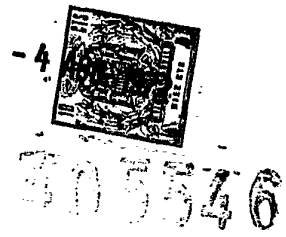


405546



PATENTE DE INVENCION

Ref: O.Z. 27 639.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDRATACION PARCIAL DE
CICLOHEXANONOXIMA

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

=====
Int. Cl.²: C 07 C

Ya se conoce el obtener la ciclohexanonoxima
por oximación de ciclohexanona con una solución de
sal hidroxilamónica con amortiguación del ácido for-
mado mediante amoniaco u otra base. La ciclohexanono-
xima, así obtenida, está hidratada. El contenido de

5.



- agua de la ciclohexanonoxima precipitada a partir de esta mezcla bifásica depende de la concentración de la sal resultante en la fase acuosa precipitada y de la temperatura. Mediante extracción de la oxima con una solución de sal más concentrada que la precipitada, se puede extraer, por lo tanto, una parte del agua de la oxima y reducir el contenido de agua de la oxima. Mediante esta extracción parcial del agua resulta la oxima mejor adecuada para la ulterior elaboración mediante transposición con ácidos minerales anhídros fuertes, tales como oleum, a la caprolactama.
- 5.
- 10.

- Mientras en la oximación tradicional de la ciclohexanona con una solución de sulfato hidroxilamónico, según el procedimiento de Raschig, se obtiene una ciclohexanonoxima con un 4 a 5 % de humedad, la oximación con una solución de sulfato hidroxilamónico, que se ha obtenido por reducción catalítica de óxido de nitrógeno con hidrógeno en presencia de ácido sulfúrico diluido y que contiene menos sulfato amónico, proporciona una oxima con una humedad de aproximadamente un 7 %.
- 15.
- 20.

- Se ha descubierto ahora que se puede realizar en forma sencilla y continua una deshidratación parcial de la ciclohexanonoxima en bruto con soluciones acuosas de sales inorgánicas si la ciclohexanonoxima en bruto, por encima de su temperatura de fusión, se extrae en procedimiento de contracorriente en una columna de extracción con una solución concentrada de sal amónica y/o hidroxilamónica, a continuación se separa la solución salina de la ciclohexanonoxima parcialmente deshidratada, mediante evaporación se vuelve a concentrar y nuevamente se recicla
- 25.
- 30.

405546

- 3 -



para deshidratar la oxima.

- Sorprendentemente se ha demostrado aquí que no se presenta ningún enriquecimiento de impurezas en las soluciones acuosas recicladas, sino que se presenta una ulterior purificación de la oxima. La ciclohexanona restante o bien es separada o bien es reaccionada totalmente, y también las otras impurezas volátiles son eliminadas con arrastre con vapor de agua.
- 5.
- Como soluciones de sal amónica son especialmente adecuadas las soluciones concentradas de sulfato amónico y/o hidroxilamónico. Pero también se pueden emplear soluciones de sales amónicas de otros ácidos minerales, tales como soluciones de fosfato o de cloruro. Las soluciones concentradas de sal hidroxilamónica, que a la temperatura de la oxima fundida se presentan en solución casi saturada, tienen la ventaja de que no solamente muestran un efecto extractor, referido al agua y a las impurezas extractables en la oxima, sino que además actúan como ulteriormente oximantes. Así se eliminan totalmente por la oximación los restos de ciclohexanona, que aún están contenidos en la ciclohexanonoxima y que normalmente ascienden hasta un 0,1 % en peso. En lugar de las sales de amonio o hidroxilamonio puras se pueden emplear también mezclas de las mismas, tales como, por ejemplo, soluciones de sulfato amónico o hidroxilamónico, para la deshidratación parcial de la ciclohexanonoxima. Para lograr una deshidratación lo mas amplia posible de la ciclohexanonoxima industrial se emplean soluciones acuosas salinas concentradas que casi pueden estar saturadas. Pero también se puede realizar la extracción con soluciones de sal me-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



nos concentradas y de esta manera graduar cualquier contenido de humedad deseado en la ciclohexanonoxima hasta un contenido máximo de un 9 % de H₂O.

5. La deshidratación parcial de la ciclohexanonoxima industrial, húmeda, deberá mantenerse a temperaturas por encima del punto de fusión de la oxima hidratada, es decir, por encima de 65°C y por debajo del punto de ebullición de la solución salina. Preferentemente se mantiene una temperatura de 75 a 95°C.

10. Por lo general se ajustará, mediante extracción o bien deshidratación parcial de la ciclohexanona con las soluciones concentradas de sal amónica y/o hidroxilamónica, mediante correspondiente selección de la clase y la concentración de las soluciones, un contenido en agua de la ciclohexanonoxima entre un 4 y 6 % constante. Así por ejemplo, una ciclohexanonoxima obtenida industrialmente con un contenido en agua de un 7,2 % se llevará, mediante extracción a 85°C con una solución de sulfato amónico al 48 %, a un contenido en agua de un 5,0 % y, con una solución de sulfato hidroxilamónico al 62 %, a un contenido en agua de un 4,2 %.

