compreende CPL, ACN, e água. A coluna de destilação 274 contém tipicamente enchimento estruturado. A coluna de destilação 274 opera de modo tal que o destilado 276 seja de preferência removido a uma temperatura de aproximadamente 97°C e a cauda da coluna 15 278 é de preferência mantida a uma temperatura superior a aproximadamente 100°C. A coluna de destilação 274 é operada de preferência a aproximadamente à pressão atmosférica e a uma razão de refluxo de aproximadamente 0,1 to 1,0, de preferência a aproximadamente 0,45 a 0,75. O alimentador de vapor 272 que sai da zona final de reação 270 é em geral introduzido substancialmente no meio da coluna de destilação 274.

20 A velocidade espacial horária ponderal (WHSV) da ACN situa-se tipicamente na faixa de 0,1 to 5 g ACN por g de catalisador por hora, de preferência na faixa de 0,5 a 2,0 g ACN por g de catalisador por hora. As conversões com base na ACN situam-se na faixa de aproximadamente 70 a 99,9%, de preferência acima de 90%. A seletividade da formação de CPL é 25 geralmente superior a 85%, de preferência superior a 90%, em particular de preferência superior a 95%. Esses valores de conversão e seletividade podem ser obtidos um tempo de vida do catalisador superior a 750 g de CPL produzidos por g de catalisador.

Em outro modo de realização da presente invenção (não ilustrado), pode-se usar uma combinação de trocadores de calor e líquidos de injeção frios para resfriar os produtos de reação intermediários entre zonas de reação sucessivas.

5 Em outro modo de realização da presente invenção (não ilustrado), pelo menos uma pequena porção de ACN recentemente resfriada (por exemplo, 112 e 212 das Figs. 1 e 2) pode ser introduzida em qualquer etapa de reação depois da primeira zona de reação 130, 230. Pelo menos uma porção de qualquer produto de reação intermediário (antes ou depois do resfriamento por troca de calor 10 ou injeção fria) pode também ser introduzida diretamente em qualquer zona de reação depois da zona de reação que a produziu.

Em outro modo de realização da presente invenção (não ilustrado), pelo menos uma porção de um produto de reação intermediário (antes ou depois do resfriamento por troca de calor ou injeção fria) ou pelo 15 menos uma porção do produto final de reação depois do resfriamento pode ser novamente reciclado para a entrada da mesma zona de reação que a produziu ou para a entrada de qualquer outra zona de reação que antecede a zona de reação que a produziu.

A desativação de um catalisador é uma parte integrante do ciclo 20 de vida de um catalisador. Conseqüentemente, a regeneração do catalisador desempenha um papel importante na economia do processo total. Na presente invenção, depois que o catalisador é desativado para um certo nível, ou seja, a conversão da ACN e/ou a seletividade da CPL cai abaixo de um valor predefinido, o catalisador pode ser regenerado e sua atividade e seletividade 25 podem ser restauradas para substancialmente seu valor original.

Quando a atividade e/ou a seletividade do catalisador cair abaixo de um valor predeterminado, primeiramente o fluxo de ACN pode ser interrompido, ao passo que o fluxo da corrente superaquecida é mantida.

Depois de deixar passar vapor de água através do sistema do reator por aproximadamente 1 a 10 horas, de preferência por aproximadamente 2 a 5 horas, a temperatura do superaquecedor pode ser ajustada para aproximadamente 270°C e ar pode ser adicionado a seguir ao sistema, de 5 preferência antes do primeiro reator, em uma velocidade tal que permita controlar o local do “lugar quente”. O “lugar quente” é o local no reator de leito fixo em que ocorre uma excursão rápida de temperatura devido a uma reação exotermica. O “lugar quente” é portanto de preferência controlado de que modo a se deslocar progressivamente ao longo do comprimento dos reatores a partir 10 do primeiro reator. A temperatura máxima do “lugar quente” deve ser controlada entre aproximadamente 500°C e aproximadamente 750°C, de preferência entre aproximadamente 550°C e aproximadamente 700°C, para regenerar substancialmente o leito total do catalisador, e ao mesmo tempo minimizar o efeito sobre a atividade do catalisador de uma sinterização em alta 15 temperatura. O processo de regeneração é tipicamente considerado concluído quando o processo exotérmico de temperatura em cada reator desaparece. O fluxo de ar é então desligado, e espera-se até que o oxigênio seja suficientemente purgado do sistema, a temperatura do superaquecedor é ajustada ao valor desejado e o alimentador de ACN é ligado.

20 Deve-se observar que os exemplos a seguir são apresentados para demonstrar mais detalhadamente e ilustrar melhor os vários aspectos e características individuais da presente invenção e devem ser entendidos como não-limitativos. Eles se destinam a ilustrar a presente invenção, mas de forma alguma a limitá-la indevidamente.

25

### EXEMPLO 1

A ciclização hidrolítica da ACN foi realizada em um sistema de reator adiabático integrado de cinco etapas com resfriamento intermediário, seguida de uma coluna de destilação para a separação do produto. O

equipamento experimental é constituído de:

- Dois tambores de alimentação, um dos quais contém água destilada, e o outro, ACN. Os dois tambores de alimentação foram mantidos sob uma manta de nitrogênio e borrifados com nitrogênio para remover o oxigênio dissolvido.
- Um vaporizador que é constituído de um tubo em um invólucro de aço inoxidável de 1 ½ polegada aquecido por vapor a 140 psig no invólucro. Este foi alimentado a partir dos tambores de alimentação por duas bombas de medição (FMI). Um misturador Kenix® foi fixado entre o vaporizador e as bombas FMI para assegurar a mistura completa dos reagentes. Uma canalização foi ligada ao fundo do vaporizador para drenagem a partir do vaporizador, se for necessário.
- Um superaquecedor aquecido eletricamente, que levou o vapor a partir do vaporizador e superaqueceu esse vapor à temperatura de entrada do primeiro reator.
- Cinco reatores bem isolados com resfriamento intermediário ou alimentação ou condições para injetar água de resfriamento nos reatores. Os reatores foram feitos de tubos de aço inoxidável de 1 ½ polegada. Os comprimentos dos leitos de catalisador para as etapas 1 a 5 foram de 9, 12, 18, 26 e 84 polegadas, respectivamente. Os cinco reatores foram carregados com 165,4, 272,8, 364,4, 505,6, e 1429,4 g de catalisador  $\gamma$ -alumina, respectivamente, na forma de extrudados cilíndricos. Cintas de aquecimento enroladas em torno do reator foram controladas manualmente por reostatos de potência projetados para compensar o calor perdido através da isolação do reator, que pode ser substancial nessa escala experimental muito pequena em que a área de superfície para as razões de volume são significativamente maiores que em escala de fabricação comercial. Um poço termométrico foi instalado ao longo do comprimento dos quatro primeiros

reatores, que continham dois termopares de pontos múltiplos para medir vinte temperaturas ao longo do comprimento do reator. O quinto reator continha um termopar interno em cada extremidade do reator para monitorar as temperaturas de entrada e de saída. Um conduto aquecido de transferência de calor que atuava como um resfriador ligava o quarto e o quinto reatores.

