

280225

PATENTE DE INVENCION
=====

CAS M 49.
=====



Memoria Descriptiva 23 AG 1953

sobre:

" Procedimiento de purificación de caprolactama cruda "

=====

Solicitante:

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en:
Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

=====

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la purificación de caprolactama cruda. Es particularmente aplicable a caprolactama cruda obtenida por nitrización de compuestos cicloexílicos que

5. contengan un átomo de carbono terciario, en particular

280225



de ácido exahidrobenczoico o uno de sus derivados funcionales, como se describe en la patente española nº 252.392 depositada el 17 de Septiembre de 1959 y concedida el 10 de Febrero de 1960.

5. De acuerdo con la invención, se somete caprolactama cruda a un tratamiento que consta de las siguientes operaciones esenciales : por lo menos un tratamiento alcalino, por lo menos una destilación, una reducción y una oxidación. Es preferible llevar a cabo otros tratamientos y operaciones intermedios, como se mostrará mejor mediante una descripción más detallada del procedimiento en una de sus formas preferidas.

10. Preferiblemente pues, el producto crudo se disuelve en agua. La concentración final de la solución varía entre el 5 y el 95 %, preferiblemente oscilando alrededor del 85 % (todos los porcentajes de la presente descripción son en peso).

15. Luego se somete la solución a un primer tratamiento alcalino con una base adecuada, en particular cal o también hidróxido sódico o hidróxido potásico.

20. El tratamiento alcalino se continúa hasta que el pH de la solución alcanza un valor comprendido entre 8 y 13, preferiblemente alrededor de 12. La operación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura aproximada de 40º C, o, en todo caso, entre 20 y 90º C.

25. Si se forman sales insolubles en el precedente tratamiento, o si se hallan presentes sólidos por cualquier razón, se filtra la solución, preferiblemente caliente (a una temperatura entre 30 y 100º C).

30. De la solución filtrada se separa agua por

280226



evaporación con vacío. Esta operación produce una caprolactama relativamente impura, que se somete a una primera destilación. El residuo de la destilación puede recuperarse, filtrarse si es necesario y luego volverse a usar, preferiblemente en la neutralización de la solución ácida resultante de la nitrización del compuesto cicloexílico, es decir en la operación en la que se formó caprolactama y que precede al aislamiento de caprolactama cruda.

5.

10. La lactama obtenida de la primera destilación, en adelante denominada semicruda, vuelve a disolverse en agua destilada a una concentración comprendida entre el 5 y el 95 % y preferiblemente del 85 %. Las soluciones recuperadas de otras fases del procedimiento pueden usarse para la preparación de esta solución.

15. La solución de la lactama semicruda es sometida a un tratamiento reductor. Este tratamiento puede efectuarse con cualquier agente adecuado, por ejemplo mediante el uso de hidrógeno nascente obtenido por reacción de un ácido con hierro o por tratamiento con hidrógeno en presencia de un adecuado catalizador de hidrogenación, tal como por ejemplo níquel con un soporte.

20.

Al final de la reducción, se filtra la mezcla si ello es necesario o deseable.

25. La reducción de la lactama semicruda puede efectuarse en estado fundido, en presencia de un catalizador de hidrogenación o de otras maneras conocidas en los procedimientos de hidrogenación. Si se lleva a cabo en estado fundido, puede ser conveniente añadir agua al producto hidrogenado antes de separar el catalizador,

30.

280225



para facilitar su separación. En este caso, se dispondrá para subsiguientes tratamientos de una solución acuosa de lactama semicruda hidrogenada, en las concentraciones antes especificadas.

