

365414

29



Int. Cl.⁵ C07D223/10

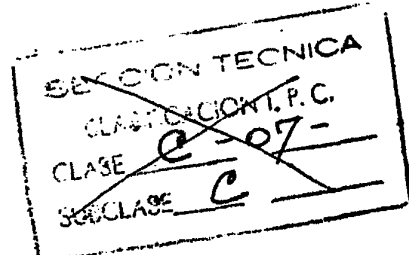
PATENTE DE INVENCION

O.Z. 25 480.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPROLACTAMA".-



Solicitante BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de caprolactama a partir de las aguas de lavado que contienen caprolactama.

En la polimerización de caprolactama, la policaprolactama contiene aún caprolactama y oligómeros de capro-

5.



lactama. Para eliminar estos productos se extrae el polímero con agua, conteniendo estas aguas de lavado, según el modo de trabajo, un 2 a un 10 % en peso aproximadamente de caprolactama y, referido a los compuestos orgánicos aún contenidos en el agua de lavado, un 15 a un 25 % en peso aproximadamente de oligómeros de caprolactama.

Ya se conoce el recuperar la caprolactama contenida en las aguas de lavado, evaporando priméramente el agua y después separando por destilación del residuo en vacío la caprolactama de los oligómeros de caprolactama de difícil volatilidad. Sin embargo en este procedimiento y durante la evaporación del agua se precipitan unos oligómeros que pueden atascar la instalación. Además, una parte de la caprolactama es expulsada con el vapor de agua y por lo tanto se pierde. Otras pérdidas de caprolactama se presentan al trabajar en forma continua en la destilación en vacío de la mezcla de caprolactama/oligómeros, ya que por regla general sólomente se puede obtener por destilación de la mezcla tanta caprolactama que el residuo de oligómeros se pueda retirar aún en forma líquida.

Por la patente de la República Democrática Alemana 9215 se conoce el concentrar parcialmente las aguas de lavado que contienen la caprolactama, retirar por filtración los oligómeros que aquí se precipitan, extraer el filtrado con disolventes y aislar la caprolactama de la fase disolvente. Este modo de trabajo es, sin embargo, muy costoso. Además, la filtración de los oligómeros precipitados ofrece dificultades.

En Analytical Chemistry (Química analítica) tomo



38, nº 1, páginas 123-125, se describe la forma de extraer con tetracloruro de carbono la caprolactama de las aguas de lavado sin concentrar por evaporación. Sin embargo en este procedimiento se transporta una

5. cantidad de caprolactama tan pequeña desde la fase acuosa a la fase disolvente que de ello no se puede desarrollar ningún procedimiento económico.

Se ha descubierto ahora que se puede obtener, en forma conveniente, la caprolactama de las aguas de lavado, obtenidas por tratamiento de policaprolactama con

10. agua, mediante extracción con disolventes, si las aguas de lavado, convenientemente sin concentrar por evaporación previa, se extraen con un disolvente o una mezcla de disolventes, esencialmente inmiscible con agua, con un coeficiente de reparto a 25°C para la caprolactama, en el

15. sistema disolvente/agua, de 0,2 como mínimo y con un peso específico inferior al de la fase acuosa o un peso específico superior al de las materias sólidas oligómeras, obteniéndose de la fase disolvente separada, en forma en

20. sí conocida, la caprolactama pura y empleándose de nuevo convenientemente el disolvente recuperado para la extracción.

Según el nuevo procedimiento, la caprolactama se extrae muy selectivamente de las aguas de lavado. La

25. fase disolvente contiene cantidades tan reducidas de oligómeros de caprolactama que estos no molestan en la ulterior elaboración, obteniéndose en muy buen rendimiento, una caprolactama pura de calidad comercial usual. Además,

30. el nuevo procedimiento exige unos gastos de energía con-



siderablemente inferiores que los procedimientos conocidos, ya que en lugar de la usual evaporación del agua se realiza la evaporación de un disolvente orgánico que exige sólo una fracción de la energía de evaporación necesaria para el agua.