Os reatores foram carregados com extrudados cilíndricos de 1/8" de catalisador de catalisador de  $\gamma$ -alumina obtidos junto à Degussa (densidade aparente de 0,7551 g/cm<sup>3</sup>; e área superficial BET de 350 m<sup>2</sup>/g). A alimentação compreendida 30 g/min de ACN e 30 g/min de água, WHSV de 1.0 hr<sup>-1</sup>. O sistema ran com temperaturas de entrada/saída dos cinco reatores a aproximadamente 295°C/307°C, 302°C/307°C, 288°C/312°C, 296°C/300°C, e 260°C/290°C, respectivamente, para um tempo total on stream de 8 horas. O sistema funciona a uma pressão ligeiramente superior a 1 atm.

A saída do quinto reator foi conectada à entrada de uma coluna de destilação. O vapor alimentado a partir da saída do quinto reator foi alimentado substancialmente no meio de uma coluna de destilação, que foi mantida à pressão atmosférica. A coluna de destilação separou amoníaco, água, e impurezas com pontos baixos de ebulação dos produtos de reação que compreendem CPL, amoníaco, água, ACN não convertida, e pequenas quantidades de outras impurezas com pontos baixos e elevados de ebulação que foi eluída a partir de um sistema de reator de cinco etapas.

O amoníaco, a água e as impurezas com pontos baixos de ebulação foram condensados em um condensador fixado na parte superior da coluna de Oldershaw e uma porção variável voltada para a parte superior da coluna como refluxo para manter a temperatura do condensador a 97°C (razão de refluxo de 0,65). A parte superior do condensador está conectada a um coletor de ventilação para descarregar pequenas quantidades de gases/vapores não condensáveis que emanam da coluna de destilação.

CPL, água, e outros componentes (impurezas) com pontos elevados de ebulação foram coletados em um reboiler (ou cadiño) na parte inferior da coluna de Oldershaw. O produto líquido contendo CPL e aproximadamente 25% em peso de água foi continuamente removido do reboiler por uma bomba de medição (FMI) e coletada em um tambor de 55 galões. As análises do produto líquido mostraram uma seletividade de 99,6% para a CPL e uma conversão de ACN total de 95%. O rendimento resultante de 94,6% de CPL permaneceu aproximadamente constante para a duração total de 8 horas de funcionamento. As análises do produto líquido não mostram qualquer mudança significativa no nível de impurezas em comparação com o da saída do quinto reator.

#### EXEMPLO 2

De modo análogo ao Exemplo 1, um segundo funcionamento foi realizado essencialmente sob condições idênticas, com a exceção do fato da composição de alimentação foi reduzida para 20 g/min de ACN e 20 g/min de água. As análises do produto coletado no reboiler/cadiño da coluna de Oldershaw mostraram uma seletividade de 99,6% para a CPL e uma conversão de ACN total de 98,7%. O rendimento resultante de 98,3% de CPL permaneceu aproximadamente constante para a duração total de 7 horas de funcionamento. As análises do produto não mostram qualquer mudança significativa no nível de impurezas em comparação com o da saída do quinto reator.

REIVINDICAÇÕES1. PROCESSO PARA PREPARAR  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA

(CPL), pela ciclização hidrolítica de 6-aminocapronitrila (ACN) na fase vapor, processo esse que compreende:

5                   (a) colocar em contato uma mistura superaquecida de vapor de aminocapronitrila e vapor de água com um catalisador em uma pluralidade de zonas de reação adiabática dispostas em sucessão e que contêm o catalisador, começando com uma primeira zona de reação e terminando com uma zona final de reação, em que a mistura de vapor superaquecida é alimentada na primeira zona de reação, e um produto final de reação que compreende CPL é removido da zona final de reação, e de cada zona de reação antes da zona final de reação um produto intermediário de reação é retirado, resfriado e alimentado a seguir na zona de reação seguinte; e

10                  (b) separar a CPL do produto final de reação por destilação.

15                  2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a 6-aminocapronitrila na mistura alimentada contém aproximadamente 0 a aproximadamente 1000 ppm de tetra-hidroazepina e aproximadamente 0 a aproximadamente 1% em peso de dímero de 6-aminocapronitrila.

20                  3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a razão molar de água para a 6-aminocapronitrila da mistura alimentada se situa na faixa de 1:1 a 10:1.

                      4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o resfriamento de pelo menos um dos produtos de reação intermediários compreende troca de calor.

25                  5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o resfriamento de pelo menos um dos produtos de reação intermediários compreende a adição de um líquido de injeção frio a pelo menos um dos produtos de reação intermediários, em que o líquido de injeção frio é

selecionado no grupo constituído de água, metanol, etanol, amoníaco, 6-aminocapronitrila, CPL, hexametileno diamina, e misturas de dois ou mais desses compostos.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, que  
5 compreende uma primeira zona de reação adiabática e uma zona final de reação adiabática.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, que compreende uma primeira zona de reação adiabática, uma zona final de reação adiabática e pelo menos 3 zonas de reação adiabáticas sucessivas.

10 8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, que compreende pelo menos 8 zonas de reação adiabática sucessivas.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura alimentada de vapor de 6-aminocapronitrila e vapor de água é feita por um processo que compreende:

15 (a) misturar a 6-aminocapronitrila com água;  
(b) vaporizar a mistura de 6-aminocapronitrila e água; e  
(c) aquecer a mistura vaporizada de 6-aminocapronitrila e água a uma temperatura na faixa de aproximadamente 220°C a aproximadamente 300°C.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 que  
20 compreende ainda:

(a) interromper o fluxo da mistura alimentada de 6-aminocapronitrila e vapor de água através da primeira zona de reação adiabática, as zonas sucessivas de reação adiabática e a zona final de reação adiabática quando menos de aproximadamente 95% da 6-aminocapronitrila na  
25 mistura alimentada for convertida em CPL no produto final de reação;

(b) colocar o catalisador na primeira zona de reação adiabática, as zonas de reação adiabática sucessivas e a zona final de reação adiabática em contato com vapor de água; e então

(c) colocar o catalisador na primeira reação adiabática, as zonas de reação adiabática sucessivas e a zona final de reação adiabática em contato com uma mistura de ar e vapor de água.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, em que na etapa (b) o catalisador é posto em contato com vapor de água por aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, em que na etapa (b) o catalisador é posto em contato com o vapor de água por aproximadamente 2 a aproximadamente 5 horas.

10 13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10; em que na etapa (b) o vapor de água está a uma temperatura de aproximadamente 270°C.

14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, em que na etapa (c) a temperatura máxima em qualquer uma entre a primeira zona de reação adiabática, as zonas de reação adiabáticas sucessivas e a zona final de reação adiabática não é superior a aproximadamente 750°C.

15 15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, em que na etapa (c) a temperatura máxima em qualquer uma entre a primeira zona de reação adiabática, as zonas de reação adiabáticas sucessivas e a zona final de reação adiabática está situada na faixa de aproximadamente 550°C a aproximadamente 700°C.

