

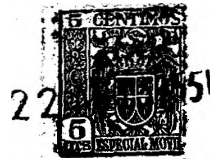
223348

223348

P-13.583

A. 12.613
Case 2 - 379 - P

22 AGO. 1955



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

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

"UN METODO DE RECUPERAR OXIMA DE CICLOHEXANONA"

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

En la manufactura de oxima de ciclohexanona de acuerdo con un procedimiento, al nitrociclohexane en su

223348



5 forma aci-nitro es parcialmente reducido a la oxima por medio de sulfuro de hidrógeno u otros sulfuros en una solución ácida acuosa. El sulfuro de sodio, sulfuro de amonio, o hidrosulfuro de sodio, pueden sustituir al sulfuro de hidrógeno. La oxima es entonces recuperada desde el medio acuoso de reacción por extracción con un disolvente orgánico conveniente inmisible con agua, generalmente un disolvente de hidrocarburo, por ejemplo, éter de petróleo, hexano, heptano, tolueno, benceno o ciclohexano. Un procedimiento particularmente ventajoso para la reducción y extracción con sulfuro de hidrógeno se describe en nuestra solicitud de Patente n°

10 En la reducción con sulfuro, se forman considerables cantidades de azufre y compuestos de azufre. El azufre libre está en gran parte en una forma finamente dividido, difícil de filtrar. Además, parecen formarse compuestos orgánicos de azufre de varios tipos como subproductos de la reducción. Algunos de estos compuestos de azufre son materiales relativamente volátiles y pueden ser destilados en cabeza con poca o ninguna descomposición. Otros de estos compuestos son sólidos que precipitan durante el proceso en la forma de sólidos filtrables. Todavía otros pueden ser obtenidos como composiciones resinosas de alto contenido de azufre. Estos compuestos de azufre o sus precursores son extraídos en gran cantidad con la oxima desde el medio acuoso de reducción, y están en solución con la oxima en el disolvente de extracción. El extracto contiene también ciclohexanol, ciclohexanona y nitrociclohexano sin reaccionar. La recuperación de oxima

223348



0.7952

de ciclohexanona es difícil a causa de los numerosos componentes presentes en el extracto.

La oxima de ciclohexanona también puede ser preparada por la acción mutua de ciclohexanona con hidrocloreuro o sulfato de hidroxilamina o carbonato sódico. A temperaturas ambiente, la oxima precipita como sólido que puede ser extraído por filtración y recogido en un disolvente conveniente tal como ciclohexano, eter de petróleo, o benceno. Como alternativa, la papilla de la oxima precipitada en agua, puede ser extraída con el disolvente orgánico. Las soluciones de disulfonato de hidroxilamina y de sodio, preparadas a partir de nitrito de sodio y bisulfito de sodio, o ácido hidroxilamina-O-sulfónico pueden sustituir a las mencionadas sales de hidroxilamina. La oxima de ciclohexanona también puede ser producida por la reducción de nitrociclohexano con polvo de cinc y ácido acético. La mezcla de reducción puede ser neutralizada y extraída con un disolvente orgánico conveniente. La hidrogenación catalítica de nitrociclohexano, por ejemplo, por el procedimiento de la Patente norteamericana 2.638.482, produce oxima de ciclohexanona. En este procedimiento se utiliza amoníaco como fuente de hidrógeno. La mezcla de reducción puede ser evaporada y el residuo puede ser recogido en benceno, ciclohexanona, o nitrociclohexano sin reaccionar. Las soluciones de oxima de ciclohexanona también pueden ser obtenidas por extracción de los productos de hidrogenación de nitrociclohexano, donde el propio hidrógeno es utilizado como agente de reducción. Estas hidrogenaciones también puede ser efectuadas en ciclohexano u otros disolventes.



La separación de la oxima de ciclohexanona desde solución en un disolvente orgánico, en estado suficientemente puro para su utilización, especialmente para la reagrupación a caprolactama, es el principal propósito del presente invento. Además es ventajosa para recuperar nitrociclohexano sin reaccionar a fin de devolverlo al ciclo a la etapa de reducción para la eventual conversión en oxima. Económicamente, es deseable además recuperar y devolver al ciclo cualesquiera disolventes utilizados en el procedimiento.

