

422849

BOLD



FC 27-10-75

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 29 684.

422849
Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA DESHIDRATACION PARCIAL DE CICLO-
HEXANONOXIMA.

Solicitante: BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento
para la deshidratación parcial de ciclohexanonoxima por
reacción de soluciones salinas acuosas y a continuación
de gases calientes.

5 Ya se conoce la obtención de ciclohexanonoxima por



5 oximación de ciclohexanona con una solución salina hidroxilamónica bajo amortiguación del ácido formado mediante amoníaco u otra base. La ciclohexanonoxima, así obtenida, contiene agua. El contenido en agua de la ciclohexanonoxima separada de esta mezcla bifásica, depende de la concentración de la sal resultante en la fase acuosa separada y de la temperatura. Mediante extracción de la oxima con una solución salina más concentrada que la precipitada se puede, por lo tanto, retirar de la oxima una parte del agua y reducir así el contenido en agua de la oxima. 10 Mediante esta extracción parcial del agua, la oxima es mucho más adecuada para la ulterior elaboración a caprolactama mediante transposición con ácidos minerales anhidros fuertes, tales como oleum.

15 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 % en peso de humedad, la oximación con una solución de sulfato hidroxilamónico, que ha sido obtenida por reducción catalítica de óxido de nitrógeno 20 con hidrógeno en presencia de ácido sulfúrico diluido, y que contiene menos sulfato amónico, da una oxima con una humedad de aproximadamente un 7 % en peso.

25 El cometido de la presente invención es la disminución del contenido en agua de la ciclohexanonoxima en forma económica a valores inferiores a un 4 %. Este cometido se soluciona mediante la presente invención.

30 El objeto de la invención es un procedimiento para la deshidratación parcial de ciclohexanonoxima mediante tratamiento con soluciones acuosas de sales inorgánicas,



5 extrayéndose la ciclohexanonoxima en bruto por encima de su punto de fusión en un procedimiento en contracorriente en una columna de extracción con una solución concentrada de sal amónica y/o hidroxilamónica, separando a continua-
10 ción la solución salina de la ciclohexanonoxima parcialmente deshidratada, volviendo a deshidratar de nuevo por evaporación y reciclando de nuevo a la deshidratación de la oxima, caracterizado porque la ciclohexanonoxima deshidratada a contenidos en agua de un 4 a 6 % en peso, se trata, por encima de su punto de fusión, con un gas inerte caliente y el gas se libera de la ciclohexanonoxima arrastrada mediante lavado del gas.

15 Sorprendentemente, se ha demostrado aquí que no se produce ningún enriquecimiento de las impurezas de la solución acuosa conducida en circuito, sino que hasta se presenta una ulterior purificación de la oxima. La restante ciclohexanona, bien es separada o totalmente reaccionada, y también se retiran otras impurezas volátiles con el vapor de agua.

20 Como soluciones salinas amónicas son especialmente adecuadas las soluciones acuosas concentradas de sulfato amónico y/o hidroxilamónico. Pero también se pueden emplear soluciones de sales amónicas de otros ácidos minerales tales como, por ejemplo, soluciones de fosfatos o de cloruros.
25 Las soluciones salinas concentradas hidroxilamónicas, que a la temperatura de la oxima fundida se presentan en solución casi saturada, tienen la ventaja de no ofrecer solamente un efecto extractivo, referido al agua y a las impurezas extraíbles en la oxima, sino que además actúan
30 como ulteriores oximidantes. Así, se eliminan totalmente

422849

- 4 -



5 por oximación los restos de ciclohexanona que aún están contenidos en la ciclohexanonoxima y que normalmente ascienden hasta 4 un 0,1 % en peso. En lugar de las sales amónicas o hidroxilamónicas 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 amplia deshidratación de la ciclohexanonoxima industrial se emplean soluciones salinas acuosas concentradas que pueden estar casi totalmente saturadas. En principio se puede realizar la extracción con soluciones salinas menos concentradas y graduar de esta manera cualquier contenido en humedad en la ciclohexanonoxima hasta un contenido máximo de un 9 % en peso de H₂O.

15 La deshidratación parcial de la ciclohexanonoxima industrial húmeda se efectúa con las soluciones salinas a temperaturas superiores al punto de fusión de la oxima hidratada, es decir, superior a 65°C y por debajo del punto de ebullición de la solución salina. Ventajosamente se mantiene para ello una temperatura de 75 a 95°C.

