

427168

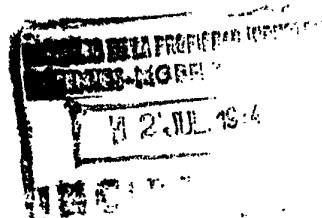
172 J



P.- 57.900

2603 ES/RAP

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

C07D

entidad holandesa

establecida en P.O. Box 10, Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE  $\epsilon$ -CAPROLACTAMA A PARTIR DE UNA MEZCLA DE TRANSPOSICION DE BECKMANN"

(Clase Internacional C07d)

19250



5 Este invento se refiere a la recuperación de  $\epsilon$ -caprolactama de un procedimiento de transposición de Beckmann, siendo la lactama así obtenida particularmente adecuada para polimerización subsiguiente en nylon.

10 La  $\epsilon$ -caprolactama puede obtenerse por la denominada transposición de Beckmann a partir de ciclohexanona y ácido sulfúrico, por ejemplo oleum. En un procedimiento conocido para la recuperación de la lactama, la solución obtenida de la transposición de Beckman se neutraliza parcialmente con solución de amoníaco para producir una solución que contiene hidrógeno-sulfato de amonio que también contiene una pequeña  
15 proporción de ácido sulfúrico o sulfato amónico libre, dependiendo del grado de neutralización de la mezcla de la transposición de Beckmann. Para evaporación y posterior extracción con agua, se obtiene de nuevo un disolvente orgánico exento de lactama, que se utiliza de nuevo para la extracción de la lactama de la solución de  
20 partida fuertemente ácida.

25 El tratamiento de la solución obtenida de lactama en agua se lleva a cabo además por evaporación de agua, primeramente a presión atmosférica hasta que se haya alcanzado una concentración de aproximadamente 90% en peso de lactama, y subsiguientemente bajo presión

12 JUL. 1974



reducida para evaporar el resto del agua.

Para más purificación es usual destilar la lactama bajo presión reducida. Aunque la lactama recupera de este modo satisface diversos requisitos de especificaciones para polimerización en nylon, por ejemplo punto de fusión, color, transparencia y requisitos de índice de permanganato, la lactama así obtenida no satisface los requisitos de alcalinidad, que especifican que la alcalinidad, expresada en miliequivalentes por kilo de lactama deberá ser inferior a 0,05. La alcalinidad se determina disolviendo 40 gramos de lactama en agua destilada, aumentando el volumen a 200 ml y valorando dicha solución con ácido clorhídrico 0,01N en presencia de un indicador mixto que cambia en el margen de pH de 5-6.

En la lactama recuperada del modo que se acaba de describir en lo que antecede, partiendo de diferentes muestras de mezcla de transposición de Beckmann de lactama y ácido sulfúrico, invariablemente se produce una alcalinidad de más de 0,05, generalmente una alcalinidad de aproximadamente 0,1.

Se ha encontrado de acuerdo con el presente invento que la alcalinidad puede reducirse al valor requerido de un modo sencillo y económico sometiendo la solución acuosa de  $\epsilon$ -caprolactama a una extracción

12 JUL.



5 con un disolvente orgánico inmiscible con el agua para formar una solución de lactama en el disolvente orgánico, desde la cual se recupera subsiguientemente la lactama por evaporación del disolvente y la lactama se destila bajo presión reducida del modo convencional.

10 El invento proporciona un procedimiento para la recuperación de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de una mezcla de transposición de Beckmann neutralizada para formar hidrógeno-sulfato amónico, en el cual se extrae la lactama con un disolvente orgánico para la lactama e inmiscible con el agua y dicho disolvente se libera subsiguientemente de la lactama por extracción con agua con formación de una solución acuosa de lactama; en donde la solución acuosa de lactama así obtenida se somete a extracción con un disolvente orgánico inmiscible con el agua para formar una solución de lactama en el disolvente orgánico, y la lactama se separa de dicha solución por evaporación del disolvente y se purifica adicionalmente por destilación bajo presión reducida.