Es una dificultad más en la recuperación de la oxima desde el extracto en disolvente orgánico, el que en presencia de agua, especialmente soluciones ácidas, y especialmente a temperaturas por encima de los 30° y hasta los 100°C, la hidrólisis avance con rapidez y que los rendimientos del producto bajen notablemente. La oxima es hidrolizada principalmente a ciclohexanona, e hidroxilamina, lo cual se añade a la dificultad de separar la oxima purificada.

El presente invento crea un método para el tratamiento de tales extractos para la recuperación en altos rendimientos de la oxima, sustancialmente libre de azufre, compuestos de azufre, y otros subproductos no deseables, y para la recuperación de nitrociclohexano sin reaccionar para devolverlo al ciclo. En general el presente invento comprende el 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 en una sal soluble en agua del ácido con la subsiguiente recuperación de la oxima



desde la fase acuosa, por neutralización parcial de la fase acuosa con amoníaco a un pH de 2 a 4. La oxima se separa de la fase acuosa como sólido o líquido, dependiendo de la temperatura, y se recupera por medios apropiados.

5

En la etapa inicial de este procedimiento, es convertida oxima de ciclohexanona en solución en un disolvente orgánico inmiscible con agua, en una sal soluble en agua por medio de extracción con un ácido mineral fuerte, diluido y acuoso. La oxima en la forma de su sal, se disuelve en el ácido acuoso y el pH resultante de la mezola es menor de 2.

10

Cuando la oxima es producida por la reducción de nitrociclohexano con sulfuro, permanecen en la capa orgánica el nitrociclohexano sin reaccionar y parte de los compuestos secundarios de azufre. También se disuelven en la fase acuosa considerables proporciones de los compuestos que contienen azufre; sin embargo, se efectúa la purificación sustancial de la oxima en esta operación.

15

20

En la extracción ácida, es conveniente cualquier ácido mineral fuerte, diluido y acuoso, por ejemplo pueden ser empleados ácidos sulfúrico, clorhídrico o fosfórico. Es preferido el ácido sulfúrico porque se consigue fácilmente a precios bajos y es efectivo. Además, el sulfato de oxima de ciclohexanona resultante es fácilmente soluble en agua, y es totalmente extraído en un solo tratamiento. La concentración del ácido mineral utilizado puede estar entre un 5 y un 50% basado en el peso total de agua y ácido. Concentraciones sustancialmente más bajas aumentan la probabilidad de

25



hidrólisis y rebajan la capacidad productiva del equipo. El ácido que tiene una concentración de H_2SO_4 de un 10 a un 20% aproximadamente es particularmente ventajoso para evitar la hidrólisis, y para dar una cantidad relativamente grande de agua diluyente para la absorción de calor y para ayudar al control de la temperatura.

5 Siguiendo al tratamiento ácido inicial del procedimiento del presente invento, el extracto ácido acuoso que contiene la oxima en solución como sal, es tratado rápidamente para la recuperación de la oxima. La mezcla es neutralizada parcialmente por la adición de amoníaco a un pH de 2 a 4. La oxima es liberada desde su sal y separada de la capa acuosa. La oxima debe ser separada rápidamente del contacto con la capa acuosa para evitar hidrólisis indebida. En esta etapa del procedimiento, la mayoría 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 de esta forma la oxima es purificada más aun en este respecto. Al neutralizar a un pH de 2 a 4 y preferiblemente de 3 aproximadamente, la precipitación con la oxima de impurezas altamente coloreadas que se producen a valores más altos de pH, es evitada. La mayor parte de la oxima es liberada desde su sal y las recuperaciones son satisfactorias. La oxima es conveniente para su utilización directamente en la reagrupación con ácido sulfúrico concentrado, cuando se desea convertir la oxima en caprolactama.

Generalmente, la temperatura de la mezcla de



reacción durante la neutralización parcial, es mantenida desde 20 a 100°C. Cuando la temperatura de la mezcla es mantenida por debajo de unos 60°C, la oxima precipita generalmente como sólido, y es convenientemente extraída por filtración. Sin embargo, puede ser más conveniente mantener una temperatura algo más alta, por ejemplo aproximadamente de 80 a 90°C. La oxima se separa como líquido a tales temperaturas y es convenientemente extraída en un separador. Esta separación debe ser efectuada rápidamente ya que las elevadas temperaturas pueden aumentar el grado de hidrólisis de la oxima y tienden a reducir los rendimientos. Otra variación más de este procedimiento es neutralizar a una temperatura a la cual precipita la oxima sólida, y después elevar la temperatura a fin de separar la oxima como aceite.

