

223347

223347

P.- 13.582

A. 12.610
Case 2-377 - F

22 AGO. 1955



AGO. 1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
 para solicitar
 PATENTE DE INVENCION
 en
 España
 por VEINTE años

anombre de OLIN MATHEISON CHEMICAL CORPORATION, entida
 dad norteamericana, establecida en Ten Light Street,
 Baltimore, Maryland, Estados Unidos de América, por:
 " UN METODO DE RECUPERAR OXIMA DE CI-
 CLOHEXANONA "

=====

Este invento se refiere a la manufactura de
 oxima de ciclohexanona.

En la manufactura de oxima de ciclohexanona
 de acuerdo con un procedimiento, el nitrociclohexano, en
 su forma aci-nitro, es parcialmente reducido a la oxima

223347



0.1954

5 por medio de sulfuro de hidrógeno u otros sulfuros, incluyendo por ejemplo, sulfuro de amonio, sulfuro de sodio o hidrosulfuro de sodio, en una solución ácida acuosa. La oxifa es despues recuperada desde el medio acuoso de reacción por extracción con un disolvente orgánico conveniente inmiscible con agua, generalmente un disolvente de hidrocarburo, por ejemplo éter de petróleo, hesano, hepteno; tolueno, benceno o ciclohexano. Un procedimiento paticularmente ventajoso para la reducción con sulfuro de hidrogeno y extracción, se describe en nuestra Solicitud de Patente nº

10

15 En la reducción con sulfuro, se forman considerables cantidades de azufre y compuestos de azufre. El azubre libre está en gran parte en una forma finamente dividida que es difícil de filtrar. Además, los compuestos orgánicos de azufre de varios tipos parecen formarse como subproductos de la reducción. Algunos de estos compuestos de azufre son materiales relativamente volátiles y pueden ser destilados en cabeza con poca o

20 ninguna descomposición. Otros de estos compuestos son sólidos que precipitan el tratamiento en forma de sólidos filtrables. Otros, todavía, pueden ser obtenidos como composiciones resinosas de alto contenido de azufre. Estos compuestos de azufre o sus precursores, son extraídos en gran medida con la oxifa desde el medio acuoso de reducción y están en solución con la oxifa en el disolvente de extracción. El extracto también contiene

25

223347



2 AGO. 1955

ciclohexanol, ciclohexanona y nitrociclohexanona sin reaccionar. La recuperación de oxima de ciclohexanona es difícil a causa de los numerosos componentes presentes en el extracto.

5 También puede ser preparada la oxima de ciclohexano por acción mutua entre ciclohexanona e hidrocioruro omsulfato de hidroxilamina en presencia de una base inorgánica tal como caústico o carbonato de sodio. A temperatura ambiente, la oxima precipita como sólido, el cual puede ser extraido por filtración y recogido en un disolvente conveniente tal como ciclohexano, ester de petroleo o benceno. Como alternativa la papi-
10 lla de oxima precipitada en agua, puede ser extraida con el disolvente orgánico. Las soluciones de disulfonato de hidroxilamina de sodio, preparadas desde nitrito de sodio y bisulfito de sodio, o ácido hidroxilamina-O-sulfónico, pueden sustituir a las anteriormente mencionadas sales de hidroxilamina. La oxima de ciclohexanona también puede ser producida por la reducción
15 de nitrociclohexano con polvo de cinc y ácido acético. La mezcla de reducción puede ser neutralizada y extraida con un disolvente orgánico conveniente. La hidrogenación catalítica de nitrociclohexano, por ejemplo, por el procedimiento de la Patente norteamericana
20 2.638,482, produce oxima de ciclohexanona. En este procedimiento, se utiliza amoniaco con fuente de hidrogeno. La mezcla de reducción puede ser evaporada y el
25

223347



0. 1953

residuo en benceno, ciclohexanona o nitrociclohexano
sin reaccionar. Las soluciones de oxima de ciclohexano-
na tambien pueden ser obtenidas por extracción de los
productos de hidrogenación de nitrociclohexano cuando
el propio hidrogeno es utilizado como agente de reduc-
ción. Estas hidrogenaciones tambien se pueden llevar
a cabo en ciclohexano u otros disolventes.