25 El procedimiento del invento evita la necesidad de separar la totalidad de agua por evaporación de la solución de lactama acuosa, separación que consume energía. Mediante el empleo de un disolvente orgánico adecuado, es decir que tenga un calor de evaporación

8.7.74



98.16

mucho más bajo que el agua, por ejemplo clorformo (calor de evaporación: 59 kcal/kg), en la segunda etapa de extracción con disolvente orgánico se obtiene un ahorro sustancial en los costes de evaporación. Por ejemplo en la evaporación del agua en cloroformo a partir de una solución acuosa de lactama con 30% en peso de lactama y 2% en peso de cloroformo son necesarias 1260 kcal por kg de lactama. Sin embargo mediante el empleo de una extracción adicional con cloroformo se forma una solución de 34% en peso de lactama y 3,8% en peso de agua en cloroformo. En total, la evaporación de dicho cloroformo y agua requiere 167 kcal por kg de lactama.

El invento se describe a continuación particularmente y se ilustra en los dibujos que se acompañan, de los cuales la Fig. 1 es una representación esquemática del aparato utilizado.

Haciendo referencia a la Figura 1, A, B y C representan columnas de extracción rellenas. En lugar de columnas de extracción rellenas, puede emplearse otro equipo de extracción. D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> representan columnas de destilación.

Una mezcla de transposición de Beckmann parcialmente neutralizada consistente en una solución de lactama e hidrógeno-sulfato amónico en agua, se su-



ministra a través de la tubería 1 a la columna de destilación 1 y se extrae en ella en contracorriente con disolvente orgánico, por ejemplo cloroformo, suministrado a través de la tubería 2. Una solución de hidrógeno-sulfato amónico exento de lactama se descarga por arriba a través de la tubería 3 y el disolvente rico en lacta que también contiene disuelta agua y ácido sulfúrico se hace pasar a la columna de destilación  $D_1$  a través de la tubería 4 después de la neutralización del ácido sulfúrico (no representada) llegando a estar el disolvente concentrado en dicha columna. La parte del disolvente separada por destilación condensa en la parte superior mediante serpentines de refrigeración, siendo el condensado descargado a través de la tubería 5, y después de la separación del agua arrastrada se utiliza de nuevo para dicha etapa de extracción. La solución de lactama concentrada así obtenida se introduce en la columna de destilación B a través de la tubería 6 en donde tiene lugar una extracción adicional en contracorriente de lactama con ayuda del agua suministrada a través de la tubería 7. El disolvente que está sustancialmente exento de lactama se descarga a través de la tubería 8 para ser utilizado de nuevo como agente de extracción para la separación de lactama de la mezcla de transposición de Beckmann parcialmente neutralizada an-



tes citada.

Desde la parte superior de la columna B la solución de lactama en agua obtenida en ella se introduce a través de la tubería 9 en la tercera columna de destilación C, en donde tiene lugar todavía una extracción en contracorriente adicional de la lactama con ayuda del disolvente orgánico suministrado a través de la tubería 10. El agua liberada de la lactama se recircula a través de la tubería 7 y el disolvente rico en lactama junto con una pequeña proporción de agua se lleva a través de la tubería 11 hacia la segunda columna de destilación D<sub>2</sub> en donde el disolvente se separa por destilación y se descarga por la parte de cabeza en forma de condensado a través de la tubería 12. El agua que ha sido destilada por la parte superior se decanta en el separador 13 y se devuelve como reflujo a la columna 12 a través de la tubería 14. El disolvente orgánico que está liberado de agua se hace pasar a la columna de destilación C a través de la tubería 10.

La parte del fondo de la columna de destilación D<sub>2</sub>, una masa fundida de lactama que contiene agua se transfiere a través de la tubería 15 a una instalación de destilación (no representada), en donde el agua se separa bajo presión reducida y se destila la



lactama.

5 Durante los tratamientos descritos el agua de destilación se mantiene en circulación a través de la tubería 7, la columna B, la tubería 8, la columna C y de nuevo la tubería 7, las impurezas separadas por lavados se acumularán en este sistema de circulación.