5. Seguidamente se trata la mezcla preferiblemente con resinas cambiadoras de cationes. Para este fin, son adecuadas varias resinas comerciales de cambio catiónico. Se pasa la solución sobre la resina hasta que se alcance el deseado pH, que ha de hallarse comprendido entre 2 y 6,5 y preferiblemente entre 5,5 y 6. La temperatura está comprendida entre 20 y 90° C, siendo preferiblemente de 30° C. Al final de la operación, se lava preferiblemente la resina para recuperar la lactama que contiene. Los lavados son recuperados y preferiblemente usados para la dilución, por ejemplo, de lactama semicruda. La resina puede regenerarse mediante tratamiento con ácido sulfúrico. Seguidamente se somete la solución a un tratamiento oxidante. Se ha observado que es particularmente ventajoso llevar a cabo este tratamiento con permanganato potásico o H_2O_2 , a temperaturas comprendidas entre 10 y 100° C, preferiblemente alrededor de 20° C.
- 10.
- 15.
- 20.

Luego se efectúa un segundo tratamiento alcalino hasta que se obtiene un pH comprendido entre 8 y 13, y preferiblemente alrededor de 12, siendo este tratamiento por otra parte similar al primer tratamiento alcalino descrito. Así, puede usarse cualquier base adecuada, tal como cal o hidróxido sódico.

25.

En este punto, es generalmente necesario efectuar una filtración para separar sales, bases insolubles.

30.

280225



bles u otras impurezas sólidas. La masa del filtro obtenida se lava con agua, más de una vez si es necesario; se recupera la lactama contenida en los lavados, preferiblemente usando éstos para la diluición de lactama cruda.

5.

Se somete de nuevo la solución a evaporación con vacío, obteniéndose caprolactama semipura que, sometida a una destilación final, produce caprolactama pura.

10.

La destilación se lleva preferiblemente a cabo por fraccionamiento en una columna equivalente a 10 placas, con un reflujo 4 : 1. Sólo se separa la fracción residual.

15.

Si se omiten ciertas operaciones del ciclo de purificación, por ejemplo el tratamiento de oxidación, han de separarse también las fracciones precedentes, con un reflujo de 20 : 1.

20.

Ciertos tipos de material inicial crudo requieren sólo una destilación normal con vacío, sin fraccionamiento del producto precedente y la fracción residual.

25.

El residuo de la destilación puede recircularse, por ejemplo, combinándolo con lactama semicruda.

Las características de la resultante lactama pura son excelentes.

30.

El orden de las operaciones anteriormente descritas no es necesariamente crítico, pudiéndose invertir el de algunas de ellas. En particular, la reducción puede preceder al primer tratamiento alcalino y el orden en que se llevan a cabo la oxidación y el segundo

280225



tratamiento alcalino puede invertirse.

Según sea la composición de la lactama original, puede ser posible también la omisión de algunas de las operaciones.

5. El siguiente ejemplo servirá para ilustrar, pero no limitar, la práctica de la invención.

En el ejemplo práctico a describir, se usó caprolactama cruda, producida de acuerdo con el siguiente método, ilustrado en la patente no. 603.606 a nombre del solicitante.

10.

Se carga un matraz de 500 cm³, provisto de agitador, termómetro, condensador de reflujo y embudo cuentagotas, con 117 g. de ácido exahidrobenczoico y 80 g. de ciclohexano. Se calienta la masa a 78° C y en este punto se inicia la adición a gotas de una mezcla preparada con 135 g. de SO₄ HNO₃ y 82,2 g. de oleum al 23 %, previamente calentado a 130° C durante 1 hora con agitación y luego enfriada. La adición de la mezcla al

15.

ácido exahidrobenczoico se ajusta de manera que se produzca un continuo y regular desprendimiento de CO₂ y se mantenga una temperatura de reacción de 74 - 75° C. La adición de la mezcla se completa en 40 minutos, continuando la reacción exotérmicamente durante 10 minutos más, hasta que cede el desprendimiento de CO₂.

20.

25. Se deja enfriar el producto y luego se disuelve en agua fría, se separa ciclohexano y se trata la mezcla, por ejemplo, como sigue. Se vierte sobre hielo y se extracta con éter, separándose por decantación las dos capas así obtenidas, una acuosa y otra de éter.

