

AÑO 1959

Expediente núm.



248016

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

248016

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG, de nacionalidad
suiza domiciliado en Talacker 16, Zurich, Suiza.

~~XXXXXX~~

~~XXXXXX~~

por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE OXIMA
DE CICLOHEXANONA"

Nº 13547

Agente Sr. ELZABURU

- 1 ABR 1959

248016



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de INVENTA A.G. FÜR FORSCHUNG UND PATENTVERWERTUNG,
entidad suiza, establecida en Talacker 16, Zurich, Suiza, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE OXIMA DE CI-
CLOHEXANONA".-

Son ya conocidos los procedimientos para la preparación
continua de ciclohexanonoxima por reacción de ciclohexanona
con soluciones de sulfato de hidroxilamina preparadas en pro-
cedimientos técnicos, con neutralización simultánea de los áci-
5 dos existentes y liberados. Según la mayoría de los procedimien-
tos, se obtiene la ciclohexanonoxima por oximación en frío, en
forma cristalina, en donde en su mayor parte se la pueda separar
de los subproductos de los componentes de partida en particular
de los subproductos en las soluciones de hidroxilamina, las cua-
10 les se pueden emplear directamente después de su preparación sin
ninguna otra depuración. También es conocida la práctica de hacer

248016



que se desarrolle completamente la oximación de la ciclohexa-
nona mediante un exceso de hidroxilamina y, por otra parte, la
transformación de la solución salina de hidroxilamina en una so-
lución salina agotada y oxima mediante un exceso de ciclohexano-
5 na. Este procedimiento puede realizarse en régimen continuo si
la solución acuosa de hidroxilamina o de sal de hidroxilamina
se mezcla con una cantidad en defecto de ciclohexanona que guar-
de relación con el agente de oximación, si empleando soluciones
salinas se la neutraliza aproximadamente bajo una íntima mezcla
10 mecánica y enfriamiento simultáneo, si luego se separa la oxima
formada y finalmente se combina completamente con ciclohexanona
en exceso, con nueva adición de agente de neutralización, la hi-
droxilamina todavía existente.

Pero la oximación en frío bajo separación simultánea de
15 la oxima sólida tiene el gran inconveniente de que la oxima se
tiene que separar por centrifugado y, para su transformación ul-
terior ser nuevamente fundida mediante la transposición de Beck-
mann en caprolactama. En la oximación a alta temperatura o por
calentamiento de la mezcla de las oximas oximizada en frío y de
20 la solución salina acuosa, la ciclohexanonoxima hidratada se pre-
cipita en forma fundida. Aquí, la oxima fundida actúa como un buen
disolvente de las impurezas o productos secundarios existentes en
las soluciones salinas, los cuales proceden del proceso de fabri-
cación de la hidroxilamina. Esta oxima fundida obtenida de esta
25 manera es muy clara y está casi totalmente libre de ciclohexano-
na, pero contiene mezclas de subproductos los cuales se pueden
reconocer, por ejemplo, por espectroscopia de rayos ultravioleta
y, en su transformación ulterior, da por resultado una lactama
difícil de depurar.

30 Se ha descubierto ahora que para la calidad de la ciclohexa-



1959

248016

nonoxima, no sólo es decisiva la calidad de la ciclohexanona empleada para ello y la clase de la oximación, sino también principalmente la calidad de la solución de sulfato de hidroxilamina empleada asimismo para el mismo fin.

5 Por consiguiente, el presente invento tiene por objeto un procedimiento para la preparación de ciclohexanonoxima mediante la reacción de ciclohexanona con una solución de sulfato de hidroxilamina, caracterizado porque mediante la reacción de una solución de nitrito amónico conteniendo bicarbonato amónico y/o carbonato amónico con anhídrido sulfuroso en exceso en un circuito refrigerado y de gran envergadura de disulfonato, del cual se retira la solución de disulfonato con un contenido de SO_2 libre de 6 gr/l como máximo y un valor pH de 1,5-2,5 y se obtiene una solución de sulfato de hidroxilamina por calentamiento bajo hidrólisis simultánea, la cual solución se transforma en dos fases con una cantidad equivalente de ciclohexanona con neutralización simultánea del ácido incorporado y formado a temperaturas ligeramente superiores al punto de fusión de la oxima hidratada, de tal forma que en la 1ª fase exista la ciclohexanona y, en la 2ª fase, un exceso de hidroxilamina, en el que la ciclohexanona se separa primeramente con una solución de sulfato de hidroxilamina parcialmente consumida de la 2ª fase y, la mezcla de oxima y cetona obtenida simultáneamente, se separa también de la solución de sulfato totalmente agotada, y se hace reaccionar en la segunda fase con por lo menos un 100% de exceso de solución de sulfato de hidroxilamina, calculado con respecto a la ciclohexanona no transformada, y finalmente se separa la oxima en forma fundida de la solución de hidroxilamina parcialmente consumida. La ciclohexanonoxima preparada según el procedimiento sugerido por el invento, y la caprolactama obtenida a partir de la misma por transposición

248016



de Beckmann, son de excelente pureza, es decir, que según este procedimiento se puede aprovechar la ventaja técnica de la oxidación en caliente para la preparación de una ciclohexanonoxima muy pura.