20 16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador compreende um catalisador ácido sólido.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, em que o catalisador ácido sólido é escolhido no grupo constituído pelos Ácidos de Bronsted e pelos Ácidos de Lewis.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, em que o catalisador ácido sólido é escolhido entre o grupo constituído por sílica, alumina, titânia, sílica-alumina, zeólitos, montmorillonita, sílica-ácido sulfúrico,

zircônia sulfatada, alumina fluorada, sulfato hidratado, triflato de ítrio e cloreto de alumínio sobre sílica.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 18, em que o catalisador ácido sólido compreende  $\gamma$ -alumina.

5 20. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, que compreende mais de aproximadamente 90% de conversão da 6-aminocapronitrila na mistura alimentada em CPL.

21.  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL), produzida de acordo com o processo da reivindicação 1.

**RESUMO****"PROCESSO PARA PREPARAR  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL) E  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL)"**

As lactamas, em particular a  $\epsilon$ -caprolactama, são produzidas pela

- 5    ciclização hidrofóbica de aminonitrilas, em particular 6-aminocapronitrila, na fase vapor em uma pluralidade de zonas de reações adiabáticas de leito fixo dispostas sucessivamente em que pelo menos uma porção do calor da reação exotérmica é removida entre cada uma das zonas de reação sucessivas. Realizar a reação dessa maneira requer menos capital para o próprio reator.
- 10   Descobriu-se ainda que o produto que sai de um sistema de reação pode ser alimentado diretamente em uma unidade de destilação sem necessidade de resfriamento ou armazenamento adicional.

## “PROCESSO PARA PREPARAR $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL) E $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL)”

### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata do campo de produção de lactamas a partir de aminonitrilas, e em particular da produção de  $\epsilon$ -caprolactama pela ciclização hidrolítica de fase vapor de 6-aminocapronitrila.

### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A  $\epsilon$ -caprolactama é um precursor para a preparação do Nylon-6. O Nylon-6 foi produzido pela primeira vez em 1899 pelo aquecimento do ácido 6-amino-hexanóico. A síntese comercialmente viável do Nylon-6 a partir de  $\epsilon$ -caprolactama foi descoberta por Paul Schlack na I. G. Farbenindustrie em 1938. Atualmente, cerca de aproximadamente 95% da  $\epsilon$ -caprolactama mundial é produzida a partir da oxima de ciclo-hexanona através do rearranjo de Beckmann. O material de partida para a ciclo-hexanona pode ser ciclo-hexano, fenol, ou benzeno. Através de uma série de reduções e/ou oxidações, forma-se a ciclo-hexanona. A seguir, faz-se com que ela reaja com um sal de hidroxilamina, geralmente sulfato para formar a oxima e o sulfato de amônio. A oxima é rearranjada em ácido sulfúrico concentrado, e o sal de sulfato de lactama resultante é neutralizado com amoníaco para formar  $\epsilon$ -caprolactama e sulfato de amônio adicional. Subseqüentemente, a  $\epsilon$ -caprolactama pura é obtida através de diversas etapas de separação e purificação. O processo atual é extremamente caro e gera grandes quantidades de resíduos.

Um método economicamente atraente de produção de caprolactama utiliza a 6-aminocapronitrila como precursor. A patente US 2.301.964 (E. I. Du Pont de Nemours & Company) revela um método de fase líquida para produzir lactamas a partir de aminonitrilas e água. A hidrólise e a formação simultânea de lactama se desenvolvem rapidamente com a reação da aminonitrila em uma solução aquosa fraca. São utilizadas temperaturas de

cerca de 200°C a cerca de 375°C. A aminonitrila e a água são mantidas nessa temperatura reacional por 1 hora no máximo. A reação é de preferência catalisada com sulfeto de hidrogênio.

A Patente US 2.357.484 (E. I. Du Pont de Nemours & Company)

5 descreve um processo catalítico de fase vapor para preparar amidas N-substituídas que compreende passar uma mistura vaporizada de água e uma aminonitrila alifática, que contém pelo menos uma fração aminonitrila, sobre um catalisador de tipo desidratação a uma temperatura que varia tipicamente de cerca de 150°C a cerca de 500°C por 1 minuto no máximo. Quando é  
10 utilizada uma aminonitrila alifática de cadeia aberta, na qual os grupos amino e nitrila são separados por pelo menos dois átomos de carbono em relação contígua, o produto obtido é uma lactama.

A Patente US 6.353.101 (BASF) descreve a ciclização hidrolítica de aminonitrilas, 6-aminocapronitrila em particular, em lactamas, ε-caprolactama em particular, na fase vapor utilizando catalisadores de óxido de metal. Foi divulgado o uso de um leito único ou de um leito único dividido em várias bandejas com adição de reagentes ou gases inertes. Adicionalmente, foi sugerido o uso de uma ou mais câmaras de reação, tais como um reator multitubular.  
15

20 A Patente US 6.069.246 (Rhodia) descreve um método de produção de caprolactama a partir de 6-aminocapronitrila e água por ciclização hidrolítica de fase vapor, seguida da purificação da caprolactama por destilação. A fim de evitar a formação de oligômeros durante a etapa de destilação no método, o produto de reação de 6-aminocapronitrila e água é  
25 resfriado a uma temperatura inferior a cerca de 150°C e, se necessário, armazenado antes de ser destilado. Tanto o resfriamento quanto a manutenção quanto o armazenamento aumentam o capital e o custo operacional do processo.

Seria, portanto, desejável dispor de um processo de produção de caprolactama a partir de 6-aminocapronitrila no qual não haja necessidade de resfriamento ou armazenamento antes da destilação. A presente invenção fornece esse processo.

5                   DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

As lactamas, em particular a  $\epsilon$ -caprolactama, são produzidas de acordo com a presente invenção pela ciclização hidrolítica de aminonitrilas, em particular 6-aminocapronitrila, na fase vapor em uma pluralidade de zonas de reação de leito fixo adiabáticas sucessivas em que pelo menos uma porção do calor da reação exotérmica é removida entre cada uma das zonas de reação sucessivas. Realizar a reação dessa maneira requer menos capital para os reatores. Constatou-se também que o produto que sai desse sistema reacional pode ser alimentado diretamente em uma unidade de destilação sem necessidade de resfriamento ou armazenamento adicionais. A presente invenção é, portanto, um processo para preparar  $\epsilon$ -caprolactama pela ciclização hidrolítica de 6-aminocapronitrila na fase vapor, processo esse que compreende colocar em contato uma mistura superaquecida de vapor de 6-aminocapronitrila e vapor de água com um catalisador em uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas sucessivas, em que a mistura de vapor superaquecida é alimentada em uma primeira zona de reação e um produto de reação final que compreende caprolactama é removido de uma zona de reação final, em que outro produto de reação intermediário é removido de cada zona de reação antes da zona final de reação, resfriado e alimentado na zona de reação seguinte; e separar a caprolactama do produto de reação final por destilação.