30. La capa acuosa es neutralizada, primero con un 40 % de



280225

- hidróxido sódico y luego con un 10 % de solución de carbonato sódico, hasta que se obtiene un pH de 7. Seguidamente se extracta por completo con cloroformo. El secado y evaporación del disolvente produce 45,9 g.
5. de lactama; se recuperan 57 g. de ácido exahidrobenczoico, de los cuales, 49,7 g. como residuo después de la evaporación de ciclohexano. Teniendo en cuenta la cantidad de ácido exahidrobenczoico recuperado, la producción de caprolactama es del 86,5 % respecto a la teórica.
- 10.
- Se prepara una solución al 85 % en peso en agua purificada, partiendo de 1000 g. de lactama cruda obtenida como anteriormente se describe y conteniendo 962 g. de lactama. Para facilitar la disolución, se calienta la solución a 40 - 50° C, temperatura a la que se lleva a cabo el siguiente tratamiento.
- 15.
- Se neutraliza la solución mediante un tratamiento alcalino consistente en la adición de 30 g. de CaO. Antes de su adición a la solución, se hidrata parcialmente el CaO con una pequeña cantidad de agua para producir un material granular más fácilmente filtrable. El pH de la solución es de 12. La operación se lleva a cabo a 40° C.
- 20.
- Se filtra la solución para separar el exceso de CaO, las sales de Ca formadas y posiblemente impurezas sólidas presentes, procedentes de la solución inicial de lactama. La masa del filtro es mezclada y lavada varias veces con agua para recuperar la lactama que contiene. Las aguas de lavado son añadidas a la solución
- 25.
30. filtrada.



23

280225

El tratamiento alcalino puede llevarse a cabo empleando en lugar del CaO, como queda descrito, una cantidad correspondiente de HONa ó HOK.

5. Luego se evapora agua de la solución acuosa de lactama con vacío, destilándose luego la lactama con vacío (presión más allá del condensador : 3 mm Hg; presión en el matraz de destilación : 5 mm Hg; temperatura del vapor : 116° C).

10. La primera destilación produce 920 g. de lactama semicruda (producción : 92,0 %, basado en el crudo; 95,8 %, basado en la lactama contenida en el crudo).

15. El residuo de la destilación contiene aproximadamente un 40 % de lactama, que puede recuperarse volviendo a usar el residuo filtrado en la neutralización de la solución ácida resultante de la operación de nitrización, que precede al aislamiento de la caprolactama cruda, como se describe respecto a la preparación de ésta última.

20. Se prepara una solución al 85 % en peso de lactama semicruda destilada en agua destilada. La disolución se facilita calentando a 40 - 50° C.

25. Se somete la solución a un tratamiento reductor. Para ello, se añade un 0,5 % de SO_4H_2 a la solución, que reacciona luego con hierro granular. La reacción se lleva a cabo en un vaso de boca ancha a una temperatura de 60° C con adecuada agitación. Se completa la reacción cuando el pH es de 6,5.

30. En lugar de usar el método anteriormente descrito, es posible llevar a cabo la reducción añadiendo a la solución un 0,3 % en peso de catalizador de níquel,



280425

calculado como metal, basado en la solución acuosa a tratar, y tratándola con H_2 en un autoclave, a baja presión (1 a 2 atmósferas) y a 100° C.

- El catalizador de níquel consiste en níquel metálico (25%) sustentado por un vehículo de tierra de diatomeas. Este catalizador se prepara precipitando hidróxido níqueloso sobre tierra de diatomeas con álcali y reduciéndolo a metal a 400° C en una corriente de H_2 .
10. En lugar de añadir agua a la caprolactama semicruda antes de la hidrogenación, ésta puede llevarse a cabo como sigue. Se introduce en un autoclave la lactama semicruda (920 g). Se añade un catalizador de paladio sobre un soporte de carbono (conteniendo un 5% en peso del metal). La cantidad de catalizador es del 0,5 al 1 % en peso, basado en la lactama semicruda. Se llena el autoclave con hidrógeno a la temperatura ambiente, a una presión de 1 atmósfera y se calienta luego a 130° C durante una hora. Al terminar la reacción, se ^{agua} añade para producir una solución acuosa de una concentración del 85 % en peso de caprolactama semicruda hidrogenada.
- 15.
- 20.

