

223343

223343

P - 18.564

A 12.607
Case 2-374-F

12 AGO. 1955



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en Ten Light Street, Baltimore 3, Maryland, Estados Unidos de América, por:

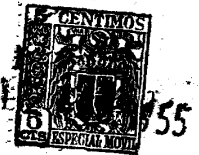
"UN METODO PARA PRODUCIR CAPROLACTAMA"

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

Este invento es relativo a la manufactura de caprolactama.

ya reagrupación de oxima de ciclohexanona por el procedimiento de Beckmann utilizando elevadas tem-

2 2 3 3 4 3



5 peraturas, y ácido sulfúrico concentrado como medio de reagrupamiento, es bien conocida. Se ha encontrado ahora que los hidroclozuros de oxima de ciclohexanona pueden ser reagrupados directamente a caprolactama por el procedimiento de reagrupamiento de Beckmann. En las condiciones de reagrupación, es desarrollado cloruro de hidrógeno y es conveniente para su uso en la formación de cantidades adicionales de los hidroclozuros de la oxima de ciclohexanona.

10 De acuerdo con el invento, se crea un método para producir caprolactama, el cual comprende poner en contacto un hidroclozuro de oxima de ciclohexanona con ácido sulfúrico de un 75 a un 100% de concentración, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla resultante de 60 a 120° C para efectuar reagrupamiento del hidroclozuro de oxima de ciclohexanona a caprolactama, y desarrollar cloruro de hidrógeno de la mezcla de reagrupamiento, y recuperar caprolactama.

15 La caprolactama puede ser preparada de acuerdo con el procedimiento del presente invento, reagrupando un hidroclozuro de oxima de ciclohexanona el cual ha sido obtenido de cualquier forma conveniente. Por ejemplo, puede ser convertida ciclohexanona a la oxima por reacción con hidroxil amina. La oxima resultante puede ser disuelta en un disolvente orgánico conveniente y tratada con gas seco de cloruro de hidrógeno para precipitar un hidroclozuro de la oxima. También

2 2 3 3 4 3



puede ser preparado el hidrocloreuro a través de la reacción de cloruro de nitrosilo y ciclohexano bajo la influencia de una radiación conveniente. De la mezcla se separa una fase líquida insoluble en ciclohexano y rica en hidrocloreuros de oxima de ciclohexanona. Esta fase de hidrocloreuro oleosa bruta es conveniente para su uso de acuerdo con el presente invento.

También es obtenida oxima de ciclohexanona por la reducción de nitrociclohexano, por ejemplo con sulfuro de hidrógeno y otros reactivos. Estas reducciones son llevadas a cabo en presencia de disolventes orgánicos, o como alternativa, la oxima es extraída del medio de reacción por un disolvente orgánico insoluble en agua. Las soluciones que contienen la oxima son tratadas con gas seco de cloruro de hidrógeno para formar los hidrocloreuros que pueden ser empleados en el procedimiento del presente invento. Un método ventajoso de llevar a cabo la reducción con sulfuro de hidrógeno, se describe en nuestra solicitud de Patente No. 223.346 en cuyo método la mezcla acuosa de reducción es extraída con un disolvente orgánico inmiscible con agua siguiendo inmediatamente a la etapa de reducción para recuperar la oxima. Para este propósito, son disolventes convenientes benceno, tolueno, hexano, heptano, ester de petróleo y ciclohexano. Estos disolventes así como el metanol o el etanol pueden también ser utilizados como medios de reacción en la hidrogenación catalítica de nitrociclohexano a oxima de

2 2 3 3 4 3



ciclohexanona. Las soluciones resultantes de oxima pueden ser tratadas con gas seco de cloruro de hidrógeno para formar hidroccloruros los cuales son convenientes para el tratamiento de acuerdo con el presente invento. Cualquier otro disolvente orgánico que disuelva la oxima de ciclohexanona y que no ejerza un efecto similar sobre el hidroccloruro de la oxima, puede ser utilizado en este procedimiento.