25                  DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção envolve a preparação e a separação de uma lactama pela reação de uma aminonitrila alifática com água na presença de um catalisador ácido sólido, sendo que a aminonitrila alifática tem a fórmula geral (I):

## N≡C-R-NH<sub>2</sub> (I)

em que R é um grupo alquíleno que possui de 3 a 12 átomos de carbono. O composto de fórmula (I) preferido é a 6-aminocapronitrila (ACN), que produz ε-caprolactama (CPL), cuja polimerização leva à síntese do Nylon-6.

Em um sistema que ilustra um modo de realização da presente invenção, uma corrente de 6-aminocapronitrila (ACN) e uma corrente de água são introduzidas em um misturador. A razão molar de ACN para a água é mantida de preferência na faixa de cerca de 1 a 10. A corrente de ACN pode conter cerca de 0 a 1000 ppm de tetraidroazepina (THA) e cerca de 0 a 1% em peso de dímero de ACN. A corrente de ACN e a corrente de água devem conter menos de 0,1% em peso de oxigênio dissolvido que pode ser obtido protegendo a ACN e a água com nitrogênio antes de alimentar o misturador. O misturador mistura intimamente a corrente de ACN e a corrente de água. Pode-se utilizar misturador estático, tal como um misturador Kenix®. Uma mistura de ACN e água é produzida pelo misturador e introduzida a seguir em um vaporizador. O calor é fornecido para vaporizar a mistura de ACN/água para produzir uma mistura de vapor de ACN e vapor de água. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água ou óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical Company sob a marca comercial “Dowtherm-A,” pode ser utilizada para fornecer o calor. A mistura de vapor de ACN/vapor de água é introduzida em um superaquecedor no qual a mistura de vapor de ACN/vapor de água é depois aquecida a uma temperatura na faixa de cerca de 220°C a cerca de 300°C para produzir uma mistura superaquecida de ACN/vapor. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água de alta pressão ou de óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical Company sob a marca

comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizado para fornecer calor ao superaquecedor.

O vapor de ACN/vapor de água superaquecido é então introduzido na primeira de uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas sucessivas. Cada zona de reação contém um catalisador. Para fins meramente ilustrativos e sem qualquer caráter limitativo, um sistema pode compreender cinco (5) zonas de reação adiabáticas sucessivas, especificamente uma primeira zona de reação, uma segunda zona de reação, uma terceira zona de reação, uma quarta zona de reação e uma zona final de reação. Duas (2) ou dez (10) ou mais zonas de reação podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção. As zonas de reação podem ter o mesmo tamanho ou tamanhos diferentes, i.e., a quantidade de catalisador pode ser igual ou diferente em diferentes zonas de reação. Em uma versão preferida, a quantidade de catalisador em cada zona de reação aumenta através das zonas de reação sucessivas, sendo que a menor quantidade de catalisador é encontrada na primeira zona de reação e a maior quantidade de catalisador na zona de reação final. As zonas de reação podem ter qualquer diâmetro. As zonas de reação devem ser isoladas para minimizar a perda de calor. As zonas de reação podem ser dotadas de sensores de temperatura, por exemplo, termopares para medir a temperatura em diferentes locais no interior das zonas de reação. O catalisador é de preferência um catalisador ácido sólido.

Os ácidos sólidos são definidos como aquelas substâncias que possuem prótons ou centros catiônicos coordenadamente insaturados sobre sua superfície (*Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents* by James H. Clark, VCH Publishers, Inc., Nova Iorque, 1994). Com base na definição acima, os catalisadores ácidos sólidos estão de modo geral classificados em duas categorias, denominadas: Ácidos de Bronsted e Ácidos de Lewis. Os primeiros tendem a dar um próton, ao passo que os últimos

mostram a tendência de aceitar um par de elétrons (*New Solid Acids and Bases - Their Catalytic Properties*, by Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., e Hattori, H., Elsevier, 1989). Como exemplos de Ácidos de Brønsted Acids apropriados pode-se citar:

- 5        1.      Óxidos simples (por exemplo, sílica, alumina, titânia, etc.);  
          2.      Óxidos mistos (por exemplo, sílica-alumina, zeólitos, etc.);  
          3.      Minerais de argila naturais e sintéticos (por exemplo, montmorillonita, etc.);  
          4.      Ácidos suportados (por exemplo, sílica-ácido sulfúrico, zircônia sulfatada, alumina fluorada, etc.); e  
          10     5.      Sólidos que contêm moléculas de água ativadas (por exemplo, sulfatos hidratados, etc.).

O triflato de ítrio e o cloreto de alumínio em sílica são exemplos de catalisadores de Ácido de Lewis sólidos apropriados.

15       No modo de realização da presente invenção em que é utilizado um catalisador ácido sólido, a reação de ciclização hidrolítica pode ocorrer na superfície do catalisador. Além da reação de ciclização hidrolítica desejada, reações que são predominantemente catalisadas na superfície podem levar a reações intermoleculares não seletivas. As reações intermoleculares dão 20 tipicamente origem a derivados oligoméricos. Entretanto, no caso dos catalisadores ácidos sólidos microporosos (por exemplo, os zeólitos), as reações de ciclização são favorecidas em relação às reações intermoleculares devido à forma e ao tamanho dos poros e à natureza de absorção do reagente ou fração intermediária no interior dos poros do catalisador ácido sólido. Os 25 poros do catalisador ácido sólido são de preferência dimensionados para permitir a difusão do reagente e das frações do produto embora restrinjam a formação de partículas maiores, como resultado de reações intermoleculares. Nos catalisadores ácidos sólidos microporosos, as reações intermoleculares

podem ser eliminadas mais tarde por passivação da superfície externa do catalisador ácido sólido.

Os catalisadores ácidos sólidos preferidos para uso na presente invenção são escolhidos no grupo que consiste em  $\gamma$ -alumina, sílica e titânia, tal 5 como descrito nas Patentes US 6.262.259; US 4.625.023 e US 6.353.101. A  $\gamma$ -alumina é um catalisador ácido sólido preferido. O catalisador pode estar na forma de grãos, granulados ou extrudados. Tipicamente, cada sistema utiliza apenas um catalisador no sistema, embora isso não deva ser entendido de forma alguma como uma limitação.

10 O vapor ACN/vapor de água superaquecido entra na primeira zona de reação. Depois entrar em contato ali com o catalisador, pelo menos uma porção da ACN é submetida a uma reação de catalisação hidrolítica que produz  $\epsilon$ -caprolactama. Um primeiro produto de reação é produzido na primeira zona de reação, que compreende ACN não reagida, água não reagida e CPL. 15 A reação de ciclização hidrolítica é exotérmica e, portanto, a temperatura dos conteúdos da primeira zona de reação aumenta como resultado da reação. Conseqüentemente, a temperatura do primeiro produto de reação é mais elevada do que a temperatura da ACN/ vapor superaquecida que entra na primeira zona de reação. A elevação de temperatura depende da reação de 20 calor, da quantidade de catalisador na primeira zona de reação, da temperatura, velocidade de fluxo e razão molar de ACN para água no vapor de ACN/vapor de água superaquecido que entra na primeira zona de reação.