Los disolventes a emplear según el procedimiento de la invención tienen un coeficiente de reparto a 25°C para la caprolactama, en el sistema disolvente/agua, de 0,2 como mínimo, entendiéndose bajo coeficiente de reparto la proporción de las concentraciones en peso de caprolactama en la fase orgánica y acuosa al alcanzarse el equilibrio. Estos no son esencialmente miscibles con agua, es decir, que por lo general son solubles en agua a 20°C en un 15 % en peso como máximo, preferentemente hasta un máximo de un 10 % en peso. Las materias sólidas oligómeras son los oligómeros de caprolactama que durante el tratamiento de las aguas de lavado con disolventes se precipitan en forma sólida. Estos muestran por lo general un peso específico de 1,2 aproximadamente.

Según el nuevo procedimiento, las aguas de lavado se extraen convenientemente sin concentración por evaporación previa. Desde luego las aguas de lavado se pueden concentrar por evaporación antes de la extracción, pero esto exige tan sólo gastos de energía adicionales.

Disolventes adecuados con un peso específico superior al de las materias sólidas oligómeras son, por ejemplo, el cloroformo, el cloruro de metileno y el 1,1,2-tricloroetano. Como disolventes con un peso específico inferior al de la fase acuosa entran en consideración, por ejemplo, el acetato de etilo, el acetato de propilo y el acetato



de butilo.

- Para la extracción es adecuada toda la zona de temperaturas comprendida entre el punto de solidificación máximo y el punto de ebullición más inferior a la presión empleada en el sistema disolvente/agua. La extracción se realiza por lo general a presión atmosférica. Sin embargo, también se puede trabajar a presión reducida o a presión superatmosférica. La cantidad de disolvente depende del coeficiente de reparto para la caprolactama en el sistema disolvente/agua, del número teórico de pisos en el aparato de extracción así como del rendimiento en caprolactama a alcanzar. Por lo general la proporción en volumen entre el disolvente y el agua de lavado que contiene la caprolactama asciende a 0,2:1 a 3:1.
5. La extracción se puede realizar en forma discontinua. Sin embargo, se realiza preferentemente en forma continua. En el caso de realizar la extracción en varias etapas es conveniente separar priméramente con la fase acuosa la materia sólida que se obtiene en la primera etapa de extracción y retirarla de ella, por ejemplo por filtración o centrifugación, y realizar después las ulteriores etapas de extracción.
10. En el procedimiento continuo en contracorriente, las materias sólidas que se precipitan en el lugar de entrada del agua de lavado pueden también atascar los elementos en caso dado existentes en el interior del extractor. Por esta razón se seleccionan convenientemente aparatos de extracción en contracorriente que permitan un movimiento libre de las materias sólidas con la fase acuosa, por ejemplo, columnas vacías o extractores de platos con
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

29 MAR



agitación. Pero también se puede combinar el procedimiento de extracción desarrollado por etapas con el procedimiento en contracorriente, por ejemplo, realizando priméramente una etapa de extracción, retirando la materia sólida que se obtiene con la fase acuosa y después seguir extrayendo la fase acuosa en aparatos de contracorriente.

5. La fase acuosa obtenida después de terminar la extracción puede contener aún disolvente que convenientemente se recupera, por ejemplo, destilando parcialmente la fase acuosa y separando el disolvente que se destila con el agua o extrayendo el disolvente en vacío de la fase acuosa y condensando. Convenientemente, las materias sólidas aún existentes en la fase acuosa, se retiran antes de la recuperación del disolvente.

10. De la fase orgánica obtenida después de terminada la extracción se recupera, en forma en sí conocida, la caprolactama pura, por ejemplo, mediante extracción de la fase orgánica con agua y ulterior aislamiento de la caprolactama de la solución acuosa mediante destilación fraccionada. Ventajosamente, la caprolactama se obtiene mediante separación por destilación del disolvente de la fase orgánica y ulterior destilación en vacío del residuo.