La separación de la oxima de ciclohexanona
de la solución en un disolvente orgánico, en estado su-
ficientemente puro para su uso ulterior, especialmen-
te para la reagrupación a caprolactama, es el principal
propósito del presente invento. Además, es ventajoso
cuando se obtiene la oxima por reducción de nitrociclo-
hexano, para recuperar nitrociclohexano sin reaccionar
a fin de devolverlo al ciclo a la etapa de reducción pa-
ra su eventual conversión a oxima, es además deseable
recuperar y devolver al ciclo cualesquiera disolventes
utilizados en el procedimiento.

Es una dificultad mas en la recuperación de
la oxima desde el extracto en disolvente orgánico, el
que en presencia de agua, especialmente soluciones aci-
das y especialmente a temperaturas por encima de los 30°
y hasta los 100°C, la hidrolisis de la oxima avanza
rápidamente y son marcadamente reducidos los rendimien-
tos del producto. La oxima es hidrolizada principal-
mente a ciclohexanona e hidroxilamina lo cual se añade
a la dificultad de separar oxima purificada. Tambien,

223347



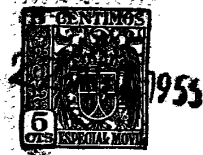
5 en el tratamiento comercial, es difícil evitar la contaminación metálica de la oxima debido a la corrosión de equipo, y es ventajoso extraer estos contaminados antes de que la oxima sea satisfactoria para ulterior tratamiento.

10 El presente invento crea un método para tratar tales extractos para el recuperamiento en altos rendimientos de la oxima, sustancialmente libre de azufre indeseable, compuestos de azufre, compuestos metálicos, y otros subproductos, y para la recuperación de nitrociclohexano sin reaccionar para devolverlo al ciclo.

15 Generalmente, el presente invento transferir la oxima desde el disolvente orgánico de extracción a una fase acuosa por tratamiento con un ácido mineral fuerte, acuoso y diluido, para convertir la oxima a una sal soluble en agua del ácido, con la subsiguiente recuperación de la oxima desde la fase acuosa por neutralización de la fase acuosa con amoníaco a un pH
20 de 4,5 a 7,5 en presencia de un disolvente orgánico inmiscible con agua. La oxima es después utilizada en solución en el extracto orgánico resultante, o separada de él para ulterior tratamiento.

25 En la etapa inicial de este procedimiento, la oxima de ciclohexanona en solución en un disolvente orgánico inmiscible con agua, el cual puede ser convenientemente identificado como primer disolvente

223347



5 orgánico, es convertida en una sal soluble en agua por
extracción con un ácido mineral fuerte, acuoso y dilui-
do. La oxima en la forma de su sal se disuelve en el
ácido acuoso mientras que nitrociclohexano, y cuando
10 la oxima fué producida por reducción con sulfuro, parte
de los subproductos de compuestos de azufre, permanecen
en la capa orgánica. Considerables proporciones
de los componentes que contienen azufre se disuelven
también en la fase acuosa; sin embargo en esta opera-
ción es efectuada la purificación sustancial de la oxima.

15 En la extracción ácida, puede ser utilizado
cualquier ácido mineral fuerte, acuoso y diluido,
por ejemplo, ácido sulfúrico clorhídrico o fosfórico.
Es preferido el ácido sulfúrico porque se encuentra fa-
cilmente a precio bajo y es efectivo. Además, el sul-
fato de oxima de ciclohexanona resultante es fácil so-
luble en agua y es totalmente extraído en un solo tra-
tamiento. La concentración del ácido mineral utiliza-
do, puede estar entre un 5 y un 50% basada sobre el pe-
so total del agua y ácido. Las concentraciones sustan-
cialmente más bajas aumentan la probabilidad de hidro-
lisis y pérdidas de capacidad productora del equipo. El
20 ácido que tenga una concentración de aproximadamente
de un 10 a un 20% H_2SO_4 , es particularmente ventajoso
al evitar la hidrólisis y al suministrar una cantidad
relativamente grande de agua diluyente para la absorción

223347 22



de calor para ayudar al control de, la temperatura.