- Después de la reducción, independientemente de como se realice, se filtra la solución para separar SO_4 ⁴ Fe posiblemente presente o el catalizador usado.
- 25.

Se lava la masa del filtro con agua para recuperar la lactama que contiene y se añaden los lavados a la solución filtrada.

- La solución filtrada es tratada con 40 g. de resina de cambio catiónico Dusa-Reit S, activada con
- 30.



280225

SO H , de manera que el pH de la propia solución se lle-
ve a 5,5.

5. La operación se lleva a cabo en un vaso de boca ancha a 30° C, con agitación. Se filtra la resina y se lava con agua para recuperar la lactama. Los lavados son combinados con la solución. Se somete ésta a un tratamiento oxidante añadiéndole 9 g. de $KMnO_4$ y agitando hasta que desaparece el color púrpura (a temperatura ambiente). Entonces se aplica un segundo tratamiento alcalino análogo al primero. Se añaden 3,6 g. de CaO para poner el pH de la solución en 12.

10. La operación se lleva a cabo a 40° C. Se filtra la mezcla para separar el exceso de CaO, las sales de Ca formadas y metahidróxido mangánico. La masa del filtro se mezcla y lava varias veces con agua para recuperar la lactama que contiene; los lavados son añadidos a la solución filtrada.

15. En esta operación, el CaO puede sustituirse también por HONa o HOK. El agua de la solución acuosa de lactama es evaporada bajo vacío y la lactama es destilada con vacío.

20. La destilación con vacío de la lactama se lleva a cabo con fraccionamiento de la fracción residual. Se usa una columna equivalente a 10 placas y la relación de reflujo de 4 : 1. La alimentación se introduce por un punto correspondiente aproximadamente al tercio inferior de la altura de la columna. La presión más allá del condensador es de 1 - 3 mm Hg y la temperatura del vapor de 100 a 109° C.

25. Se obtienen 879 g. de lactama pura (produc-

2802253



ción : 87,9 %, basado en el crudo usado y 91,4 % en la lactama contenida en el crudo usado).

- Las características analíticas de la lactama destilada son : punto de fusión, 68,8° C; número KMnO_4 , 14.400 segundos (solución usada a efectos de comparación : 0,32/100 de $\text{Cl}_2 \text{Co} \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2$ /100 de $\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); color A.P.H.A., 5; acidez (fenolftaleína), ninguna; bases volátiles, ninguna; después de envejecer en estado fundido durante 72 horas a 90° C, expuesta al aire:
10. color A.P.H.A., 5; acidez (a la fenolftaleína, expresada como ácido acético, 0,002 %.

- Se ha descrito un ejemplo que ilustra, pero no limita, la práctica de la invención. Es evidente la posibilidad de introducir muchas variaciones en este ejemplo y, en general, en el procedimiento descrito, sin apartarse del ámbito de la invención. En particular, pueden cambiarse los detalles de procedimiento de cada una de las diversas operaciones, pueden usarse materiales sustancialmente equivalentes en lugar de los indicados, pudiéndose omitir operaciones no esenciales o añadirse otras, o bien puede alterarse el orden de las operaciones. En la modificación o adaptación del proceso global descrito, una persona versada en el arte tendrá en cuenta también las características del material inicial de lactama cruda, que pueden diferir, en cuanto a composición e impurezas, de las correspondientes a la usada en el ejemplo dado. Igualmente, pueden variar las condiciones y método de nitrización, usando el mismo compuesto inicial. Evidentemente, una diferencia de composición de la lactama cruda puede permi-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

280225



tir o requerir un cambio en el método de purificación, sin apartarse del ámbito de la invención.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento
10. se refiere a una solicitud de Patente presentada en Italia, número 15770/61 con fecha 30 de agosto de 1.961, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención
15. por 20 años en España : " PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACIÓN DE CAPROLACTAMA CRUDA ", caracterizándose por lo siguiente.