O primeiro produto de reação é então introduzido em um primeiro dispositivo de resfriamento em que o calor é removido do primeiro produto de reação para produzir um primeiro produto de reação resfriado. O primeiro dispositivo de resfriamento pode ser um trocador de calor.

O primeiro produto de reação resfriado é então introduzido em uma segunda zona de reação. Na segunda zona de reação, após entrar em

contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no primeiro produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e reação de calor. Um segundo produto de reação, que compreende ACN não reagida, água não reagida, CPL e amoníaco, é produzido. A temperatura do segundo produto de reação é mais elevada do que a temperatura do primeiro produto de reação resfriado que entrou na segunda zona de reação. O segundo produto de reação é então introduzido em um segundo dispositivo de resfriamento no qual o calor é removido do segundo produto de reação para produzir um segundo produto de reação resfriado.

O segundo produto de reação resfriado é então introduzido em uma terceira zona de reação. Nessa terceira zona de reação, após entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no segundo produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e reação de calor. Um terceiro produto de reação que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido e retirado dessa terceira zona de reação. A temperatura do terceiro produto de reação é mais elevada que a do segundo produto de reação resfriado que entrou na terceira zona de reação. O terceiro produto de reação é introduzido em um terceiro dispositivo de resfriamento no qual o calor é removido do terceiro produto de reação para produzir um terceiro produto de reação resfriado.

O terceiro produto de reação resfriado é introduzido em uma quarta zona de reação. Nessa quarta zona de reação, após entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no terceiro produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e reação de calor. Um quarto produto de reação que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido e retirado de uma quarta zona de reação. A temperatura do quarto

produto de reação é mais elevada do que a do terceiro produto de reação resfriado que entrou na quarta zona de reação. O quarto produto de reação é introduzido no quarto dispositivo de resfriamento no qual o calor é removido do quarto produto de reação para produzir um quarto produto de reação resfriado.

5                   O quarto produto de reação resfriado é introduzido na zona de reação final. Nessa zona de reação final, após entrar em contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no quarto produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um produto de reação final que compreende  
10 ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido e retirado da zona de reação final.

As cinco zonas de reação e os quatro dispositivos de resfriamento intermediários são operados de modo que a temperatura do produto de reação final se situe na faixa de cerca de 225°C a cerca de 350°C, de preferência  
15 cerca de 250°C a cerca de 325°C. O técnico no assunto pode determinar a quantidade de resfriamento que deve ser realizada por cada dispositivo de resfriamento intermediário a fim de corresponder a essas faixas de temperatura. As reações são geralmente realizadas a uma pressão de cerca de 0,01 bar absoluto a cerca de 10 bares absolutos (cerca de 1 a cerca de 1000  
20 kPa), de preferência entre cerca de 1 a cerca de 3 bares absolutos (cerca de 100 a cerca de 300 kPa). As reações podem ser realizadas na presença de um gás inerte, por exemplo, argônio ou nitrogênio, e nesse caso o gás inerte pode estar presente em um excesso de até 100 vezes em relação à aminonitrila.

As cinco zonas de reação e os quatro dispositivos de resfriamento intermediários podem ser recipientes separados ou duas quaisquer ou mais zonas de reação sucessivas com resfriamento intermediário podem ser integrados em um recipiente grande.

O produto de reação final é então introduzido em uma coluna de

destilação. Um destilado que compreende amônia, água, e constituintes com ponto baixo de ebulação é separado da cauda da coluna que compreende CPL, ACN, água, e constituintes com ponto elevado de ebulação. A coluna de destilação contém tipicamente enchimento estruturado (não representado). A coluna de destilação opera de tal modo que o destilado seja de preferência removido a uma temperatura de cerca de 97°C e a cauda da coluna é de preferência mantida a uma temperatura superior a cerca de 100°C. A coluna de destilação é de preferência operada a cerca de a pressão atmosférica e a uma razão de refluxo de cerca de 0,1 a 1,0, de preferência a cerca de 0,45 a 0,75. A alimentação de vapor que sai da zona de reação final é em geral introduzida substancialmente no meio da coluna de destilação.

A velocidade espacial horária ponderal (WHSV) da ACN situa-se tipicamente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 5 g ACN por g de catalisador por hora, de preferência dentro da faixa de cerca de 0,5 a cerca de 2,0 g de ACN por g de catalisador por hora. As conversões com base na ACN situam-se na faixa de cerca de 70 a 99,9%, de preferência superior a 90%. A seletividade da formação de CPL situa-se de preferência acima de 85%, de preferência acima de 90%, mais particularmente acima de 95%. Esses valores de conversão e seletividade podem se atingidos para uma vida do catalisador de mais de 750 g CPL produzidos por g de catalisador.

Em um sistema que descreve um segundo modo de realização da presente invenção, uma corrente de ACN e a corrente de água são então introduzidas em um misturador. A razão molar da água para ACN é de preferência mantida na faixa de cerca de 1:1 a 10:1. A corrente de ACN pode conter cerca de 0 a 1000 ppm de tetraidroazepina (THA) e cerca de 0 a 1% em peso de dímero de ACN. A corrente de ACN e a corrente de água devem conter menos de cerca de 0,1% em peso de oxigênio dissolvido que pode ser atingido protegendo a ACN e água com nitrogênio antes da alimentação no

misturador. O misturador mistura intimamente a corrente de ACN e a corrente de água. Pode-se utilizar um misturador estático, tal como um misturador Kenix®. Uma mistura de ACN e água é produzida pelo misturador e introduzida a seguir em um vaporizador. O calor é fornecido para vaporizar a mistura de 5 ACN/água para produzir uma mistura de vapor de ACN e vapor de água. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de água ou óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical Company sob a marca comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizada para fornecer o calor. A 10 mistura vapor de ACN/ vapor de água é introduzida em um superaquecedor no qual a mistura de vapor de ACN/vapor de água é mais tarde aquecida a uma temperatura situada na faixa de cerca de 220°C a cerca de 300°C para produzir uma mistura superaquecida de vapor de ACN/ vapor de água. Um sistema de aquecimento elétrico, transferência de calor processo a processo, vapor de 15 água de alta pressão ou óleo quente, que utiliza um fluido de transferência de calor apropriado tal como uma substância vendida pela Dow Chemical Company sob a marca comercial "Dowtherm-A," pode ser utilizada para fornecer o calor ao superaquecedor.

O vapor de ACN/vapor de água superaquecido é então 20 introduzido no primeiro de uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas sucessivas. Cada zona de reação contém um catalisador. Para fins meramente ilustrativos e sem qualquer caráter limitativo, um sistema pode compreender cinco (5) zonas de reação adiabáticas sucessivas, especificamente uma primeira zona de reação, uma segunda zona de reação, uma terceira zona de 25 reação, uma quarta zona de reação e uma zona de reação final. De duas (2) a dez (10) ou mais zonas de reação podem ser utilizadas de acordo com a presente invenção. As zonas de reação podem ser do mesmo tamanho ou de tamanhos diferentes, isto é, a quantidade de catalisador pode ser igual ou

diferente em diferentes zonas de reação. Em uma versão preferida, a quantidade de catalisador em cada zona de reação aumenta através das zonas de reação sucessivas, com a menor quantidade de catalisador encontrada na primeira zona de reação e a maior quantidade de catalisador encontrada na 5 zona final de reação. O diâmetro das zonas de reação não é crítico. As zonas de reação devem ser bem isoladas para minimizar a perda de calor. As zonas de reação podem ser dotadas de sensores de temperatura, por exemplo, termopares para medir a temperatura em diferentes locais no interior das zonas de reação. O catalisador é de preferência um catalisador ácido sólido, tal como 10 descrito anteriormente.