En esta etapa de neutralización del procedimiento del presente invento, 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. Además, el amoníaco es una base débil y libera menos calor en la neutralización que la mayoría de las otras bases. El sulfato de amonio es más valioso como subproducto que el sulfato de sodio, por ejemplo. El amoníaco precipita a la oxima desde la solución acuosa a un pH de 2 a 4, mientras que evita la precipitación de subproductos de amina y otros productos altamente coloreados que son perjudiciales para la calidad de la oxima. Además, la precipitación de impurezas metálicas desde la mezcla se evita por neutralización a un pH de 2 a 4.



De esta forma, se obtiene oxima de alta pureza. El uso de so-
luciones acuosas de otros álcalis, incluyendo hidroxidos y
carbonatos alcalinos y alcalino-térreos va acompañado por el
5 peligro de sobrealcalinización por altas concentraciones
locales de caústico. Esta dificultad es evitada en gran
parte por el uso de amoniaco. Apropiadamente neutralizado a
un pH de 2 a 4, se obtiene un producto de maxima pureza se-
parando la oxima de la mezcla, lavando y secando el producto.

10 Para recuperar cualquier oxima restante en
la capa acuosa, es ventajosamente extraída con un disolvente
orgánico conveniente, por ejemplo, ciclohexano, para recupe-
rar tanta oxima como sea posible antes de desechar la solu-
ción acuosa de sal. La solución de sal es entonces descarga-
da para tirarla o trabajada para obtener subproductos de sul-
15 fato de amonio. La solución de oxima en disolvente orgánico es
tratada convenientemente por ejemplo, por destilación, para
recuperar oxima que puede ser combinada con el producto prin-
cipal de oxima.

20 La capa de disolvente orgánico derivada del
tratamiento ácido acuoso y diluído, es tratada ventajosamente
para la recuperación de nitrociclohexano y disolvente, los
cuales pueden ser devueltos al ciclo. Donde se obtiene la so-
lución de oxima por reducción con sulfuro de una sal de ni-
trocioclohexano, la solución en disolvente orgánico es extraída
25 ventajosamente con caústico acuoso, por ejemplo, NaOH al 10%
aproximadamente. Las capas de extracto acuoso alcalino y di-
solvente, son después separadas, 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 obtenido por extracción alcalina de la mezcla de nitración para cargar a la operación de reducción en el procedimiento de nuestra solicitud de Patente número

Después de la separación del extracto alcalino de nitrociclohexano de sodio, la capa de disolvente orgánico sin disolver es tratada para la recuperación de disolvente y otros productos. Por ejemplo, puede ser destilada en una sección de destilación que puede comprender un alambique continuo o uno o más 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 número. Pueden ser desechados los subproductos residuales que contiene azufre.

Quando se obtiene la solución de oxima por hidrogenación de una solución de nitrociclohexano, la solución en disolvente orgánico de la extracción ácida acuosa puede ser devuelta al ciclo en su totalidad o en parte, a la operación de reducción. Algunas veces es deseable tratar una parte de la solución o, a veces, el total de la solución para la recuperación separada de nitrociclohexano y disolventes. El nitrociclohexano puede ser extraído por caustico como se ha descrito anteriormente, y recuperarse desde



el extracto caustico por acidificación. El nitrociclohexano y el disolvente pueden ser además purificados por destilación, o bien la solución puede ser separada por destilación sin la extracción caustica. 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 como ejemplo, puede ser efectuado de la siguiente manera:

La oxima, por ejemplo, en disolvente de ciclohexano, obtenida por la extracción del producto desde el ácido, la reducción con sulfuro acuoso de nitrociclohexano generalmente contiene oxima de ciclohexanona, nitrociclohexano sin reducir, compuestos orgánicos de azufre como subproductos, 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 la mezcla íntima y sedimentación en un separador. Como alternativa, puede ser utilizada una columna continua de extracción de contracorriente con masa de relleno. El disolvente, sustancialmente libre de oxima, pero conteniendo otros compuestos 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

223348



del procedimiento de la mencionada solicitud de patente, y estos dos materiales pueden ser extraídos simultáneamente antes de desechar la parte acuosa.