Despues del tratamiento ácido inicial del presente procedimiento, el extracto ácido acuoso que contiene la oxima en solución como sal, es tratado prontamente para la recuperación de la oxima. En esta etapa, es añadido un disolvente orgánico inmiscible con agua, convenientemente identificado como segundo disolvente orgánico, y la mezcla es neutralizada por la adición de amoniaco a un pH de 4,5 a 7,5. La oxima es liberada de su sal y pasa a la capa de disolvente orgánico donde es separada del contacto con grandes cantidades de agua, y de esta forma no es sometida a hidrolisis. Tambien en esta etapa del procedimiento, la mayor parte de los compuestos de azufre, si están presentes, los cuales fueron extraídos por el ácido en el tratamiento inicial, permanecen en el ácido acuoso y la oxima es todavía purificada a este respecto. El hierro u otros metales contaminadores, son precipitados y son facilmente extraídos por cualquier medio conveniente, por ejemplo, una sencilla filtración o decantación del extracto orgánico. Por neutralización a un pH de 4,5 a 7,5 y preferiblemente a aproximadamente 6, la oxima es sustancialmente recuperada por completo como solución en el segundo disolvente orgánico. La cantidad de disolvente orgánico empleada puede variar; sin embargo, durante la neutralización debe haber suficiente presente en todo momento para efectuar la disolución



5 de la oxima a medida que es liberada de su sal soluble en agua, Después de extraer los hidróxidos metálicos precipitados, convenientemente por filtración, la oxima purificada puede ser recuperada por destilación del segundo disolvente orgánico, o la solución puede ser utilizada directamente, por ejemplo, para la reagrupación de la oxima a caprolactama. En cualquier caso, el disolvente recuperado puede ser devuelto al ciclo a la etapa de extracción.

10 En esta etapa de neutralización de nuestro procedimiento, el uso de amoníaco como base para precipitar la oxima libre, tiene varias ventajas. Es de bajo coste y es fácilmente introducido como amoníaco gaseoso o acuoso. Su calor de neutralización es menor que
15 el de la mayoría de las otras bases, tales como caustico. Sin embargo, ya que es una base mas fuerte que la oxima, y una base mas débil que la ciclohexilamina y otros subproductos de amina de la reducción, pone la oxima en libertad completamente de la solución acuosa
20 a un pH de 4,5 a 7,5 mientras que evita la precipitación de subproductos de amina. Además, las impurezas metálicas precipitan desde la mezcla y después son extraídas por medios convenientes, por ejemplo, simple filtración, para producir oxima de alta calidad. Las soluciones
25 acuosas de otros alcalios, incluyendo los hidróxidos alcalinos y alcalino-ferreos, y carbonatos, introducen el peligro de una sobrealcalinización por altas

223347



22 AGO 1954

5 concentraciones locales de caustico. Deben preverse medios para derivar su alto calor de neutralización. Cuando la solución acuosa es adecuadamente neutralizada con amoniaco a un pH de aproximadamente 6, y filtrada, la oxima es recuperada sustancialmente por completo en forma de una solución orgánica de la oxima.

10 Para recuperar cualquier oxima restante en la capa acuosa es ventajosamente reextraída con un disolvente orgánico conveniente, por ejemplo, ciclohexano, para recuperar tanta oxima como sea posible, antes de desechar la solución acuosa de sal. La solución de sal es despues descargada como desperdicio, o trabajada para obtener sulfato de amonio como subproducto. La solución en disolvente orgánico de la oxima, es convenientemente combinada con la solución principal de la oxima.

15 Cualquier disolvente orgánico inmisible con agua para la oxima, puede ser empleado en la preparación de la solución inicial, o en la extracción de la solución acuosa de sal. Es particularmente ventajoso utilizar ciclohexano en ambas extracciones, ya que es relativamente de baja ebullición comparado con cualquiera de los productos o productos intermedias, y es facilmente separable. Este disolvente tambien se separa facilmente de las soluciones acuosas y disuelve poca agua. Es ademas ventajoso utilizar el mismo disolvente para la extracción de la mezcla cruda de reacción, y para la reextracción de la oxima desde la solución acuosa

223347



neutralizada; sin embargo, esto no es necesario ya que pueden ser utilizados disolventes diferentes en las etapas separadas. El uso de un disolvente común en ambas extracciones elimina la necesidad de sistemas múltiples de recuperación de disolvente, alambiques y para el manejo de una pluralidad de disolventes. El ciclohexano se encuentra corrientemente en forma conveniente ya que es utilizado como material de partida para la manufactura de nitrociclohexano como primera etapa de un procedimiento integrado. Pueden ser empleados otros disolventes y preferiblemente hidrocarburos tales como benceno, tolueno, hexano, heptano o fracciones restringidas de petróleo de baja ebullición pero no tienen la combinación ventajosa del poder disolvente, volatilidad, baja solubilidad para agua, y baja solubilidad en agua del ciclohexano. El ciclohexano es además ventajoso en su estabilidad al ácido sulfúrico caliente cuando se desea cargar la solución de oxima directamente a una mezcla de reagrupación.