5 La mejor calidad de la ciclohexanonoxima según el procedimiento sugerido por el invento, en comparación con la oxima obtenida hasta ahora, la cual resulta sin ningún exceso, o con un exceso de SO_2 durante la preparación del sulfato de hidroxilamina, se pone de manifiesto en la reducción de la extinción de la
10 banda de $350 \text{ m}\mu$ en el espectro UV, la cual expone la cantidad de los subproductos y que disminuye hasta muy por debajo del semivalor de la oxima técnica preparada hasta ahora según los procedimientos anteriormente citados. El contenido de dioxima en la ciclohexanonoxima, la cual se puede reconocer como complejo de
15 níquel, disminuye también en la ciclohexanonoxima preparada según el invento hasta $1/5$ del contenido de oxima preparada según los procedimientos habituales hasta ahora, en los que no se emplea SO_2 en exceso, o bien SO_2 en exceso durante la preparación de disulfonato o de hidroxilamina.

20 De lo expuesto anteriormente se desprende que haciendo uso de anhídrido sulfuroso en exceso durante la preparación de la solución de sulfato de hidroxilamina en el procedimiento de oxidación en caliente, se obtiene una mejor ciclohexanonoxima con muchos menos subproductos que al emplear una solución de sulfato
25 de hidroxilamina preparada en la forma corriente hasta ahora.

 Como productos de partida para la preparación de la solución de sulfato de hidroxilamina se emplean, por ejemplo, soluciones de nitrito amónico, las cuales se obtienen por absorción de gases nitrosos en soluciones de carbamato amónico y/o bicarbonato amónico. El anhídrido sulfuroso puede existir en forma téc-

30

248016



nica, es decir, diluido también con gases inertes.

La preparación de disulfonato se realiza convenientemente en una torre provista de cuerpos de relleno, en la que a la solución de disulfonato se la hace pasar en un circuito a través de un refrigerador. La cantidad circulante de disulfonato es ventajosamente de tal proporción (por ejemplo aproximadamente 50-200 veces la cantidad de entrada de solución de nitrito), que a la entrada de dicha solución de nitrito en el circuito, el valor pH no sea superior a 6. El anhídrido sulfuroso, puede introducirse lo mismo en corriente de igual sentido que en contracorriente en el circuito de la solución de disulfonato conteniendo nitrito amónico en la torre de absorción. La temperatura de la solución circulante de disulfonato se mantiene convenientemente entre 0 y -10°C. La cantidad de anhídrido sulfuroso se agrega en exceso, por lo que la solución de disulfonato que pasa continuamente presenta un exceso, por lo que la solución de disulfonato que pasa continuamente presenta un exceso de hasta 6 g SO₂ por litro de solución y un valor pH de 1,5 a 2,5. La solución de sulfato de hidroxilamina obtenida por calentamiento bajo hidrólisis de la solución de disulfonato tiene una concentración del 5-15%. El aprovechamiento ulterior de la solución de sulfato de hidroxilamina para la oximación de la ciclohexanona se lleva a cabo por neutralización del ácido sulfúrico libre, por ejemplo con amoníaco, hasta un valor pH de 4 aproximadamente.

La oximación propiamente dicha puede hacerse, por ejemplo, en mecanismos de remoción o en torres con mezcla íntima simultánea a temperaturas por encima de 65°C, en cuyo caso a medida que progresa la oximación, se puede realizar en varias etapas la neutralización del ácido formado. Durante la oximación en caliente, después de la completa transformación de los componentes reaccio-



248016

5 nantes, se separan del sistema, por una parte, la ciclohexanono-
xima pura y, por otra, la solución de sulfato amónico agotada. El
exceso de hidroxilamina en el lugar de la separación de la oxima
asciende a más del 100%. La oxima separada de esta manera en for-
ma fundida tiene color claro y puede emplearse directamente para
la transposición de Beckmann.