5 El procedimiento del presente invento puede ser llevado a cabo continuamente o por tandas, y se sigue describiendo en los siguientes ejemplos específicos que no han de ser considerados como limitativos.

EJEMPLO I

10 Un extracto en benceno de una reducción acuosa con sulfuro de hidrógeno de nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona fué agitado con un exceso de ácido sulfúrico acuoso al 10% a temperatura ambiente. La capa acuosa fué separada y gas de amoníaco fué introducido para elevar el pH a 2. Aproximadamente un 87% de la oxima recuperable se
15 separó como sólido, el cual fué filtrado. Después de secado por aire, tenía una pureza de un 95%. Casi toda la oxima restante en la solución acuosa fué precipitada por la adición de ulteriores cantidades de gas de amoníaco al filtrado hasta que tenía un pH de 4.

20 EJEMPLO II

Aproximadamente 250 partes en peso de un extracto en benceno de reducción acuosa con sulfuro de hidró-



5 geno de nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona fueron añadidas a 166 partes de ácido sulfúrico al 10% con agitación. La solución ácida acuosa se separaba de oxima, fué neutralizada por la adición de 20 partes de amoniaco acuoso al 27% a la temperatura de 14 a 24° C, resultado una mezcla de oxima precipitada en un líquido acuoso que tenía un pH de 3. La oxima, separada por filtración y secada por aire era conveniente para reagrupación a caprolactama.

E J E M P L O III

10 Una carga de 223 partes en peso de un extracto con ciclohexano de una reducción acuosa con sulfuro de hidrógeno de nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona, fué agitada con 114 partes de agua y 21,3 partes de ácido sulfúrico al 95%. La capa acuosa separada, conteniendo la oxima como sulfato, fué neutralizado a un pH de 3 por la adición

15 de 29 partes de amoniaco acuoso al 23% a una temperatura de 20 a 30° C. La oxima precipitada fué extraída por filtración y secada por aire. Ascendió a 15,5 partes en peso, y era conveniente para la reagrupación a caprolactama.

20 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 5 de Agosto de 1955, bajo el número 448.140, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

223348



=000= N O T A =000=

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

5

1º. - Un método de recuperar oxima de ciclohexanona desde solución en un solvente orgánico inmiscible con agua, caracterizado por poner en contacto dicha solución con un ácido mineral fuerte, 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 de disolvente orgánico no acuosa, neutralizar parcialmente la fase ácida acuosa separada con amoníaco a un pH de 2 a 4 para efectuar la separación de la oxima de la fase ácida acuosa, y recuperar la oxima separada.

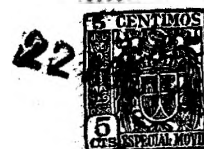
10

15

2º. - Un método de acuerdo con el punto 1, caracterizado por el hecho de que el nitrociclohexano está también en solución en dicho disolvente orgánico inmiscible con agua, dicho nitrociclohexano permanece en la fase

20

223348



de disolvente orgánico no acuosa, y es recuperado nitrociclohexano de dicha fase de disolvente orgánico no acuosa por medio de extracción caústica.

5 3º. - 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 disolvente orgánico es devuelto al ciclo para formar la solución de oxima de ciclohexanona.

10 4º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que la solución de oxima de ciclohexanona comprende un extracto en disolvente orgánico inmiscible con agua de una reducción por sulfuro o acuoso de nitrociclohexano a oxima de ciclohexanona.

15 5º. - Un método de acuerdo con el punto 4, caracterizado por el hecho de que el sulfuro es sulfuro de hidrógeno.

20 6º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el ácido mineral fuerte, acuoso y diluido tiene una concentración ácida de 5 a 50% basada en el peso total de agua y ácido.

25 7º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, caracterizado por el hecho de que dicho ácido mineral es ácido sulfúrico.



8º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la temperatura durante la neutralización parcial es de 20º a 100º C.

5 9º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente es ciclohexano.

10 10º. - Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizado por el hecho de que dicho disolvente orgánico es benceno.

11º. - Un método de recuperar oxima de ciclohexanona.

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

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

Madrid, 22 AGO. 1955

F. A.

Alberto de Elzabur

Por [illegible]