416415

PATENTE DE INVENCION

CAS N 75.

F.C. 25-6-75

Int. Cl.²: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE LACTAMAS.

==========

Solicitante: SNIA VISCOSA SOCIETA'NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana, residente en Vía Montebello 18, MILAN, Italia.

==========

La presente invención se refiere a un procedimiento para la extracción de lactamas, en particular ω-lactamas (el procedimiento se describirá específicamente a continuación con referencia al caprolactama, que define el campo de mayor interés actual para la

M-2

POOR QUALITY

aplicación industrial de la invención) a partir de soluciones ácidas, constituidas normalmente por mezclas de reacción que contienen tales lactamas, más particularmente mezclas ácidas de reacción.

Las lactamas pueden obtenerse, como es sabido, con diversos procedimientos que conducen a la obtención de soluciones de la lactama, generalmente ácidas, por ácido sulfúrico. Estas mezclas pueden obtenerse especialmente por transposición de oxima en lactama, o bien por nitrosación de compuestos alifáticos, como se expone por ejemplo en las patentes anteriores nº 603.606 y nº 608.873 así como en la solicitud de patente No. 19882 A/71 todas ellas de la Solicitante.

Se obtiene en cada caso una solución de lactama (por ejemplo caprolactama) en ácido sulfúrico. Según la tecnología más comunmente empleada, la lactama se extrae neutralizando el ácido sulfúrico, por ejemplo con amoníaco, solo o con otras bases, extrayendo lactama de la mezcla resultante, y finalmente recuperandolo por destilación.

Estos procedimientos presentan notables inconvenientes y limitaciones de carácter tanto técnico como económico. Entre estos inconvenientes tiene sobre todo mucha importancia el hecho de que el procedimiento de extracción lleva a la producción de una elevada cantidad de sulfato amónico (o de otro sulfato, según la base utilizada) y el consumo de una cantidad correspondientemente elevada de ácido sulfúrico.

En la literatura de patentes del ramo, y específicamente en la patente nº 1.021.709, concedida y publicada en Gran Bretaña, se ha expuesto un procedimiento para la extracción de caprolactama obtenida por transposición de la oxima,

procedimiento que teóricamente habría debido llevar a la eliminación de los inconvenientes arriba indicados. Este procedimiento preveía la extracción de caprolactama, directamente de las soluciones ácidas que lo contienen, mediante un disolvente ácídico orgánico, en particular fenol. En dicha publicación de patente se había indicado que el medio orgánico de extracción (el fenol) debía responder a las condiciones de que (a) fuese líquido a la temperatura de extracción (indicada en límites bastante amplios, a partir de la temperatura ambiente, es decir, de +20º a +100ºC, y ejemplificada en valores de 20º a 25ºC, (b) no fuese sustancialmente soluble en la fase ácida de la mezcla resultante de la transposición, y (c) fuese químicamente inerte respecto a esta última.

Por otra parte, se ha comprobado que esta propuesta, aunque tecnológica y económicamente atractiva, no resulta prácticamente satisfactoria, por diversos motivos, en particular por el doble inconveniente de llegar a una extracción completa de caprolactama de la mezcla ácida de reacción, y por el hecho de que, en la solución ácida, permanece una cantidad notable del medio de extracción, resultando de este modo dispersa e inutilizable. En dicha literatura de patentes se puso como ejemplo el empleo de fenol y del cresol, consiguiendose con este último resultados no superiores sino más bien sensiblemente inferiores a los obtenidos con el empleo del fenol.

Según la invención, se ha comprobado que la extracción de ω-lactamas, en particular caprolactamas, de las soluciones ácidas, en particular de las mezclas de reacción que la contienen, puede efectuarse de manera perfectamente satisfacto-

ria y con resultados cuantitativos, empleando, como disolvente de extracción, fenoles sustituidos con al menos un sustituyente alquílico, capaz de dar al fenol particulares características lipófilas, y cuyas cadenas alquílicas comprenden globalmente al menos tres átomos de carbono. La clase de los fenoles, en cuyo empleo como disolvente de extracción se identifica la presente invención, puede también definirse por el hecho de que todos los fenoles pertenecientes a esta clase presentan una solubilidad en agua inferior a 0,5 y preferentemente a 0,3 gramos por 100 gramos de agua, y su solubilidad en ácido sulfurico debe ser inferior a 0,2 y preferentemente, a 0,1 gramos por 100 gramos de ácido sulfúrico diluido al 50% con agua, a la condición igualmente de que la naturaleza, la cantidad y la posición de los grupos sustituyentes no deben impedir totalmente la actividad del grupo -OH fenólico, como demuestra el hecho de que la banda de absorción presentada a la espectrofotometría infraroja a 2,7μ, por soluciones muy diluidas de cualquier fenol, se desplaza gradualmente para soluciones progresivamente más concentradas de solo los fenoles activos, a efectos de la invención, hacia los 3,0 - 3,2μ.