La primera capa de disolvente orgánico derivada del tratamiento con ácido acuoso y diluido, está sustancialmente libre de oxima de ciclohexanona y es tratado ventajosamente para la recuperación de nitrociclohexano y disolvente, los cuales pueden ser devueltos al ciclo. Cuando la solución de oxima se obtiene por una reducción con sulfuro de una sal de nitrociclohexano, la solución en disolvente orgánico puede ser extraída

223347



5 ventajosamente con caústico acuoso, por ejemplo, NaOH aproximadamente al 10%. Las capas de extracto alcalino acuoso y disolvente, son separados, por ejemplo, en un separador continuo. El extracto alcalino de nitrociclohexano es devuelto al ciclo y puede ser mezclado con la solución de nitrociclohexano de sodio obtenida por extracción alcalina de la mezcla de nitración para cargar a la operación de reducción en el procedimiento de nuestra Solicitud de Patente nº

10 Después de la separación del extracto alcalino de nitrociclohexano de sodio, la capa de disolvente orgánico sin disolver es tratado para la recuperación de disolvente y otros productos. Puede ser destinado, por ejemplo, en una sección de destilación que puede comprender un alambique continuo o uno o mas alambiques por tandas. El disolvente recuperado es utilizado ventajosamente para la extracción de la solución acuosa de sal desde la etapa de precipitación de la oxima, o para la extracción del líquido de reducción purgado del procedimiento de nuestra Solicitud de Patente nº

15 Los subproductos residuales que contienen azufre pueden ser desechados.

25 Cuando la oxima es obtenida por la hidrogenación de nitrociclohexano, y cuando tanto el primero como el segundo disolventes son los mismos, la solución en disolvente orgánico de la extracción ácida acuosa puede ser devuelta al ciclo en todo o en parte, a la

223347



operación de reducción, Algunas veces es deseable tratar toda o una parte de la solución, para la recuperación separada de nitrociclohexano y disolventes. Cuando el segundo disolvente es diferente del primero, será necesaria la recuperación separada. El nitrociclohexano puede ser extraído por cáustico como se ha descrito anteriormente, y recuperado del extracto cáustico por acidificación. El nitrociclohexano y el disolvente pueden seguirse purificando por destilación, o bien la solución puede ser separada por destilación sin la extracción cáustica. Tanto el nitrociclohexano como el disolvente son convenientemente devueltos al ciclo.

Los sistemas específicos para efectuar el procedimiento del presente invento pueden tomar muchas formas, pero a modo de ejemplo, el procedimiento puede ser efectuado de la siguiente manera.

La oxima, por ejemplo, en disolvente de ciclohexano, obtenida por la extracción del producto desde la reducción ácida con sulfuro acuoso de nitrociclohexano, contiene corrientemente oxima de ciclohexanona, nitrociclohexano sin reducir, compuestos de subproductos orgánicos de azufre y ciclohexanona. La solución puede contener aproximadamente un 10% de oxima de ciclohexanona, pero esta cantidad no es crítica. La solución de oxima es extraída con ácido sulfúrico acuoso y diluido, por ejemplo H_2SO_4 al 10%. La operación puede comprender una mezcla total y decantación en un separador. Como

223347



alternativa, puede ser utilizada una columna de extracción continua de contracorriente provista de relleno. El disolvente sustancialmente libre de oxima, pero conteniendo otros componentes originales de la solución, es separado como capa flotante y tratado para ulterior recuperación de sus componentes. La capa inferior de solución ácida acuosa de sulfato de oxima de ciclohexanona, es separada y transferida a otro recipiente, convenientemente un mezclador, en el cual son introducidos nuevo disolvente y gas de amoníaco anhidro hasta la capa acuosa alcanza un pH de aproximadamente 6. El calor generado según se neutralizado el ácido sulfúrico, eleva la temperatura de la mezcla a aproximadamente 75°C y la oxima se disuelve en el disolvente. Deben proveerse medios para la extracción del exceso de calor con el uso de un recipiente con camisa, un permutador de calor o ambos medios. Como alternativa el exceso de calor puede ser derivado efectuando el reflujo del ciclohexano u otro disolvente utilizado. La mezcla heterogénea enfriada de solución de oxima de ciclohexanona y líquido acuoso, es transferida a un separador y extraída la capa flotante que contiene oxima. La solución de oxima separada después de la filtración puede contener proporciones menores de agua y sal, pero es conveniente sin ulterior tratamiento para la reagrupación por contacto con ácido sulfúrico concentrado para formar caprolactana. Como alternativa, puede ser secada, destilada o