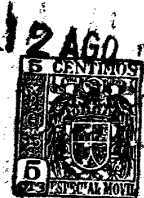
Los métodos anteriores para reagrupar oxima de ciclohexanona a caprolactama, han requerido generalmente que sea cargada oxima pura a la reagrupación a fin de producir caprolactama de calidad satisfactoria. Corrientemente, la oxima debe ser recuperada de la mezcla bruta de reacción de un proceso previo y purificada para ser conveniente para el reagrupamiento. Estas operaciones de purificación pueden incluir, por ejemplo, cristalización directa de la oxima desde su solución en un disolvente orgánico. Este método requiere concentración de la solución de oxima por destilación. A causa de las cantidades apreciables de subproductos presentes, la oxima normalmente no cristalará rápidamente o en una condición pura. Un método alternativo para purificar la oxima, incluye su extracción en forma de su sal de sodio desde el disolvente orgánico con subsecuente acidificación del extracto acuoso para precipitar la oxima. En ésta y otras alternativas conocidas para recuperar la oxima de ciclohexanona, se requieren varias operaciones con las pérdi-



das mecánicas y desventajas económicas inherentes. Los productos no son necesariamente obtenidos en condición pura.

5 Se han encontrado que el presente inven-
te no es solamente aplicable al reagrupamiento de los
hidrocloruros de oxima de ciclohexanona a caprolactama,
sino que además, es de valor particular para producir
caprolactama desde mezclas brutas de oxima de ciclohexa-
10 nona derivada de las varias reacciones indicadas ante-
riormente. En estas reacciones, la oxima bruta es obte-
nida en solución en un disolvente orgánico, y es efec-
túa una purificación de este producto a través de un
tratamiento con gas seco de cloruro de hidrógeno. Los
15 hidrocloruros de oxima de ciclohexanona resultantes se
separan del medio disolvente y son convenientes para la
carga directa a la etapa de reagrupamiento con ácido sul-
fúrico para obtener caprolactama. De esta forma, este mé-
todo es particularmente ventajoso ya que evita las puri-
20 ficaciones antieconómicas y tediosas de la oxima antes
de cargar a la operación de reagrupamiento como ha sido
experimentado en anteriores procedimientos. En el reagru-
pamiento del presente invento, el cloruro de hidrógeno
que efectúa la separación y purificación de la oxima,
es desarrollado para la reacción de reagrupamiento y es
25 recuperado en condición conveniente para volverlo a usar
inmediatamente por devolución al ciclo a la operación de
formación de hidrocloruro. El disolvente orgánico separa-

223343



de de los hidroclozuros formados, puede ser devuelto al ciclo para utilizarlo en ulteriores extracciones o formaciones de la oxima.

5 En el tratamiento de las soluciones de oxima, bien bruta o bien relativamente pura, de acuerdo con el presente procedimiento, por lo menos aproximadamente un mol del gas de cloruro de hidrógeno por mol de la oxima es introducido en la solución de la oxima en el disolvente orgánico. Generalmente un monohidroclozuro sólido es el primer precipitado formado. Evitando un exceso de cloruro de hidrógeno de más de un mol por mol de oxima, puede ser obtenido el hidroclozuro en condición cristalina conveniente para filtración. Cuando se utiliza un exceso de cloruro de hidrógeno sobre esta proporción, se forma 10 un hidroclozuro líquido, el cual es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, y puede ser separado por estratificación, centrifugación u otros medios. Este hidroclozuro líquido se aproxima, según se cree, a un dihidroclozuro de la oxima. Bien el hidroclozuro sólido o 20 el líquido de oxima de ciclohexanona u otras sales separables de hidroclozuro de la oxima, son convenientes para cargar directamente a la etapa de reagrupamiento para producir caprolactama sin sufrir una operación adicional de purificación. Como se ha indicado, el cloruro de hidrógeno anhidro es convenientemente devuelto al ciclo 25 a la etapa de precipitación y la mezcla de reagrupamiento con ácido sulfúrico es tratada para recuperar capro-



lactama.

Las condiciones de reacción que han de ser observadas en la operación de reagrupamiento del presente invento, son las que se emplean convencionalmente en el reagrupamiento de Beckmann de oxima de ciclohexanona con ácido sulfúrico concentrado. De esta forma, el ácido sulfúrico debe estar en forma concentrada y son utilizadas elevadas temperaturas de reacción. Generalmente, el ácido sulfúrico puede tener desde un 75 a un 100% de concentración, referida a agua y ácido sulfúrico, mientras que la temperatura de reagrupamiento puede variar desde 60 a 120°C.