20 Por lo general se alcanza primeramente, mediante la deshidratación parcial de la ciclohexanonoxima con las soluciones salinas concentradas de amonio y/o hidroxilamonio, mediante selección correspondiente de la clase y de la concentración de las soluciones, un contenido en agua de la ciclohexanonoxima entre un 4 y un 6 % en peso. Así, por ejemplo, una ciclohexanonoxima obtenida industrialmente con un contenido en agua de un 7,2 % en peso, se lleva, por extracción a 85°C con una solución de sulfato amónico
25 al 48 % en peso, a un contenido en agua de un 5,0 % en pe-
30



so, y con una solución de sulfato hidroxilamónico al 62 % en peso a un contenido en agua de un 4,2 % en peso.

5 El pH de las soluciones salinas empleadas para la extracción de la ciclohexanonoxima deberá ajustarse preferentemente a una reacción neutra hasta débilmente ácida, es decir, a un pH entre 3 y 6. Al emplear una solución de sal amónica se puede mantener el pH, por ejemplo, aproximadamente en 5, y al emplear una solución de sal hidroxilamónica en aproximadamente 3.

10 Ventajosamente, la deshidratación parcial de la oxima con las soluciones salinas se realiza en una torre calentada o en una columna, por ejemplo, con platos tamizadores o discos giratorios, en contracorriente, efectuándose la separación de las capas en la parte superior de la
15 columna. La oxima parcialmente deshidratada se puede extraer por la parte superior de la columna a través de un rebose, mientras que por la parte inferior sale la solución salina solo un poco diluída, que, a través de un circuito, se conduce a la evaporación y se recicla. La proporción cuantitativa de la solución salina conducida en circuito para la
20 circulación de la ciclohexanonoxima para la deshidratación extractiva, puede variar entre amplios límites. Normalmente son suficientes ya 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
25 efectúa en un evaporador en el que se separan por destilación el agua recogida de la oxima así como las impurezas volátiles con el vapor de agua, de manera que se obtiene de nuevo la solución en la misma concentración salina y se
30 puede emplear de nuevo para la deshidratación de la oxima.

422849

- 6 -



La evaporación de la solución salina se efectúa convenientemente bajo una reducida depresión. Pero también se puede trabajar a presión atmosférica o presión moderadamente elevada. Es ventajoso graduar la presión de manera que la temperatura de evaporación sea igual a la temperatura durante la deshidratación extractiva de la oxima. Para completar o intercambiar la solución salina concentrada que se encuentra en el circuito, se puede alimentar al circuito solución salina amónica y/o hidroxilamónica fresca y evacuar una cantidad correspondiente de solución usada. Aquí son suficientes cantidades hasta un 3 % en peso de solución salina, fresca, referida a la oxima 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 de una instalación en la que se puede efectuar primeramente la deshidratación parcial con las soluciones salinas concentradas. A través de la tubería 1, fluye la ciclohexanonoxima fundida, que contiene agua, 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. Por la cabeza de la columna 2, se extrae, a través de la tubería 4, la oxima parcialmente deshidratada. En la parte inferior de la columna llega la solución salina poco diluida, a través de la tubería 5, a la columna de destilación 6, donde se evapora de nuevo el agua recogida por la oxima y se restablece la concentración salina antigua. Los vahos se evacúan a través de la tubería 7, se condensan en



5 el condensador 8, produciéndose un vacío a través de la
tubería 9. El condensado fluye a través de la tubería 10,
recipiente 11 y tubería 12. La solución salina evaporada
abandona la columna por la parte inferior y fluye a través
de la tubería 3 de nuevo hacia la columna de extracción 2.
A través de la tubería 13 y 14 se puede alimentar y evacuar
solución salina fresca.

10 La ciclohexanonoxima parcialmente deshidratada pri-
meramente con las soluciones salinas concentradas, tal y
como se extrae por ejemplo, en la figura por la tubería 4,
se trata ahora con un gas calentado, es decir, se mezcla
intensamente. Aquí se puede dejar pasar el gas fuertemente
a través de una capa de la oxima fundida o también se tra-
baja especialmente según el principio de contracorriente,
15 aquí también ventajosamente en una columna de riego. En
una columna de riego de éstas se introduce convenientemen-
te la oxima fundida por la cabeza de la columna y el gas en
contracorriente desde la parte inferior de la columna.

20 El gas que naturalmente ha de ser inerte con rela-
ción a la oxima, puede ser aire, nitrógeno, argón o simila-
res. El gas calentado se alimenta con una temperatura con-
venientemente superior a 65°C hasta unos 120°C, especial-
mente de 80 a 85°C, a la oxima fundida. El gas calentado
contiene entonces la oxima en estado fundido. Pero también
25 es posible disponer calefacciones adicionales en el dispo-
sitivo empleado.