Los fenoles que corresponden a las características y propiedades anteriormente indicadas, aparte de la de presentarse en estado líquido a las temperaturas más convenientemente adoptables en el procedimiento de extracción (dado que se ha comprobado que tales fenoles son activos, a efectos del procedimiento en cuestión, incluso cuando se predisponen en solución) comprenden:

- entre los mono-sustituidos:

o-, m-, p- isopropilfenol

o-, sec-butilfenol

o-, terc-butilfenol

o-, terc-amilfenol

o-, sec-amilfenol

p-, sec-amilfenol

y sus mezclas

- entre los-sustituidos:

di-sec-amilfenol

di-terc-amilfenol

y sus mezclas

A título de comparación, en la tabla I adjunta se dan los valores de la solubilidad en 100 gramos de agua y de ácido sulfuríco al 50%, de los fenoles anteriormente propuestos en la técnica del ramo (en la citada publicación inglesa) en las comparaciones de los valores de algunos fenoles preferidos según la invención, y que se dan en los ejemplos que siguen:

416415

Solubilidad en 100 g, de

NOMBRE	AGUA	ACIDO SULFURICO AL 50 %	TEMPERATURA DE LA PRUEBA DE SOLUBILIDAD	OTRAS CARACTERISTICAS		
				PUNTO DE FUSION	PUNTO DE EBULLICION	DENSIDAD
FENOL	8,6 g.	0,7 g.	19	42	182	1.072 $\frac{20}{4}$
O-CRESOL	2,5 cc.	0,4 cc.	22	30	191,5	1.046 $\frac{20}{4}$
M.-CRESOL	2,35 "	0,5 "	20	11-2	202.6	1.034 $\frac{20}{4}$
XILENOL (2-4/2-6)	0,80 "	0,3 "	20		62.66 a 12^m/m Hg	
O-CLOROFENOL	1,95 "	0,5 "	20		173-175	1.240 $\frac{18}{15}$
P-NITROFENOL	1,3 g.	0,3 g.	21	112-113	279 d.	1.479 $\frac{20}{}$
O-ISOPROPILFENOL	0,2 cc.	0,05 cc.	20	16	204	1.028 $\frac{18}{}$
M-P-ISOPROPILFENOL	0,25 "	0,10 "	20		217-225	0.933 $\frac{30}{}$
O-SEC-BUTILFENOL	0,20 "	0,05 "	22	14	78 a 2.5^m/m Hg	0.981 $\frac{20}{}$
O-ETILFENOL	1,0 "	0,25 "	25	<-18	207.5	1.0374 $\frac{12}{}$

Solubilidad en 100 g, de

N O M B R E	A G U A	ACIDO SULFURICO AL 50 %	TEMPERATURA DE LA PRUEBA DE SOLUBILIDAD	O T I PUNTO FUSI
FENOL	8,6 g.	0,7 g.	19	42
O-CRESOL	2,5 cc.	0,4 cc.	22	30
M.-CRESOL	2,35 "	0,5 "	20	11-2
XILENOL (2-4/2-6)	0,80 "	0,3 "	20	
O-CLOROFENOL	1,95 "	0,5 "	20	
P-NITROFENOL	1,3 g.	0,3 g.	21	112-1
O-ISOPROPILFENOL	0,2 cc.	0,05 cc.	20	16
M-P-ISOPROPILFENOL	0,25 "	0,10 "	20	
O-SEC-BUTILFENOL	0,20 "	0,05 "	22	14
O-ETILFENOL	1,0 "	0,25 "	25	<-18