Un sistema conveniente para tratar oxima bruta de ciclohexanona, de acuerdo con el presente invento, puede incluir un recipiente de precipitación al cual se carga separadamente la solución en disolvente orgánico de la oxima y el gas seco de cloruro de hidrógeno. Ventajosamente, el contenido del recipiente es agitado durante el tratamiento con el cloruro de hidrógeno lo cual forma el desecado hidrocioruro. La papilla de hidrocioruro de oxima cristalina y disolvente o la mezcla heterogénea de disolvente orgánico y los hidrocioruros líquidos son separadas por medios apropiados. En el caso de una papilla de hidrocioruro sólido y líquido orgánico, corrientemente se empleará un filtro o centrífuga. Cuando han de separarse dos capas líquidas, el dispositivo puede ser un sedimentador o una centrífuga de líquido-líquido. El disol-



5 vente effluente del dispositivo separador puede ser devuelto al ciclo para la preparación de solución adicional de oxima. Si se desea, el disolvente puede ser purificado antes de devolverlo al ciclo. El hidrocloreuro sólido o líquido sacado del dispositivo separador puede ser cargado directamente, con o sin tratamiento para quitar el disolvente adherente, a la operación de reagrupamiento con ácido sulfúrico. El reagrupamiento es efectuado bajo elevadas temperaturas en un recipiente que
10 contiene una masa de ácido sulfúrico de concentración conveniente. Bajo las condiciones para efectuar el reagrupamiento, se desarrolla cloruro de hidrógeno desde la mezcla de reacción y es convenientemente recuperado y devuelto al ciclo al precipitador generalmente sin
15 necesidad de ulterior tratamiento. La solución residual de caprolactama y ácido sulfúrico es entonces tratada por medios convenientes para recuperar la caprolactama.

 En un sistema más perfecto y particularmente ventajoso para efectuar el procedimiento del presente invento, un líquido acuoso de reducción, por ejemplo, procedente de una reducción con sulfuro de hidrógeno de nitrociclohexano, conteniendo oxima de ciclohexanona, es extraído por medio de un disolvente de hidrocarburo nuevo o devuelto al ciclo en un dispositivo conveniente de extracción. La extracción puede ser conseguida por flujo turbulento en un tubo o en una vasija de extracción de cualquier diseño conveniente. La mezcla
25

223343



heterogénea de líquido acuoso y disolvente que contiene oxima, es cargada a un separador conveniente para la separación de dos líquidos inmiscibles. La parte acuosa extraída es retirada y reextraída con devolución al ciclo y/o nuevo disolvente antes de devolver al ciclo el líquido acuoso a la operación de reducción o descargarle en todo o en parte. El extracto en el disolvente de hidrocarburo de reextracción es convenientemente devuelto a la operación principal de extracción.

La solución en hidrocarburo de la oxima de la extracción principal es cargada a una vasija de precipitación, por ejemplo un calderín al que se ha adaptado un dispositivo de agitación. Gas seco, nuevo y de reciclaje, de cloruro de hidrógeno, es introducido hasta que se forma hidrocloreto de oxima sólido o líquido. La mezcla es convenientemente separada, por ejemplo, por un filtro, cuando el hidrocloreto de oxima es sólido, o por una centrífuga de líquido-líquido cuando la sal es un líquido. El disolvente desde el cual ha sido extraída la oxima, es devuelto al ciclo al extractor, o puede ser cargado totalmente o en parte a una zona de destilación para recuperación de disolvente purificado.

Los hidrocloretos de oxima con o sin tratamiento para retirar aguas madres adherentes o disolvente de lavado, pueden ser cargados a un recipiente de reagrupamiento junto con ácido sulfúrico, en el cual se efectúa el reagrupamiento. Cargando el hidrocloreto de

223343



oxima mejor que la oxima, se produce desarrollo de cloruro de hidrógeno, el cual es ventajosamente devuelto al ciclo con o sin adición de nuevo cloruro de hidrógeno como necesario para la operación de precipitación.