30 El gas de salida obtenido se libera de la oxima me-
diante lavado. El gas se puede liberar para el secado ul-
terior, en principio, después de pasar una vez a través
de la oxima, de las partículas de oxima arrastrada. Más



422849

5 ventajoso es, sin embargo, conducir el gas en circuito conduciéndose el gas varias veces a través de la oxima antes de ser liberado de las partes de oxima arrastradas. La proporción cuantitativa entre oxima y gas depende del contenido de agua de la oxima a deshidratar y del contenido en agua deseado. Asciede por lo general a 1 : 10 a 1 : 11, especialmente 1 : 15 a 1 : 80.

10 Para liberar los gases de salida de las partes de oxima arrastradas se puede emplear un lavado de los gases de salida con líquidos acuosos, tales como soluciones salinas hidroxilamónicas o amónicas, especialmente soluciones de sulfato hidroxilamónico o amónico que pueden ser al 5 - 30 % en peso, además ácido sulfúrico diluido o también agua. De las soluciones acuosas obtenidas durante el lavado se puede recuperar la oxima, por ejemplo, por extracción 15 con disolventes inertes, tal como con ciclohexanona. En principio también es posible una extracción por congelación de las partes de oxima arrastradas por el gas.

20 Según el procedimiento de la invención se pueden disminuir en forma económica el contenido en agua en la oxima a menos de un 4 % en peso. Es conveniente la deshidratación de la oxima a contenidos en agua entre un 2,0 y 4,0, especialmente entre un 3,0 y 4,0 % en peso. Una ulterior disminución no es deseable, ya que entonces se pueden precipitar las sales amónicas disueltas en la oxima y que provienen de su obtención. Con contenidos en agua inferiores 25 a un 1 %, la ulterior transposición usual de la ciclohexanoxima a la caprolactama es demasiado fuerte y ya no se puede controlar con facilidad. Además, aumenta la viscosidad de la mezcla de transposición de tal manera, por ejem- 30



plo, con ácido sulfúrico, que resulta dudosa una suficiente mezcla.

5 El procedimiento de la presente invención se destaca por su economía. Una deshidratación de la ciclohexanonoxi-
ma se puede efectuar con las soluciones salinas acuosas men-
cionadas solo hasta aproximadamente un 4 % en peso. El efec-
tuar una deshidratación solamente con gases calentados tie-
ne desventajas económicas debido a las grandes cantidades
10 de gas necesarias y a la costosa recuperación de las consi-
derables cantidades de oxima arrastradas. Según el proce-
dimiento de la presente invención se retira primeramente
una parte del agua de la ciclohexanonoxima, la restante
parte necesaria entonces con cantidades de gas relativa-
mente reducidas. La graduación del contenido en agua de la
15 oxima a los valores deseados entre 2,0 y 4,0 % en peso se
puede efectuar entonces con comodidad.

Las indicaciones de % en los ejemplos se refieren al peso.

20 EJEMPLO 1

En una instalación, tal como está representada en la
figura arriba descrita, se extraen 126 partes en volúmen
de ciclohexanonoxima industrial fundida con un contenido
en agua de un 7 %, a 80°C, en una columna de extracción
25 dotada de platos de tamiz, con 30 partes en volúmen en una
solución de sulfato amónico-hidroxilamónico concentrada,
que contiene un 47 % de sulfato amónico y un 10 % de sul-
fato hidroxilamónico, con un pH de 4,9, a 80°C. En la ca-
beza de la columna de extracción se obtienen 123 partes el
30 volúmen de ciclohexanonoxima con un contenido de un 4,8 %

422849

- 10 -



de agua y un 0,05 % de ciclohexanona. De la solución de sulfato en circuito se separan por destilación, en la columna de destilación a 80°C y bajo un vacío de 280 Torr, 2,9 partes en volumen de agua.

5 160 kg de esta ciclohexanona fundida se alimentan por hora por la parte superior de una columna rellena de anillos Raschig y calentada a 85 - 90°C. Por la parte inferior se introducen, por hora, 5 metros cúbicos normales de aire que se calentaron a 90°C. Del fondo de la columna se
10 extrae la oxima que ha sido llevada a un contenido en agua de un 3,8 %. Se puede emplear para su transposición a caprolactama.