20. El pH de las soluciones salinas empleadas para la extracción de la ciclohexanonoxima deberá ajustarse preferentemente a reacción neutra hasta débilmente ácida. Al emplear una solución de sal amónica se puede mantener el pH, por ejemplo, alrededor de 5 y con una solución de sal hidroxilamónica en aproximadamente 3.

25. Ventajosamente se efectúa la deshidratación parcial de la oxima en una torre calentada o en una columna, por ejemplo, con los tamizadores o discos giratorios en

30.

405546



- 5 -

- contracorriente, efectuándose la separación de las capas en la parte superior de la columna. La oxima parcialmente deshidratada se puede extraer de la parte superior de la columna a través de un rebose, mientras que por la parte inferior sale la solución salina solo poco diluida que, a través de un circuito, se conduce a la evaporación y se recicla. La proporción cuantitativa de la solución salina, conducida en circuito hacia la alimentación de la ciclohexanonoxima para la deshidratación extractiva, se puede variar entre amplios límites. Normalmente ya son suficientes más de 0,3 partes en volumen de la solución salina concentrada por 1 parte en volumen de ciclohexanonoxima. La evaporación de la solución salina se efectúa en un evaporador en la que se separan por destilación el agua extraída de la oxima así como las impurezas volátiles con el vapor de agua, de manera que se obtiene de nuevo la solución en igual concentración de sal y nuevamente se puede emplear para la deshidratación de la oxima. La evaporación de la solución salina se efectúa convenientemente bajo una ligera depresión. Pero también se puede trabajar a presión atmosférica o presión ligeramente aumentada. Es ventajoso ajustar la presión de manera que la temperatura de evaporación sea aproximadamente igual a la temperatura en la deshidratación extractiva de la oxima.
5. Para completar o intercambiar la solución salina concentrada que se encuentra en el circuito se puede alimentar solución de sal amónica y/o hidroxilamónica fresca al circuito y evacuar una cantidad correspondiente de la solución usada. Aquí ya son suficientes cantidades hasta un 3 % de una solución salina fresca, referido a la oxima
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



empleada. Así se puede emplear para esta finalidad por ejemplo, también la solución de sulfato amónico que se obtiene en la oximación.

- En la figura adjunta se ha representado un esquema para una instalación en la que se puede realizar el procedimiento según la presente invención. A través de la línea 1 fluye la ciclohexanonoxima hidratada fundida hacia la columna de extracción 2 y sube a través de la solución salina. En la parte superior de la columna se forma la capa de separación solución salina-oxima. A través de la tubería 3 se alimenta una solución salina concentrada a la columna de extracción 2. De la cabeza de la columna 2 se extrae a través de la tubería 4 la oxima parcialmente deshidratada. Por la parte inferior de la columna llega la solución salina poco diluida, a través de la tubería 5, a la columna de destilación 6 en la que el agua recogida por la oxima se vuelve a evaporar restableciéndose la primitiva concentración salina. Los vapores salen a través de la tubería 7, se condensan en el condensador 8, donde se produce un vacío, a través de la tubería 9. El condensado fluye a través de la tubería 10, depósito 11 y tubería 12. La solución salina evaporada abandona la columna 6 en la parte inferior y fluye a través de la tubería 3 de nuevo a la columna de extracción 2. A través de la tubería 13 y 14 se puede alimentar y evacuar solución salina fresca.

Ejemplo 1

- En una instalación como se ha representado en la figura arriba descrita se extraen 126 partes en volumen de ciclohexanonoxima industrial, fundida, con un contenido en

405546

- 7 -



5. agua de un 7 % a 80°C en una columna de extracción dotada de platos tamizadores con 30 partes en volumen de una solución concentrada de sulfato amonio-hidroxilamónico, que contiene un 47 % en peso de sulfato amónico y un 10 % en peso de sulfato hidroxilamónico, a un pH de 4,9 y 80°C. En la cadena de la columna de extracción se obtienen 123 partes en volumen de ciclohexanonoxima con un contenido en agua de un 4,8 % y un contenido en ciclohexanona de un 0,05 %. De la solución de sulfato en circuito se separan por destilación en la columna de destilación a 80°C y un vacío de 280 Torr, 2,9 partes en volumen de agua.

Ejemplo 2

15. En los mismos aparatos que en el ejemplo 1 se extraen 125 partes en volumen de ciclohexanonoxima con un 7,2 % de humedad a 85°C con 50 partes en volumen de una solución concentrada de sulfato hidroxilamónico al 62 % con un pH de 3,0. Después de la extracción se obtienen 122 partes en volumen de ciclohexanonoxima con un 4,2 % de humedad y sin rastros de ciclohexanona. De la solución de sulfato de hidroxilamónio en circuito se separan por destilación en la columna de destilación a 85°C y un vacío de 340 Torr, 3,9 partes en volumen de agua.