416415

RA DE DE AD	OTRAS CARACTERISTICAS		
	PUNTO DE FUSION	PUNTO DE EBULLICION	DENSIDAD
	42	182	1.072 $\frac{20}{4}$
	30	191,5	1.046 $\frac{20}{4}$
	11-2	202.6	1.034 $\frac{20}{4}$
		62.66 a 12^{m}/m Hg	
		173-175	1.240 $\frac{18}{15}$
	112-113	279 d.	1.479 $\frac{20}{}$
	16	204	1.028 $\frac{18}{}$
		217-225	0.933 $\frac{30}{}$
	14	78 a 2.5^{m}/m Hg	0.981 $\frac{20}{}$
	<-18	207.5	1.0374 $\frac{12}{}$

Se ha comprobado que tales disolventes orgánicos de extracción, que corresponden a las condiciones arriba indicadas, no solamente son estables en comparación con la solución ácida, sino que no permanecen en ella en medida sensible, y sobre todo pueden extraer de la misma el lactamo en medida prácticamente cuantitativa.

Estos mismos, por otra parte, extraen pequeñas cantidades de ácido sulfúrico, pero esto no constituye prácticamente un inconveniente, precisamente por el hecho de que se trata de cantidades muy pequelas, que se eliminan fácilmente por lavado con agua, agua que, por lo demás, no elimina de manera sensible los citados disolventes de extracción característicos.

Evidentemente, el procedimiento según la invención puede emplearse para la extracción de otras lactamas, preferentemente cicloalifáticas, homólogas de caprolactama, contenidas en soluciones o mezclas de reacción ácidas, independientemente del origen de estas mezclas, es decir, por la metodología seguida para la obtención de tales lactamas.

Según un particular aspecto de la invención, la dificultad de prever el comportamiento particularmente conveniente de los disolventes de extracción que se han definido arriba, se debe al hecho de que estos no son inactivos, respecto a la solución ácida de lactamas. En efecto, se ha comprobado que reaccionan íntimamente con la sal (sulfato de lactama), disolviendola; no obstante, ellos no son disueltos en medida sensible en la solución ácida de la misma lactama.

La posibilidad puesta en práctica de la invención y las principales ventajas que se obtienen de ella resultarán

evidentes en el examen de algunos posibles ejemplos de ejecución de la misma. En estos ejemplos, se ha considerado la extracción de ε-caprolactama obtenida en ambiente de ácido sulfúrico, teniendo sin embargo estas condiciones carácter no limitativo para la misma invención.

Ejemplo 1

Se diluyeron 100 g de una masa lactámica ácida, procedente de la transposición de Beckmann de la ciclohexanonoxima en ambiente de ácido sulfúrico, y constituidos esencialmente (en partes en peso) por un 45 % de caprolactamo, un 53 % de H_2SO_4 y 2 % de subproductos, con 53 g de agua y se extrajeron durante 5 veces, en embudo separador de 500 cc, con 250 g en total de orto-isopropilfenol, actuando a 25°C.

Se analizó la masa ácida producida. Contenía trazas no dosificables del orto-isopropilfenol y solamente un 0,15% de caprolactama.

La solución de caprolactama en orto-isopropilfenol fue analizada a su vez y se comprobó que contenía también 20 g de ácido sulfúrico. Después de lavado repetido tres veces con 150 cc en total de agua, el ácido sulfúrico desapareció totalmente de la solución fenólica.

Se ha confirmado de este modo la separación total de lactama del ambiente ácido, en medida prácticamente cuantitativa, sin haber procedido a la neutralización del ácido, sino más bien manteniendo este último en condiciones de recuperabilidad prácticamente completa.

Esta misma metodología, repetida con el uso de los disolventes meta- y para-cresol, y de sus mezclas, ha hecho encontrar en el refinado sulfúrico el 1,33 % de cresoles y

el 2,66 % de caprolactama, es decir, valores prácticamente no aceptables.

Se separa lactama posteriormente de la solución fenólica de la extracción. Según las anteriores propuestas, esta extracción puede utilizarse mediante destilación. Preferentemente, se utiliza para ello otra ventajoso metodología, que forma objeto de otra patente de la misma fecha, y de la misma solicitante.