15. Las partes indicadas en los ejemplos son partes en peso.

20. Ejemplo 1

25. En una columna de extracción de platos con agitación y con un grado de rendimiento de 4 a 5 platos teóricos, que hasta la capa de separación en la cabeza de la columna está rellena de cloroformo, se alimentan, en forma continua a 25°C, por la parte inferior del extractor, 8004

30.



- partes/hora de agua de lavado de poliamida con 87,5 partes de oligómeros y 532,5 partes de caprolactama y por la parte superior del extractor por debajo de la capa de separación de fases, 6626 partes/hora de cloroformo. Después de un período de iniciación se ha acumulado, por encima de la capa de separación de fases, la fase acuosa extraída y la materia sólida de oligómeros suspendida, que se extrae en forma continua por el rebosadero. Por hora rebosan 7500 partes de fase acuosa extraída que contienen 37,5 partes de caprolactama, 52,5 partes de oligómeros disueltos y 12 partes de materia sólida de oligómeros así como 7 partes de cloroformo disuelto. Por la parte inferior de la columna se extraen, del recinto de sedimentación, 7130 partes/hora de fase de cloroformo que contiene 495 partes de caprolactama y 14 partes de oligómeros disueltos. Por destilación - priméramente bajo presión atmosférica y después bajo vacío - se retira el cloroformo y se expulsan 491 partes de caprolactama a 3 Torr. La caprolactama así obtenida se purifica por destilación fraccionada a 3 Torr bajo adición de álcali. Se obtiene una caprolactama de máxima pureza con las siguientes características (las cifras indicadas en paréntesis señalan la especificación para un producto comercial):
- | | | |
|-----|-------------------------------------|------------------------|
| 25. | Indice de titulación - permanganato | 1,2 (< 10) |
| | Indice de absorción - permanganato | 3,3 (< 7,25) |
| | Contenido en bases volátiles | 0,1 meq/kg (< 1,0) |

- De la fase acuosa extraída, que contiene materia sólida, se recupera el cloroformo disuelto por
- 30.

29 MAR



- destilación. Los destilados de cloroformo reunidos se reciclan de nuevo a la extracción. En la extracción se obtienen un 93 % de la caprolactama contenida en el agua de lavado de la poliamida, pero sólo un 18 % de los oligómeros existentes pasan a la fase orgánica.
- 5.

Si se procede como se ha descrito, pero en lugar del cloroformo se emplea tricloretileno con un coeficiente de reparto de 0,15, se obtiene sólo un 13 % de la caprolactama utilizada, pero un 20 % de los oligómeros existentes pasan a la fase orgánica.

10.

Ejemplo 2

- En el mismo sistema de aparatos y bajo las mismas condiciones de reacción descritas en el ejemplo 1, se extraen 4958 partes/hora de agua de lavado de poliamida que contiene 260 partes de caprolactama y 58 partes de oligómeros disueltos, con 9082 partes/hora de cloruro de metileno. Se obtienen 4750 partes/hora de fase acuosa con 24 partes de caprolactama, 45 partes de oligómeros disueltos, 8 partes de materia sólida de oligómeros y 35 partes de cloruro de metileno disuelto, así como 9290 partes/hora de fase de cloruro de metileno que contiene 236 partes de caprolactama y 5 partes de oligómeros disueltos. Después de retirar el disolvente de la fase orgánica y ulterior destilación del residuo a 3 Torr se obtienen 253 partes/hora de caprolactama. En la extracción se obtiene un 91 % de la caprolactama contenida en el agua de lavado, pero sin embargo sólo un 9 % de los oligómeros existentes pasan a la fase orgánica.
- 15.
- 20.
- 25.