20. 1ª.- Procedimiento para la purificación de caprolactama cruda, caracterizado porque comprende por lo menos un tratamiento alcalino, por lo menos una destilación, una reducción y una oxidación.

25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende dos tratamientos alcalinos.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende dos destilaciones.

4ª.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque en él la capro-



23

280225

lactama cruda se obtiene por nitrización de compuestos cicloexílicos dotados de un átomo de carbono terciario, en particular de ácido exahidrobenczoico o uno de sus derivados funcionales.

5. 5ª.- Procedimiento para la purificación de caprolactama cruda, caracterizado porque comprende la operación de tratar la caprolactama cruda con un reactivo básico, la destilación del producto resultante para obtener una caprolactama semicruda, la sujeción de ésta última a una reducción, el tratamiento del producto reducido con un reactivo básico y la sujeción del resultante producto a una oxidación.
10. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque comprende además el tratamiento de la caprolactama impura con resinas de cambio catiónico.
15. 7ª.- Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la disolución de la caprolactama cruda en agua, la transformación de la misma en caprolactama semicruda mediante una serie de tratamientos que comprenden uno alcalino y una destilación, la sujeción de dicha caprolactama semicruda a reducción y subsiguientemente la sujeción del producto reducido en solución acuosa a una oxidación, un tratamiento alcalino y una destilación.
20. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque en él los tratamientos alcalinos se llevan a cabo con un reactivo elegido del grupo
25. consistente en hidróxido sódico e hidróxido potásico.
- 30.



280225

- 9^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él los tratamientos alcalinos se efectúan a un pH entre 8 y 13.
5. 10^a.- Procedimiento, según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él los tratamientos alcalinos se efectúan a temperaturas comprendidas entre 20 y 90^o C.
10. 11^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él se filtra la solución después de cada tratamiento alcalino y se recupera la caprolactama que queda en la masa del filtro.
- 12^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él cada destilación va precedida de una evaporación de agua.
15. 13^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la caprolactama cruda se obtiene por nitrización de un compuesto cicloexílico y la lactama contenida en el residuo de la primera destilación es recuperada mediante nuevo uso de dicho residuo en una operación que precede al aislamiento de la caprolactama cruda del producto de nitrización del compuesto cicloexílico.
20. 14^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la caprolactama cruda se disuelve en agua a una concentración del 85 % aproximadamente.
25. 15^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en el la caprolactama semicruda se disuelve en agua a una concentración del 85 % aproximadamente.
- 30.



280225

- 16^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la reducción se efectúa por tratamiento de la lactama con hidrógeno nascente.
- 17^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la reducción se efectúa por tratamiento de la lactama con hidrógeno gaseoso en presencia de un catalizador de hidrogenación.
5. 18^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la reducción va seguida de filtración.
10. 19^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque comprende además el tratamiento del producto resultante de la reducción en solución acuosa con resina de cambio catiónico a una temperatura comprendida entre 20 y 90^o C.
15. 20^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la oxidación se lleva a cabo mediante tratamiento con un reactivo elegido del grupo consistente en permanganato potásico y peróxido de hidrógeno, a una temperatura comprendida entre 10 y 100^o C.
20. 21^a.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él la segunda destilación se lleva a cabo con separación de la fracción residual solamente.
25. 22.- Procedimiento según la reivindicación 7^a, caracterizado porque en él el residuo de la segunda destilación es recirculado.
30. 23.- " Procedimiento para la purificación de caprolactama cruda" ; tal y como queda sustancial-

280225



mente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

23 AGO. 1962

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
S.A.