Ejemplo 2

Utilizando la metodología descrita en el ejemplo 1, se trataron 100 g de una masa lactámica correspondiente con 250 g en total de orto-secundario butilfenol. También utilizando la misma metodología, se trató el extracto fenólico con agua hasta desaparecer el ácido sulfúrico presente en el mismo, obteniendo una separación cuantitativa igual de lactama del ambiente ácido y una correspondiente recuperación cuantitativa del ácido sulfúrico.

Ejemplo 3

Se separó una masa lactámica ácida, procedente de la nitrosación del ácido hexahidrobenzoico con solución sulfúrica de $NOHSO_4$ se separó del ciclohexano y se utilizó como medio dispersante del calor de reacción. Dicha masa estaba constituida (en partes en peso) por un 18% de ácido hexahidrobenzoico, un 15% de caprolactama, un 2% de subproductos, un 60% de H_2SO_4 y un 5% de SO_3.

A 500g de dicha masa se añadieron lentamente y bajo agitación, enfriando exteriormente con el fin de mantener la temperatura no superior a los 40ºC, 115 g de H_2O. Actuando a

a la temperatura de 20ºC, la masa así diluida se extrajo 5 veces con 150 cc cada vez de ciclohexano, para separar cuantitativamente el ácido hexahidrobenzoico presente, que contenía cantidades despreciables de subproductos.

Acto seguido se realizó una segunda dilución con 215 g de H_2O; después de esta segunda dilución, actuando a 30ºC, se efectuó cinco veces la extracción con 100 cc cada vez de orto-isopropilfenol.

La masa ácida despedida, al ser analizada, contenía 0,5 g de caprolactama, 2,5 g de subproductos y 0,1 g de orto-isopropilfenol.

El extracto fenólico, conteniendo 74,5 g de caprolactama, 7,5 g de subproductos y 32 g de H_2SO_4 se lavó tres veces con 100 cc cada vez de H_2O; en esta operación se separó todo el ácido sulfúrico, además de 1,0 g de SP. Actuando como en el ejemplo anterior, pero recuperado los cristales de caprolactama disolviendolos con agua destilada en el momento de su precipitación, en vez de efectuar su separación por filtración, y evaporando después el agua se tuvo como residuo 62,5 g de caprolactama cristalina, de color blanco y de notable pureza.

El refinado sulfúrico de extracción no contenía cantidades dosificables del fenol empleado como medio de extracción.

- 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 en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Italia, con fecha 28 de junio de 1972, bajo el número 26384-A/72, acogiendose 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 EXTRACCION DE LACTAMAS; caracterizandose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la extracción de lactamas, en particular ω-lactamas de soluciones ácidas, en particular de las mezclas de reacción que las contienen, caracterizado porque se extrae la lactama con un disolvente de extracción líquido, constituido por un fenol y sustituido con al menos un sustituyente alquilico cuyas cadenas comprenden globalmente al menos tres átomos de carbono, dicho sustituyente siendo capaz de conferir al fenol caracteristicas lipófilas.

2º.-Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un fenol sustituido que presenta una solubilidad en agua inferior a 0,5, preferentemente a 0,3 gramos por 100 gramos de agua, y una solubilidad en ácido sulfúrico inferior a 0,2 y preferentemente a 0,1 gramos por 100 g de ácido sulfúrico (al 50%).

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea un fenol sustituido en el que la naturaleza, la cantidad y la posición de los grupos sustituyentes son tales que no impiden totalmente la actividad

del grupo -OH fenólico como demuestra el que la banda de absorción, presentada a la espectrofotometría infrarroja a 2,9 μ, da soluciones muy diluidas de los fenoles de cualquier tipo, se desplaza gradualmente, para soluciones cada vez más concentradas de dichos fenoles sustituidos, hacia los 3,0 - 3,2 μ.

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se emplean fenoles mono-sustituidos y di-sustituidos, que incluyen o-, m-, p-isopropilfenol, o-sec-butilfenol, o-terc-amilfenol, o-sec-amilfenol, p-sec-amilfenol, di-sec-amilfenol, di-terc-amilfenol, y sus mezclas.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución que contiene la ω-lactama es una solución en ácido sulfúrico.

6º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la ω-lactama, es caprolactama.

7º.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se efectua la extracción del caprolactama del ambiente ácido de formación del mismo, por nitrosación de un compuesto cicloalifático en presencia de ácido sulfúrico y/o de oleum.

8º.-Procedimiento para la extracción de lactamas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid 21 MAR. 1974

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

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