- Si se procede como se ha descrito, pero en lugar de cloruro de metileno se emplea tricloroetileno, se obtiene
- 30.



entonces solamente un 18 % de la caprolactama empleada, pero un 22 % de los oligómeros existentes pasan a la fase orgánica.

Ejemplo 3

5. En un sistema de aparatos representado esquemáticamente en el dibujo se procede como sigue:
- A un depósito mezclador (A) se alimentan 6862 partes por hora de agua de lavado de poliamida (1), con una
10. temperatura de 80°C, desde la extracción en caliente de policaprolactama. El agua de lavado de la poliamida contiene 136 partes de caprolactama y 22 partes de oligómeros disueltos. Simultáneamente se alimenta el depósito mezclador (A) el extracto de cloruro metilénico
15. (9) obtenido de una columna de extracción de platos con agitación (E) con 4 a 5 platos teóricos. Por refrigeración a ebullición se enfría en el depósito mezclador (A) a la temperatura de ebullición del cloruro de metileno.
20. Desde (A) fluye la mezcla bifásica (2) a un separador (B), en donde se separan las fases. Por (3) sale la fase acuosa con la materia sólida de oligómero precipitada. Las materias sólidas se retiran por filtración en (C) por (4). El filtrado acuoso clarificado (5) se alimenta a la columna de extracción (E) donde se extrae en contracorriente con 7918 partes/hora de cloruro de metileno (8). En la
25. cabeza de la columna (E) se separan 7320 partes/hora de fase acuosa casi libre de materia sólida con 18 partes de oligómeros disueltos, 8 partes de caprolactama y 591 partes de cloruro de metileno disuelto. La fase acuosa
30. (6) se libera en (F), por evaporación en vacío sin aportación de calor, del cloruro de metileno disuelto. El va-



por de cloruro de metileno extraído se condensa en (G) por compresión, se separa del agua y se alimenta de nuevo a la extracción (E). El agua residual libre de disolvente se retira en (F) por (7). En el separador 5. (B) se obtienen 7460 partes/hora de fase orgánica (10) con 128 partes de caprolactama y 3 partes de oligómeros disueltos que en la instalación evaporadora (D) se libera del cloruro metilénico que se recicla al proceso de extracción. El residuo (11) se destila en (H) en vacío 10. y suministra 126 partes de caprolactama (12) que se purifica de nuevo por destilación fraccionada.

En la extracción se extrae un 94 % de la caprolactama existente en el agua de lavado de la poliamida, pero sólo un 14 % de los oligómeros existentes pasan a la 15. fase orgánica.

Ejemplo 4

En una extracción, en una sola etapa, de 1000 partes de agua de lavado de poliamida, que contiene 6,2 % 20. en peso de caprolactama y 1,0 % en peso de oligómeros disueltos, en un aparato mezclador se pasan con la misma cantidad en peso de 1,1,2-tricloroetano a 25°C un 42 % de la caprolactama contenida en el agua de lavado y un 16 % de los oligómeros existentes a la fase orgánica. La elaboración de la fase orgánica y acuosa se efectúa como se ha 25. descrito en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

En una extracción, en una sola etapa, de 1000 partes de agua de lavado de poliamida, que contiene 5,7 % 30. en peso de caprolactama y 1,2 % en peso de oligómeros, en un aparato mezclador se pasan con la misma



cantidad en peso de acetato de etilo a 25°C un 20% de la caprolactama contenida en el agua de lavado y un 5% de los oligómeros existentes a la fase orgánica.