 El aire, que sale por la cabeza de las columnas, enriquecido con vapor de agua y oxima, se conduce ahora a
15 la parte inferior de un condensador de riego que es regado desde arriba con 200 kg/hora de agua. El aire que sale prácticamente ya no contiene ninguna oxima más. El agua que se evacúa, que primeramente contiene unas 1.000 ppm de
20 oxima, se conduce en circuito hasta que tiene un contenido de aproximadamente de un 1 % de oxima y entonces se extrae con ciclohexanona para separar la oxima.

EJEMPLO 2

 En el mismo aparato como en el ejemplo 1, se extraen
25 125 partes en volumen de ciclohexanonoxima con un 7,2 % de humedad a 85°C con 50 partes en volumen de una solución concentrada al 62 % de sulfato hidroxilamónico 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
30 restos de ciclohexanona. De la solución del circuito de

422849



sulfato hidroxilamónico, se separan por destilación, en la columna de destilación, a 85°C y bajo un vacío de 340 Torr, 3,9 partes en volumen de agua.

5 160 kg de esta ciclohexanonoxima fundida se tratan por hora como se ha descrito en el ejemplo 1, en una columna de cuerpos de relleno Rachig, en contracorriente, con 6,5 m³ normales de aire que se calentaron a 100°C. La oxima evacuada tiene un contenido en agua de un 2,8 %. Se puede emplear para su transposición a caprolactama.

10 El aire se extrae de la columna, enriquecido con vapor de agua y oxima, se riega en un condensador de riego con 160 kg/h de una solución de sulfato hidroxilamónico que aún contiene aproximadamente un 1 % de ácido sulfúrico. El aire evacuado se conduce para la separación de gotitas a través de un ciclón.

15 La solución de sulfato hidroxilamónico puede servir como alimentación para la reacción con ciclohexanona a ciclohexanonoxima.

20 EJEMPLO 3

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1, se extraen en contracorriente 111 partes en volumen de ciclohexanonoxima, con un contenido en agua de un 7,7 %, a 85°C, con 18 partes en volumen de una solución de sulfato amónico al 47 %. El pH de la solución de sulfato amónico conducida en circuito se ajusta a 5,4. El contenido en agua de la ciclohexanonoxima que se obtiene asciende a 5,0 %. El contenido en impurezas en la oxima, demostrado por cromatografía de gas, se reduce de 1.590 a 850 ppm. De la solución conducida en circuito de sulfato amónico se separan

422849

- 12 -



por destilación 1,92 partes en volúmen de agua.

160 kg de esta ciclohexanonoxima fundida se tratan como se ha descrito en el ejemplo 1 en contracorriente con 8 m³ normales de nitrógeno calentado previamente a 90°C.

5 La oxima que se evacua contiene solo un 3,2 % de agua.

El nitrógeno, que se evacua, se lava a continuación en contracorriente con aproximadamente 300 kg/h de una solución al 23 % de sulfato amónico.

10

N O T A

15

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 la República Federal Alemana con fecha 1 de febrero de 1973, bajo el número P 23 04 766.7 ; 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:

20

25

1.- Procedimiento para la deshidratación parcial de ciclohexanonoxima, mediante tratamiento con soluciones acuosas de sales inorgánicas, extrayéndose la ciclohexanonoxima en bruto, por encima de su punto de fusión, en un procedimiento en contracorriente, en una columna de extracción, con una solución concentrada de sal amónica y/o hidro-

30





- xilamónica, separando a continuación la solución salina de la ciclohexanonoxima parcialmente deshidratada, volviendo a concentrar por evaporación y conduciendo de nuevo a la deshidratación de la oxima, caracterizado porque la ciclohexanonoxima deshidratada a contenidos en agua de aproximadamente un 4 a 6 % en peso, se trata, por encima de su punto de fusión, con un gas inerte calentado y el gas de salida se libera por lavado de la ciclohexanonoxima transpuesta.
- 5
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la deshidratación se emplea una solución de sulfato amónico concentrada.
- 15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque para la deshidratación se emplea una solución concentrada de sulfato hidroxilamónico.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación extractiva se efectúa a temperaturas de 65°C a la temperatura de ebullición de la mezcla bifásica.
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación extractiva se efectúa a un pH de 3 a 6.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de la solución salina conducida en circuito se efectúa en vacío.
- 25 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tratamiento de la ciclohexanonoxima con el gas se efectúa en contracorriente.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el gas se conduce en circuito.
- 30



422849-14 -



9.- Procedimiento para la deshidratación parcial de ciclohexanonoxima, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrados en los dibujos adjuntos.

5

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 FEB. 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ AGESU Y RODEX
p. p. Firmados L. Gótzle Fernández