O vapor de ACN/vapor de água superaquecido entra na primeira zona de reação. Após entrar em contato nessa zona com o catalisador, pelo menos uma porção de ACN é submetida a uma reação de ciclização hidrolítica que produz  $\epsilon$ -caprolactama. Um primeiro produto de reação é produzido na 15 primeira zona de reação, que compreende ACN não reagida, água não reagida e CPL. A reação de ciclização hidrolítica é exotérmica e, portanto, a temperatura dos conteúdos da primeira zona de reação aumenta como resultado da reação. Conseqüentemente, a temperatura do primeiro produto de reação é mais elevada 20 do que a temperatura do vapor de ACN/vapor de água que entrou na primeira zona de reação. O aumento de temperatura depende do calor da reação, da quantidade de catalisador na primeira zona de reação, da temperatura, da velocidade de fluxo e da razão molar de ACN para a água no vapor de ACN/vapor de água superaquecido que entra na primeira zona de reação.

O primeiro produto de reação é introduzido em um primeiro 25 dispositivo de resfriamento no qual um líquido de injeção frio é adicionado ao primeiro produto de reação para produzir um primeiro produto de reação resfriado. O primeiro dispositivo de reação pode ser um recipiente de mistura separado ou uma parte integrante da primeira zona de reação. O líquido de

injeção frio pode ser escolhido no grupo que consiste em água, metanol, etanol, 6-aminocapronitrila,  $\epsilon$ -caprolactama, amoníaco, hexametileno diamina e misturas de dois ou mais desses compostos. A água é um líquido preferido de reação. O resfriamento pela eliminação por calor sensível do primeiro produto de reação é realizado pelo calor latente necessário para a vaporização do líquido de injeção frio. Devido ao fato da mudança na entalpia específica para resfriar o produto de reação ser uma fração da entalpia específica necessária para vaporizar o líquido de injeção frio a quantidade necessária de líquido de injeção frio é pequena em comparação com a quantidade do primeiro produto de reação.

O primeiro produto de reação resfriado é então introduzido em uma segunda zona de reação, após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no primeiro produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um segundo produto de reação que compreende ACN não reagido, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido. A temperatura do segundo produto de reação é mais elevada que do primeiro produto de reação que entrou na segunda zona de reação. O segundo produto de reação é introduzido em um segundo dispositivo de reação em que um líquido de injeção frio tal como descrito acima é adicionado ao segundo produto de reação para produzir um segundo produto de reação resfriado.

O segundo produto de reação resfriado é introduzido em uma terceira zona de reação. Nessa terceira zona de reação após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no segundo produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um terceiro produto de reação que compreende ACN não reagido, água não reagida, amoníaco não reagido, e CPL é produzido. A temperatura do terceiro produto de reação é mais elevada que a do segundo produto de reação que entrou na terceira zona de reação. O

terceiro produto de reação é introduzido em um terceiro dispositivo de resfriamento em que um líquido de resfriamento, tal como descrito anteriormente, é adicionado ao terceiro produto de reação para produzir um terceiro produto de reação resfriado.

5 O terceiro produto de reação é introduzido em uma quarta zona de reação. Nessa quarta zona de reação, após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no terceiro produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um quarto produto de reação, que compreende ACN não reagida,  
10 água não reagida, amoníaco, e CPL é produzido. A temperatura do quarto produto de reação é mais elevada que a do terceiro produto de reação resfriado que entrou na quarta zona de reação. O quarto produto de reação é introduzido em um quarto dispositivo de resfriamento, em que um líquido de injeção frio, tal como descrito anteriormente, é adicionado ao quarto produto de  
15 reação para produzir um quarto produto de reação resfriado.

Como no primeiro dispositivo de reação, o segundo, terceiro e quarto dispositivos de resfriamento podem ser recipientes de mistura separados ou partes integrantes da segunda, terceira e quarta zonas de reação, respectivamente.

20 O quarto produto de reação resfriado é introduzido em uma zona final de reação. Nessa zona final de reação, após contato com o catalisador que ali se encontra, pelo menos uma porção da ACN no quarto produto de reação resfriado é submetida a uma ciclização hidrolítica para produzir CPL e calor de reação. Um produto de reação final que compreende ACN não reagida, água não reagida, amoníaco, e CPL é produzida.  
25

A zona final de reação e o primeiro, segundo, terceiro e quarto dispositivos de resfriamento intermediários são operados de modo que a temperatura do produto final de reação se situe na faixa de cerca de 225°C a

cerca de 350°C, de preferência cerca de 250°C a cerca de 325°C. O técnico no assunto pode determinar a quantidade de resfriamento que pode ser produzida por cada dispositivo de resfriamento intermediário para corresponder a essas faixas de temperatura. As reações são geralmente realizadas a uma pressão 5 de 0,01 a 10 bar absolutos (1 a 1000 kPa), de preferência entre 1 a 3 bar absolutos (100 a 300 kPa). As reações podem ser realizadas na presença de um gás inerte, por exemplo, argônio ou nitrogênio, e nesse caso o gás inerte pode estar presente em um excesso de 100 vezes em relação à aminonitrila.

O produto final de reação é então introduzido em uma coluna de destilação. Um destilado que compreende amônia e água é separado de caudas da coluna que compreende CPL, ACN, e água. A coluna de destilação contém tipicamente enchimento estruturado. A coluna de destilação opera de modo tal que o destilado seja de preferência removido a uma temperatura de cerca de 97°C e a cauda da coluna é de preferência mantida a uma temperatura superior a cerca de 100°C. A coluna de destilação é operada de preferência a cerca de à pressão atmosférica e a uma razão de refluxo de cerca de 0,1 to 1,0, de preferência a cerca de 0,45 a 0,75. O alimentador de vapor **272** que sai da zona final de reação é em geral introduzido substancialmente no meio da coluna de destilação.

A velocidade espacial horária ponderal (WHSV) da ACN situa-se tipicamente na faixa de 0,1 to 5 g ACN por g de catalisador por hora, de preferência na faixa de 0,5 a 2,0 g ACN por g de catalisador por hora. As conversões com base na ACN situam-se na faixa de cerca de 70 a 99,9%, de preferência acima de 90%. A seletividade da formação de CPL é geralmente superior a 85%, de preferência superior a 90%, em particular de preferência superior a 95%. Esses valores de conversão e seletividade podem ser obtidos um tempo de vida do catalisador superior a 750 g de CPL produzidos por g de catalisador.

Em outro modo de realização da presente invenção, pode-se usar uma combinação de trocadores de calor e líquidos de injeção frios para resfriar os produtos de reação intermediários entre zonas de reação sucessivas.