5. La elaboración de la fase orgánica y acuosa se efectúa como se ha descrito en el ejemplo 1.

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del 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 el invento corresponde a una solicitud de patente presentada
15. en Alemania con fecha 29 de marzo de 1968, nº P 17 70 088.8, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años, en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CAPROLACTAMA", caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

25. 1.- Procedimiento para la obtención de caprolactama, a partir de las aguas de lavado obtenidas por tratamiento de policaprolactama con agua, mediante extracción con disolventes, caracterizado porque en una primera etapa las aguas de lavado, convenientemente sin concentración por evaporación previa, se extraen con un disolvente o mezcla de disolventes,

29 MAR



- esencialmente inmiscible con agua, con un coeficiente de reparto a 25°C para la caprolactama, en el sistema disolvente/agua, de 0,2 como mínimo y con un peso específico inferior al del de la fase acuosa o un peso específico superior al de las materias sólidas oligómeras; en una segunda etapa se obtiene de la fase disolvente separada la caprolactama pura y, en una tercera etapa, el disolvente recuperado se recicla convenientemente de nuevo a la extracción.
- 5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se opera en forma continua en aparatos de extracción en contracorriente que permitan un movimiento libre de las materias sólidas en caso dado precipitadas.
15. 3.- Procedimiento para la obtención de caprolactama; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 MAR. 1969

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

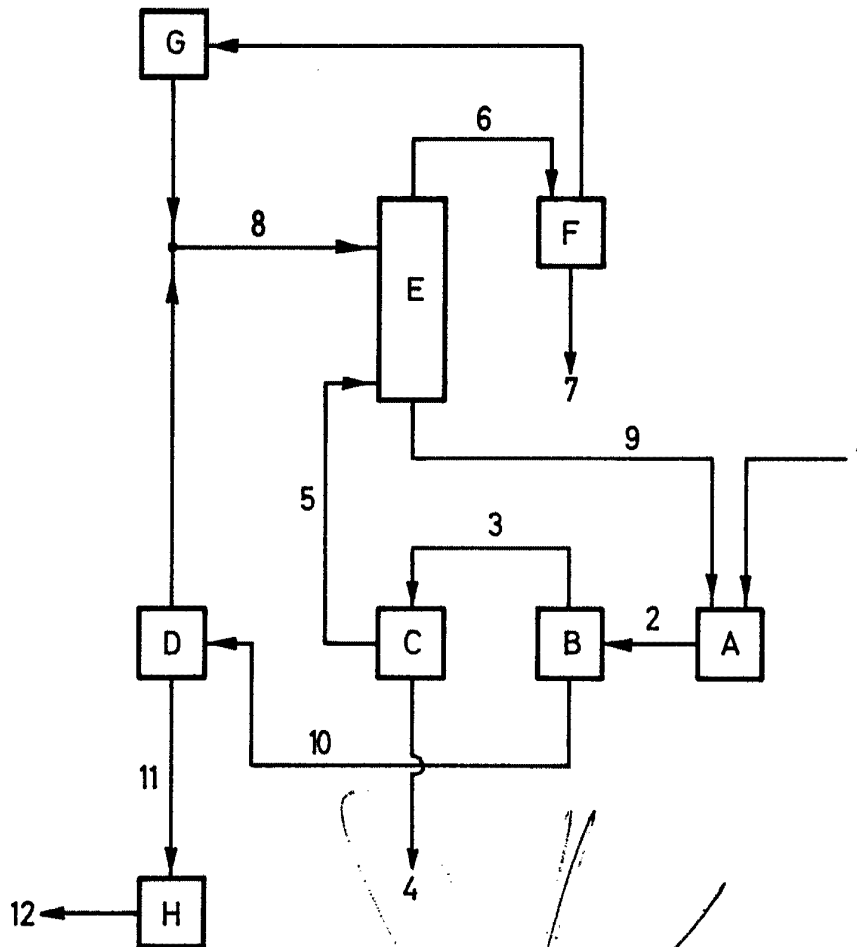
A. GOMEZ ACEBO Y MODER
en su Firma: F. Hernández Ruiz

365414

29 MAR 1969



ESCALA VARIABLE



Madrid 29 MAR 1969

GOMEZ ACIBO Y MODEJ
s. a. Filiales: F. Hernández Rolo