5 El líquido de reagrupamiento es tratado por cualquier medio conveniente para la recuperación de caprolactama.

El procedimiento del presente invento puede ser efectuado de forma continua o por etapas. En un procedimiento continuo, la oxima de ciclohexanona es suministrada continuamente desde una fuente conveniente en forma de sólido puro disuelto en un disolvente adecuado, por ejemplo, ciclohexano, o un extracto bruto de una reducción con sulfuro de hidrógeno de nitrociclohexano. Es suministrado cloruro de hidrógeno anhidro en proporciones convenientes, y los hidroclo-
10 ruros sólidos o líquidos son continuamente separados, siendo devuelto al ciclo el disolvente. Los hidroclo-
15 ruros separados son cargados con ácido sulfúrico a un reagrupador continuo desde el cual se desarrolla cloruro de hidrógeno continuamente y es devuelto al ciclo a la etapa de formación del hidroclore-
20 ro. Continuamente es recuperada caprolactama de la solución en ácido sulfúrico. Alternativamente, el procedimiento continuo puede ser modificado y llevado a cabo parcialmente o por tandas completamente. Por ejemplo, solamente la recuperación de caprolactama puede ser hecha por tandas, mientras que las otras operaciones son continuas.
25

223343

12A



5 Cuando todas las operaciones son efectuadas por tandas, puede ser preferible utilizar nuevo cloruro de hidrógeno para la etapa de precipitación, descartando el cloruro de hidrógeno desarrollado desde la etapa de reagrupamiento, particularmente, cuando ésta no es llevada a cabo simultáneamente.

Los siguientes ejemplos ilustra el presente invento, aunque no han de ser considerados como limitativos.

10

EJEMPLO I

Una solución de 120 gramos de cloruro de nitrosilo en 5 litros de ciclohexano fué irradiado por medio de una lámpara de vapor de mercurio durante 1,5 horas mientras la mezcla de reacción era mantenida por debajo de los 30°C haciendo circular agua y hielo en una camisa que rodeaba el líquido. La solución fué sacada del reactor, y el aceite insoluble fué separado del ciclohexano. El aceite fué calentado en vacío para quitar el ciclohexano y algo de cloruro de hidrógeno. Una parte fué tratada con cáustico y extraída con éter. Al evaporar el extracto, el 56% del aceite cargado fué obtenido como oxima (durante la extracción ocurrieron algunas pérdidas. Una parte de 40 gramos del aceite fué añadida a gotas durante un período de 20 minutos a 120 gramos de ácido sulfúrico concentrado a aproximadamente de 85 a 95° C. Fue desarrollado cloruro de hidrógeno. El calentamiento

15

20

25

223343



5 fué continuado a la misma temperatura durante una hora. La mezcla de reacción fué neutralizada añadiendo 210 gramos de amoníaco acuoso al 28%. Entonces fué extraído tres veces con benceno. Los extractos fueron combi-
nados, filtrados y evaporados. El residuo fué destilado al vacío y se obtuvo caprolactama como producto que hervía a 132°C a 8 mm. El rendimiento basado sobre el contenido de oxima de 56% en el aceite cargado, fué de un 71%.

10

EJEMPLO II

Hidrocioruros de oxima de ciclohexanona fueron preparados disolviendo 199 gramos de oxima bruta de ciclohexanona en 3400 gramos de ciclohexano, e introduciendo gas seco de cloruro de hidrógeno hasta que el primer sólido precipitado estaba convertido en un
15 aceite insoluble en el ciclohexano. La temperatura fué mantenida por debajo de los 30°C. El hidrocioruro viscoso y oleoso, que ascendía a 304 gramos, fué separado y lavado con aire quitando algo de cloruro de hidrógeno. El aceite residual contenía un 32,05% de cloruro
20 de hidrógeno comparado con un valor teórico, para un dihidrocioruro de oxima de ciclohexanona de un 39,0%.