Em outro modo de realização da presente invenção, pelo menos uma pequena porção de ACN recentemente resfriada pode ser introduzida em qualquer etapa de reação depois da primeira zona de reação. Pelo menos uma porção de qualquer produto de reação intermediário (antes ou depois do resfriamento por troca de calor ou injeção fria) pode também ser introduzida diretamente em qualquer zona de reação depois da zona de reação que a produziu.

Em outro modo de realização da presente invenção, pelo menos uma porção de um produto de reação intermediário (antes ou depois do resfriamento por troca de calor ou injeção fria) ou pelo menos uma porção do produto final de reação depois do resfriamento pode ser novamente reciclado para a entrada da mesma zona de reação que a produziu ou para a entrada de qualquer outra zona de reação que antecede a zona de reação que a produziu.

A desativação de um catalisador é uma parte integrante do ciclo de vida de um catalisador. Consequentemente, a regeneração do catalisador desempenha um papel importante na economia do processo total. Na presente invenção, depois que o catalisador é desativado para um certo nível, ou seja, a conversão da ACN e/ou a seletividade da CPL cai abaixo de um valor predefinido, o catalisador pode ser regenerado e sua atividade e seletividade podem ser restauradas para substancialmente seu valor original.

Quando a atividade e/ou a seletividade do catalisador cair abaixo de um valor predeterminado, primeiramente o fluxo de ACN pode ser interrompido, ao passo que o fluxo da corrente superaquecida é mantida. Depois de deixar passar vapor de água através do sistema do reator por cerca de 1 a 10 horas, de preferência por cerca de 2 a 5 horas, a temperatura do

superaquecedor pode ser ajustada para cerca de 270°C e ar pode ser adicionado a seguir ao sistema, de preferência antes do primeiro reator, em uma velocidade tal que permita controlar o local do “lugar quente”. O “lugar quente” é o local no reator de leito fixo em que ocorre uma excursão rápida de 5 temperatura devido a uma reação exotérmica. O “lugar quente” é, portanto de preferência controlado de que modo a se deslocar progressivamente ao longo do comprimento dos reatores a partir do primeiro reator. A temperatura máxima do “lugar quente” deve ser controlada entre cerca de 500°C e cerca de 750°C, de preferência entre cerca de 550°C e cerca de 700°C, para regenerar 10 substancialmente o leito total do catalisador, e ao mesmo tempo minimizar o efeito sobre a atividade do catalisador de uma sinterização em alta temperatura. O processo de regeneração é tipicamente considerado concluído quando o processo exotérmico de temperatura em cada reator desaparece. O fluxo de ar é então desligado, e espera-se até que o oxigênio seja 15 suficientemente purgado do sistema, a temperatura do superaquecedor é ajustada ao valor desejado e o alimentador de ACN é ligado.

Deve-se observar que os exemplos a seguir são apresentados para demonstrar mais detalhadamente e ilustrar melhor os vários aspectos e características individuais da presente invenção e devem ser entendidos como 20 não-limitativos. Eles se destinam a ilustrar a presente invenção, mas de forma alguma a limitá-la indevidamente.

#### EXEMPLO 1

A ciclização hidrolítica da ACN foi realizada em um sistema de reator adiabático integrado de cinco etapas com resfriamento intermediário, 25 seguida de uma coluna de destilação para a separação do produto. O equipamento experimental consiste em:

- Dois tambores de alimentação, um dos quais contém água destilada, e o outro, ACN. Os dois tambores de alimentação foram mantidos

sob uma manta de nitrogênio e borrifados com nitrogênio para remover o oxigênio dissolvido.

- Um vaporizador que consiste em um tubo em um invólucro de aço inoxidável de 1 ½ polegada aquecido por vapor a 140 psig no invólucro.

5 Este foi alimentado a partir dos tambores de alimentação por duas bombas de medição (FMI). Um misturador Kenix® foi fixado entre o vaporizador e as bombas FMI para assegurar a mistura completa dos reagentes. Uma canalização foi ligada ao fundo do vaporizador para drenagem a partir do vaporizador, se for necessário.

10 ● Um superaquecedor aquecido eletricamente, que levou o vapor a partir do vaporizador e superaqueceu esse vapor à temperatura de entrada do primeiro reator.

● Cinco reatores bem isolados com resfriamento intermediário ou alimentação ou condições para injetar água de resfriamento nos reatores. Os 15 reatores foram feitos de tubos de aço inoxidável de 1 ½ polegada. Os comprimentos dos leitos de catalisador para as etapas 1 a 5 foram de 9, 12, 18, 26 e 84 polegadas, respectivamente. Os cinco reatores foram carregados com 165,4, 272,8, 364,4, 505,6, e 1429,4 g de catalisador  $\gamma$ -alumina, respectivamente, na forma de extrudados cilíndricos. Cintas de aquecimento 20 enroladas em torno do reator foram controladas manualmente por reostatos de potência projetados para compensar o calor perdido através da isolação do reator, que pode ser substancial nessa escala experimental muito pequena em que a área de superfície para as razões de volume são significativamente maiores que em escala de fabricação comercial. Um poço termométrico foi 25 instalado ao longo do comprimento dos quatro primeiros reatores, que continham dois termopares de pontos múltiplos para medir vinte temperaturas ao longo do comprimento do reator. O quinto reator continha um termopar interno em cada extremidade do reator para monitorar as temperaturas de

entrada e de saída. Um conduto aquecido de transferência de calor que atuava como um resfriador ligava o quarto e o quinto reatores.

Os reatores foram carregados com extrudados cilíndricos de 1/8" de catalisador de catalisador de  $\gamma$ -alumina obtidos junto à Degussa (densidade aparente de 0,7551 g/cm<sup>3</sup>; e área superficial BET de 350 m<sup>2</sup>/g). A alimentação compreendida 30 g/min de ACN e 30 g/min de água, WHSV de 1.0 hr<sup>-1</sup>. O sistema executado com temperaturas de entrada/saída dos cinco reatores a cerca de 295°C/307°C, 302°C/307°C, 288°C/312°C, 296°C/300°C, e 260°C/290°C, respectivamente, para um tempo total de fluxo de 8 horas. O sistema funciona a uma pressão ligeiramente superior a 1 atm.

A saída do quinto reator foi conectada à entrada de uma coluna de destilação. O vapor alimentado a partir da saída do quinto reator foi alimentado substancialmente no meio de uma coluna de destilação, que foi mantida à pressão atmosférica. A coluna de destilação separou amoníaco, água, e impurezas com pontos baixos de ebulação dos produtos de reação que compreendem CPL, amoníaco, água, ACN não convertida, e pequenas quantidades de outras impurezas com pontos baixos e elevados de ebulação que foi eluída a partir de um sistema de reator de cinco etapas.

O amoníaco, a água e as impurezas com pontos baixos de ebulação foram condensados em um condensador fixado na parte superior da coluna de Oldershaw e uma porção variável voltada para a parte superior da coluna como refluxo para manter a temperatura do condensador a 97°C (razão de refluxo de 0,65). A parte superior do condensador está conectada a um coletor de ventilação para descarregar pequenas quantidades de gases/vapores não condensáveis que emanam da coluna de destilação.