Ejemplo 3

25. En los mismos aparatos que en el ejemplo 1 se extraen en contracorriente 111 partes en volumen de ciclohexanonoxima con un contenido en agua de un 7,0 % a 85°C con 18 partes en volumen de una solución de sulfato amónico al 47 % en peso. El pH de la solución de sulfato amónico conducida en circuito se ajusta a 5,4. El contenido en agua de la ciclohexanonoxima obtenida asciende a un 5,0 %. El

405546

- 8 -



contenido en impurezas detectado por cromatografía de gas en la oxima se reduce de 1690 a 850 ppm. De la solución de sulfato amónico en circuito se separan, por destilación, 1,92 partes en volumen de agua.

5.

N O T A

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

10.

en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania con el número P 21 38 930.0 de 4 de agosto de 1972, 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 DESHIDRATACION PARCIAL DE CICLOHEXANONOXIMA, caracterizándose por lo siguiente:

15.

18.- Procedimiento para la deshidratación parcial de ciclohexanonoxima mediante tratamiento con soluciones acuosas de sales inorgánicas, caracterizado porque la ciclohexanonoxima en bruto se extrae por encima de su temperatura del punto de fusión, en procedimiento de contracorriente, en una columna de extracción con una solución salina concentrada de amonio y/o hidroxilamonio, a continuación se separa la solución salina de la ciclohexanonoxima parcialmente deshidratada, mediante evaporación se vuelve a concentrar y nuevamente se recicla a la deshidratación de la oxima.

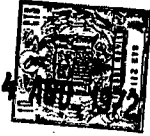
20.

25.

30.

405546

- 9 -



- 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque para la deshidratación se emplea una solución concentrada de sulfato amónico.
5. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque para la deshidratación se emplea una solución concentrada de sulfato hidroxilamónico.
10. 4^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la deshidratación extractiva se efectúa a temperaturas de 65°C hasta la temperatura de ebullición de la mezcla bifásica.
- 5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la deshidratación extractiva se efectúa a un pH de 3 a 6.
15. 6^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la concentración de la solución salina conducida en circuito se efectúa en vacío.
20. 7^a.- Procedimiento para la deshidratación parcial de ciclohexanonoxima, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, - 4 AGO. 1972

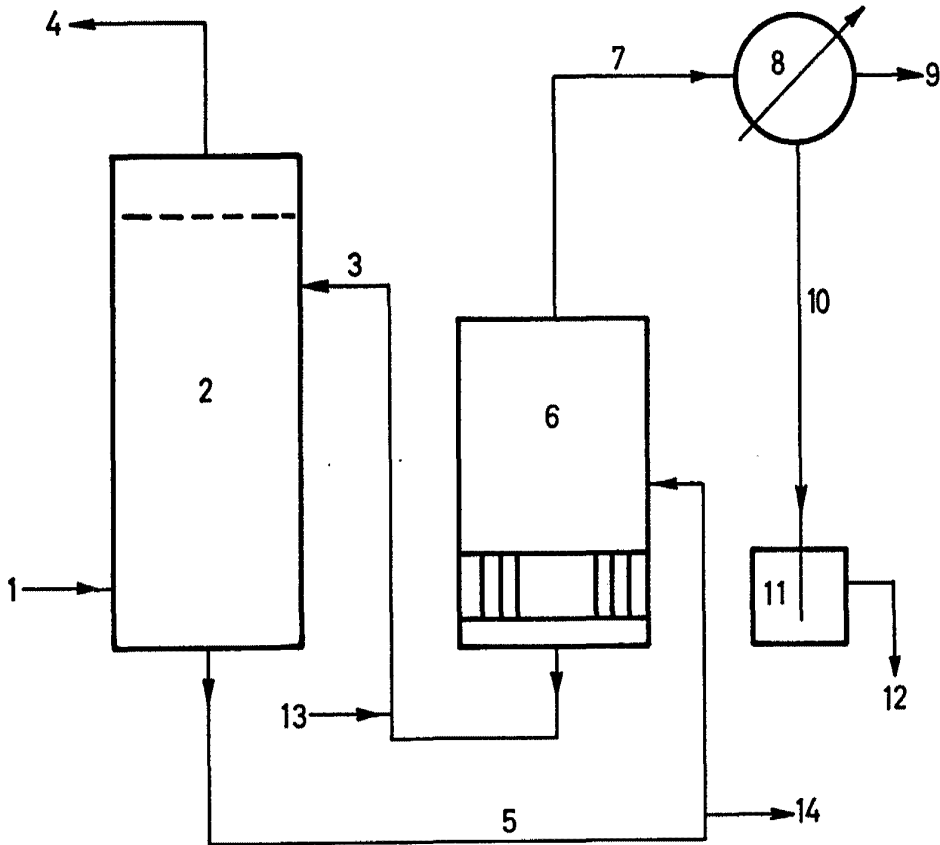
BADISCHE ANILIN- & SOFA-FABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P. Elmadot L. Gaste Ferrández

405546



ESCALA VARIABLE



Madrid - 4 AGO. 1972

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
p. p. Firmado: L. Gaeta Fernández