25

El hidrocioruro oleoso de oxima fué entonces reagrupado añadiendo a gotas, 160 gramos, equivalentes aproximadamente a 100 gramos de oxima, al ácido sulfúrico concentrado mantenido a 100°C. Fue desarro-



llado cloruro de hidrógeno. La adición requirió 30 minutos y la mezcla fué agitada a esta temperatura durante otros 30 minutos. La mezcla de reacción fué neutralizada, extraída y destilada como se describe en el
5 Ejemplo I. se obtuvo caprolactama como sólido blanco y puro en un rendimiento de un 84% de la teoría.

EJEMPLO III

Fué preparado monohidrocloruro de oxima de ciclohexanona disolviendo 86 gramos de oxima bruta
10 de ciclohexanona en 2.500 mililitros de ciclohexano e introduciendo gas seco de cloruro de hidrógeno en proporción de 4 gramos por minuto durante 17 minutos a una temperatura de 28 a 45° C. La mezcla fué enfriada en hielo, filtrada y cristalizada y fué liberada del disolvente en vacío. La adición de una muestra a agua y titulación del ácido con cáustico normal mostró un 23,55%
15 de cloruro de hidrógeno comparado con un valor teórico de 24,48% para un monohidrocloruro.

El monohidrocloruro, añadido en porciones pequeñas a una masa de ácido sulfúrico de 95% mantenida a 100° C, es reagrupado a caprolactama y la caprolactama es recuperada como se ha descrito en los anteriores ejemplos. El cloruro de hidrógeno anhidro desrollado, es reintroducido convenientemente en cantidades
20 adicionales de oxima de ciclohexanona disuelta en ciclohexano para la preparación de cantidades adicionales de
25

223343



hidrocloruro de oxima de ciclohexanona.

EJEMPLO IV

Una solución de 4,5% de oxima de ciclohexanona en ciclohexano fué obtenida por reducción con sulfuro de hidrógeno de la sal de sodio acuosa de nitro-ciclohexano en solución en ácido sulfúrico diluido y extracción de la mezcla de reacción con ciclohexano. Fué hecho pasar gas seco de cloruro de hidrógeno en la solución en ciclohexano de oxima de ciclohexanona a aproximadamente 40°C., hasta que el precipitado inicialmente sólido fué convertido a un aceite. Fue separado el aceite y una parte fué neutralizada con cáustico acuoso. La oxima precipitada fué filtrada, secada y pesada. Por este análisis el aceite contenía aproximadamente un 70% de oxima.

El anterior hidrocloruro de oxima fué añadido en pequeñas partes a 700 gramos de ácido sulfúrico al 95% y mantenido a 100° C. hasta que se había añadido un total de 600 gramos de la sal. Después de la adición final fué mantenida la temperatura durante 0,5 horas adicionales. La mezcla de reacción fué neutralizada, extraída y destilado el extracto como se ha descrito en el Ejemplo I, para recuperar la caprolactama.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 5 de Agosto de 1954, bajo el No. 448.119, se acoge a los beneficios

223343

12 AG



del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1ª. - Un método para producir caprolactama, caracterizado por poner en contacto hidrocloreto de oxima de ciclohexanona con ácido sulfúrico de un 75 a un 100 % de concentración, mientras se mantiene la temperatura de la mezcla resultante de 60° a 120° C para efectuar reagrupación del hidrocloreto de oxima de ciclohexanona a prolactama y desarrollar cloruro de hidrógeno de la mezcla en reagrupación, y recuperar caprolactama.

15 2ª. - Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado en que se pone inicialmente en contacto una solución de oxima de ciclohexanona en un solvente orgánico con cloruro de hidrógeno seco para formar un

223343



hidrocloruro de oxima de diciohexanona insoluble en dicho solvente, y separar el hidrocloruro de oxima de ciclohexanona de dicho solvente orgánico.

5 3^a. - Un método de acuerdo con el punto 2, caracterizado por el hecho de que la oxima de ciclohexanona es una oxima bruta de ciclohexanona.

4^a. - Un método de acuerdo con los puntos 3 ó 3, caracterizado por el hecho de que el cloruro de hidrógeno desarrollado es utilizado para contacto con
10 la oxima de ciclohexanona disuelta en el disolvente orgánico.

5^a. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 2 a 4, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente orgánico es ciclohexano.

15 6^a. - Un método para producir caprolactama.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 12 AGO. 1955

P. A.

Alberto de Ezabur.
Por Poder.

DG/.