CPL, água, e outros componentes (impurezas) com pontos elevados de ebulação foram coletados em uma caldeira (ou cadiño) na parte inferior da coluna de Oldershaw. O produto líquido contendo CPL e cerca de 25%

em peso de água foi continuamente removido da caldeira por uma bomba de medição (FMI) e coletada em um tambor de 55 galões. As análises do produto líquido mostraram uma seletividade de 99,6% para a CPL e uma conversão de ACN total de 95%. O rendimento resultante de 94,6% de CPL permaneceu cerca de constante para a duração total de 8 horas de funcionamento. As análises do produto líquido não mostram qualquer mudança significativa no nível de impurezas em comparação com o da saída do quinto reator.

### **EXEMPLO 2**

De modo análogo ao Exemplo 1, um segundo funcionamento foi realizado essencialmente sob condições idênticas, com a exceção do fato da composição de alimentação foi reduzida para 20 g/min de ACN e 20 g/min de água. As análises do produto coletado na caldeira/cadinho da coluna de Oldershaw mostraram uma seletividade de 99,6% para a CPL e uma conversão de ACN total de 98,7%. O rendimento resultante de 98,3% de CPL permaneceu cerca de constante para a duração total de 7 horas de funcionamento. As análises do produto não mostram qualquer mudança significativa no nível de impurezas em comparação com o da saída do quinto reator.

### REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA PREPARAR  $\varepsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL), pela ciclização hidrolítica de 6-aminocapronitrila (ACN) na fase vapor, caracterizado pelo fato de que compreende:
  - 5 (a) colocar em contato uma mistura superaquecida de vapor de 6-aminocapronitrila e vapor de água com um catalisador em uma pluralidade de zonas de reação adiabáticas dispostas em sucessão e que contêm o catalisador, começando com uma primeira zona de reação e terminando com uma zona final de reação, em que a mistura de vapor superaquecida é alimentada na primeira zona de reação, e um produto final de reação que compreende CPL é removido da zona final de reação, e de cada zona de reação antes da zona final de reação um produto intermediário de reação é retirado, resfriado e alimentado a seguir na zona de reação seguinte; e
  - 10 (b) separar a CPL do produto final de reação por destilação.
- 15 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a 6-aminocapronitrila na mistura de alimentação contém cerca de 0 a cerca de 1000 ppm de tetraidroazepina e cerca de 0 a cerca de 1% em peso de dímero de 6-aminocapronitrila.
- 20 3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar de água para a 6-aminocapronitrila da mistura de alimentação se situa na faixa de 1:1 a 10:1.
4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o resfriamento de pelo menos um dos produtos de reação intermediários compreende troca de calor.
- 25 5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o resfriamento de pelo menos um dos produtos de reação intermediários compreende a adição de um líquido de injeção frio a pelo menos um dos produtos de reação intermediários, em que o líquido de

injeção frio é selecionado no grupo que consiste em água, metanol, etanol, amoníaco, 6-aminocapronitrila, CPL, hexametileno diamina e misturas de dois ou mais desses compostos.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,  
5 caracterizado pelo fato de que compreende uma primeira zona de reação adiabática e uma zona final de reação adiabática.

7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,  
caracterizado pelo fato de que compreende uma primeira zona de reação adiabática, uma zona final de reação adiabática e pelo menos 3 zonas de  
10 reação adiabáticas sucessivas.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7,  
caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos 8 zonas de reação adiabática sucessivas.

9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,  
15 caracterizado pelo fato de que a mistura de alimentação de vapor de 6-aminocapronitrila e vapor de água é feita por um processo que compreende:

(a) misturar a 6-aminocapronitrila com água;  
(b) vaporizar a mistura de 6-aminocapronitrila e água; e  
(c) aquecer a mistura vaporizada de 6-aminocapronitrila e água a  
20 uma temperatura na faixa de cerca de 220°C a cerca de 300°C.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,  
caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

(a) interromper o fluxo da mistura de alimentação de 6-aminocapronitrila e vapor de água através da primeira zona de reação adiabática, as zonas sucessivas de reação adiabática e a zona final de reação adiabática quando menos de cerca de 95% da 6-aminocapronitrila na mistura de alimentação for convertida em CPL no produto final de reação;  
(b) colocar o catalisador na primeira zona de reação adiabática,

as zonas de reação adiabática sucessivas e a zona final de reação adiabática em contato com vapor de água; e então

(c) colocar o catalisador na primeira reação adiabática, as zonas de reação adiabática sucessivas e a zona final de reação adiabática em  
5 contato com uma mistura de ar e vapor de água.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que na etapa (b) o catalisador é colocado em contato com vapor de água por cerca de 1 a cerca de 10 horas.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que na etapa (b) o catalisador é colocado em contato com o vapor de água por cerca de 2 a cerca de 5 horas.

13. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que na etapa (b) o vapor de água está a uma temperatura de cerca de 270°C.

15 14. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que na etapa (c) a temperatura máxima em qualquer uma entre a primeira zona de reação adiabática, as zonas de reação adiabáticas sucessivas e a zona final de reação adiabática não é superior a cerca de 750°C.

20 15. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que na etapa (c) a temperatura máxima em qualquer uma entre a primeira zona de reação adiabática, as zonas de reação adiabáticas sucessivas e a zona final de reação adiabática está situada na faixa de cerca de 550°C a cerca de 700°C.

25 16. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um catalisador ácido sólido.

17. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido sólido é escolhido no grupo

que consiste em ácidos de Bronsted e ácidos de Lewis.

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido sólido é escolhido entre o grupo que consiste em sílica, alumina, titânia, sílica-alumina, zeólitos, 5 montmorillonita, sílica-ácido sulfúrico, zircônia sulfatada, alumina fluorada, sulfato hidratado, triflato de ítrio e cloreto de alumínio em sílica.

19. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido sólido compreende  $\gamma$ -alumina.

20. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, 10 caracterizado pelo fato de que compreende mais de cerca de 90% de conversão da 6-aminocapronitrila na mistura de alimentação em CPL.

21.  $\varepsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL), caracterizada pelo fato de ser produzida pelo processo conforme descrito na reivindicação 1.

RESUMO**"PROCESSO PARA PREPARAR  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL) E  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA (CPL)"**

As lactamas, em particular a  $\epsilon$ -caprolactama, são produzidas pela  
5 ciclização hidrofóbica de aminonitrilas, em particular 6-aminocapronitrila, na  
fase vapor em uma pluralidade de zonas de reações adiabáticas de leito fixo  
dispostas sucessivamente em que pelo menos uma porção do calor da reação  
exotérmica é removida entre cada uma das zonas de reação sucessivas.  
Realizar a reação dessa maneira requer menos capital para o próprio reator.  
10 Descobriu-se ainda que o produto que sai de um sistema de reação pode ser  
alimentado diretamente em uma unidade de destilação sem necessidade de  
refriamento ou armazenamento adicional.