223347



5 y desde un tanque para mezclar los líquidos. La solución de oxima fué cargada en una proporción de 12 partes por hora, ácido sulfúrico al 95% a 1,6 partes por hora, agua a 4,3 partes por hora, y solución de sulfato de amonio de devolución al ciclo en una proporción de 6,3 partes por hora. El contenido del tanque reboseó continuamente hacia un decantador que separa la capa de disolvente orgánico libre de oxima y una solución acuosa de sulfato de oxima. Esta última fué cargada con ciclohexano a un recipiente agitado, enfriado por una camisa de agua. El amoníaco anhidro fué disuelto en una proporción de 0,61 partes por hora en 2,5 partes por hora de agua; la solución resultante de amoniaco fué enfriada y mezclada con la solución de sulfato de oxima. El rebose fué separado en un decantador en una solución acuosa de sulfato de amonio y una solución de ciclohexano. La corriente acuosa durante la mayor parte de la operación, tenía un pH entre 6 y 8, con un promedio de aproximadamente 6,1. La solución de ciclohexano, que ascendía a aproximadamente 6,3 partes por hora, y conteniendo aproximadamente un 9% de oxima, fué filtrada y cargada a una operación de reagrupación. La mayor parte de la solución acuosa de sulfato de amonio fué devuelta al ciclo a la etapa de extracción con ácido y una pequeña proporción fué extraída para retirar cualquier oxima restante y despues desechada. El sulfato de amonio es separado como subproductos desde esta solución.

10

15

20

25

223347

22



5

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América con fecha 5 de Agosto de 1.954 bajo el número 448.139, se acoge a los beneficios establecidos por el artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

-NOTA-

-NOTA-

Los puntos de invención, propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

10

15

1.- Un método para recuperar oxima de ciclohexanona desde solución en un primer disolvente orgánico inmiscible con agua, paracterizado por poner en contacto dicha solución con un ácido mineral enérgico, acuoso y diluido, para formar una sal de la oxima soluble en agua, separar la fase ácida acuosa resultante que contiene la sal de oxima soluble en agua de la fase disolvente orgánica no acuosa, y neutralizar la fase ácida acuosa



separada por la adición de amoniaco a un pH de 4,5 a 7,5 en presencia de un segundo solvente orgánico inmisible con agua, mientras se efectua la disolución de la oxima en dicho segundo disolvente orgánico.

5 2.- Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que el nitrociclohexano está tambien en solución en dicho primer disolvente orgánico inmisible con agua, dicho nitrociclohexano permanece en la fase de disolvente orgánico no acuosa, y dicho nitro-
10 ciclohexano es recuperado por extracción con caústico de dicha fase de disolvente orgánico no acuosa.

 3.- Un método de acuerdo con el punto 2, caracterizado por el hecho de que el extracto caústico es devuelto al ciclo a una operación de reducción para formar oxima adicional de ciclohexanona, y el primer disolvente orgánico es devuelto al ciclo para formar la solución de oxima de ciclohexanona.
15

 4.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la oxima es recuperada desde solución en el segundo disolvente orgánico, y el segundo disolvente orgánico es devuelto al ciclo a la etapa de neutralización.
20

 5.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la solución de oxima de ciclohexanona en el primer solvente orgánico inmisible con agua, comprende un extracto en disolvente orgánico inmisible con agua de una reducción
25

223347 22



acuosa con sulfato de nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona.

5 6.- Un método de acuerdo con el punto 5, caracterizado por el hecho de que el sulfuro es sulfuro de hidrógeno.

10 7.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por el hecho de que el ácido mineral enérgico, acuoso y diluido tiene una concentración ácida de un 5 a un 50% basada en el peso total de agua y ácido.

8.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por el hecho de que el ácido mineral es ácido sulfúrico.

15 9.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por el hecho de que dicho segundo disolvente orgánico es ciclohexano.

20 10.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por el hecho de que tanto el primero como el segundo disolvente orgánico son ciclohexano.

11.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente orgánico en cada caso es benceno.

25 12.- por: Un método de recuperar oxima de ciclohexanona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representada por los dibujos que se acompañan y

223347

22



para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 22 AGO. 1955

P. A.

Alberto de Echeburu

C/rg.

- 19 -