EJEMPLO

10 En un circuito hidráulico enfriado hasta -32°C se bombean
150 m^3/h a través de una torre ocupada con cuerpos de relleno,
de una solución de disulfonato, la cual se ha obtenido a partir
de solución de nitrito amónico conteniendo carbonato amónico y
bicarbonato amónico con anhídrido sulfuroso. La solución se in-
troduce por la parte superior de la torre y se la extrae nueva-
mente por el extremo inferior. En el circuito se introducen por
15 hora 2000 litros de una solución de nitrito amónico con un con-
tenido de 137 gramos/litro de nitrito amónico y 108,7 gramos/li-
tro de carbonato amónico con un pH de 8,5-8,3. En la parte supe-
rior de la torre se suministran 1490 m^3/h de un gas conteniendo
anhídrido sulfuroso en un 14% en volumen, de modo que la solución
20 de disulfonato de salida contenga un exceso de anhídrido sulfuro-
so de 4 gramos/litro. El valor pH, el cual es de 4,5 aproxima-
damente antes de entrar en la torre la solución circulante, dismi-
nuye al mismo tiempo hasta llegar a su salida, hasta 2,0 aproxi-
madamente. Los gases inertes de la mezcla gaseosa conteniendo SO_2
25 se extraen por la parte inferior extrema de la torre. Del circui-
to hidráulico se extraen constantemente 2000 l/h de la mezcla re-
accionante y, a través de una instalación de caldeo, se conducen
a una torre calentada con vapor hasta $102-104^{\circ}\text{C}$, de la que cada
hora se sacan 1800 litros de solución de sulfato de hidroxilami-
30 na con un contenido de 179 g. El anhídrido sulfuroso en exceso

248016



que se desprende durante este proceso de descomposición se puede hacer retornar nuevamente a la torre junto con anhídrido sulfuroso nuevo.

La solución de sulfato de hidroxilamina obtenida de esta manera (1800 l/h con 179 g/l) se gradua continuamente a un pH 4 con amoníaco acuoso. Esta solución se mezcla en un primer recipiente de remoción a una temperatura de 75-78°C con 470 l/h de una mezcla de 80% de ciclohexanonoxima y 20% de ciclohexanona, y circula continuamente con temperatura uniforme a un segundo recipiente de remoción. Aquí, el valor pH se gradua igualmente a 4 por medio de amoníaco acuoso. Desde este segundo recipiente de reacción va a parar la mezcla reaccionante a una tercera cuba de separación, en la que la oxima resultante es separada continuamente de la solución de sulfato de hidroxilamina parcialmente consumida en una cantidad de 485 kg por hora. La fase acuosa con el sulfato de hidroxilamina en exceso se mezcla en el tercer recipiente de remoción, en forma continua, con 427 kg/h de ciclohexanona y se gradua con amoníaco a pH 4. La temperatura en el recipiente de remoción 3 y 4 es de 67-70°C. A continuación, la mezcla reaccionante llega a una segunda cubeta de separación en la que la mezcla de 80% de oxima y 20% de ciclohexanona es separada de la solución de sulfato amónico agotada. La mezcla de oxima-ciclohexanonoxima va a parar a través de una bomba al primer recipiente de remoción. El rendimiento de ciclohexanonoxima calculado sobre la ciclohexanona, es del 98%.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza, con fecha 23 de Abril de 1958, bajo el número 58.670, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



NOTA

248016

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 12. - Un procedimiento para la fabricación continua de oxima de ciclohexanona por reacción de ciclohexanona con una solución de sulfato de hidroxilamina, caracterizado porque una solución de sulfato de hidroxilamina preparada por transformación de una solución de nitrito amónico conteniendo carbonato amónico
10 y/o bicarbonato amónico con anhídrido sulfuroso en exceso en un ciclo de disulfonato refrigerado y de gran envergadura, del que se extrae la solución de disulfonato con un contenido de SO_2 libre de 6 g/l como máximo y con un valor pH de 1,5-2,5, y por calentamiento bajo hidrólisis simultánea, se hace reaccionar con
15 una cantidad equivalente de ciclohexanona con neutralización simultánea del ácido introducido y formado a temperaturas ligeramente por encima del punto de fusión de la oxima hidratada, en dos etapas de tal forma, que en la primera etapa exista la ciclohexanona, y en la segunda etapa, un exceso de hidroxilamina, en
20 el que la ciclohexanona se separa primeramente de la solución de sulfato completamente agotada con una solución de sulfato de hidroxilamina parcialmente consumida procedente de la segunda etapa, y luego la mezcla de oxima y cetona así obtenida, y en la segunda etapa se la hace reaccionar por lo menos con un 100% de
25 exceso de solución de sulfato de hidroxilamina, calculado sobre la ciclohexanona no transformada, y finalmente la oxima en forma fundida se separa de la solución de hidroxilamina parcialmente consumida.

30 22. - Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en cada una de las dos etapas se realiza la neu-

248016



tralización del ácido en subetapas.

32. - Un procedimiento para la fabricación continua de oxima de ciclohexanona.

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

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 AGO. 1953
P.A.