10 Por esta razón el sistema de circulación está provisto con una tubería de suministro 16 para agua de nueva aportación y con una tubería de descarga 17 de modo que el agua impura pueda ser reemplazada ya sea periódica o bien continuamente.

15 Es posible emplear un agente de extracción orgánico en la columna de destilación C que difiere del que se usa en la columna de extracción A. Sin embargo para simplificar el control operacional se prefiere emplear el mismo disolvente orgánico en la columna A y en la columna C.

20 En vista del carácter ácido de la solución de partida acuosa que contiene lactama, el disolvente utilizado deberá tener un coeficiente de distribución muy favorable para la lactama con respecto al agua. Además para la separación subsiguiente del disolvente por destilación, es deseable un punto de ebullición relativamente bajo. Disolventes particularmente

25

12 JUL.



adecuados son hidrocarburos clorados tales como por ejemplo cloroformo, cloruro de metileno y 1,2-dicloroetano.

5 Se suministra utilizando el aparato de la Figura 1 el ejemplo práctico siguiente. En tal aparato que tiene una capacidad de producción de aproximadamente 3 kg de lactama por hora, una solución obtenida por transposición de Beckmann de la oxina de la ciclohexanona y neutralización de la mezcla de transposición, se  
10 introduce continuamente a través de la tubería 1 a un caudal de 13 kg por hora. La solución contiene 3,39 kg de lactama. A través de la tubería 2 se introducen 10 kg de cloroformo por hora. En el fondo de la columna A se obtiene una solución de lactama en cloroformo de  
15 24,2% en peso que se concentra en la columna D<sub>1</sub> de destilación, obteniéndose 5,7 kg de una solución de 60% en peso de lactama en cloroformo, la cual se extrae con 8 kg de agua en la columna B, con formación de  
20 11,66 kg de solución acuosa con 29,6% en peso de lactama y 2% en peso de cloroformo. La lactama de esta solución acuosa se extrae con 8 kg de cloroformo en la columna C hasta obtener 11,9 kg de una solución con 28,6% en peso de lactama y 3% en peso de agua. La solución  
25 resultante puede someterse a un tratamiento adicional bajo presión reducida en medios de tratamiento no re-

8.7.74

12 JUL 1973

presentados.

La alcalinidad medida de la lactama así introducida se indica en el gráfico de la Figura 2 de los dibujos que se acompañan mediante una línea continua que cubre un periodo de 120 días. En dicha figura en el eje de ordenadas se representa la alcalinidad en miliequivalentes kg y en el eje de abscisas el tiempo en días. La línea de trazo discontinuo representa la alcalinidad de la lactama recuperada de muestras de solución acuosa retiradas de la tubería 9.

No se requiere agua para reemplazar durante los primeros 70 días de funcionamiento continuo.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el día 12 de Junio de 1973, bajo el número 73 08100, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son

8.7.74



los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5                   1ª.- Un procedimiento para la recuperación  
de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de una mezcla de transposi-  
ción de Beckmann neutralizada para formar hidrógeno-sul-  
fato amónico, en el cual la lactama se extrae con un di-  
solvente orgánico para la lactama e inmiscible con el  
agua y dicho disolvente se libera subsiguientemente de  
la lactama por extracción con agua con formación de una  
10 solución acuosa de lactama; en donde la solución acuosa  
de lactama así obtenida se somete a una extracción con  
disolvente orgánico inmiscible con el agua para formar  
una solución de lactama en el disolvente orgánico y la  
lactama se separa de dicha solución por evaporación del  
disolvente y se purifica adicionalmente por destilación  
15 bajo presión reducida.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1ª, en donde ambas etapas de extracción  
orgánica se efectúa con un disolvente orgánico de la mis-  
ma composición.

20                   3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 2ª, en donde dicho disolvente orgánico  
es cloroformo, cloruro de metileno o 1,2-dicloroetano.

25                   4ª.- Un procedimiento para la recuperación  
de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de una mezcla de transpo-  
sición de Beckmann".

8.7.74

- 11 -





Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

5

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

Madrid, 17 JUL 1974

P.A.

Fernando C. Mizoburu  
Por Poder  
*[Handwritten signature]*

8.7.74

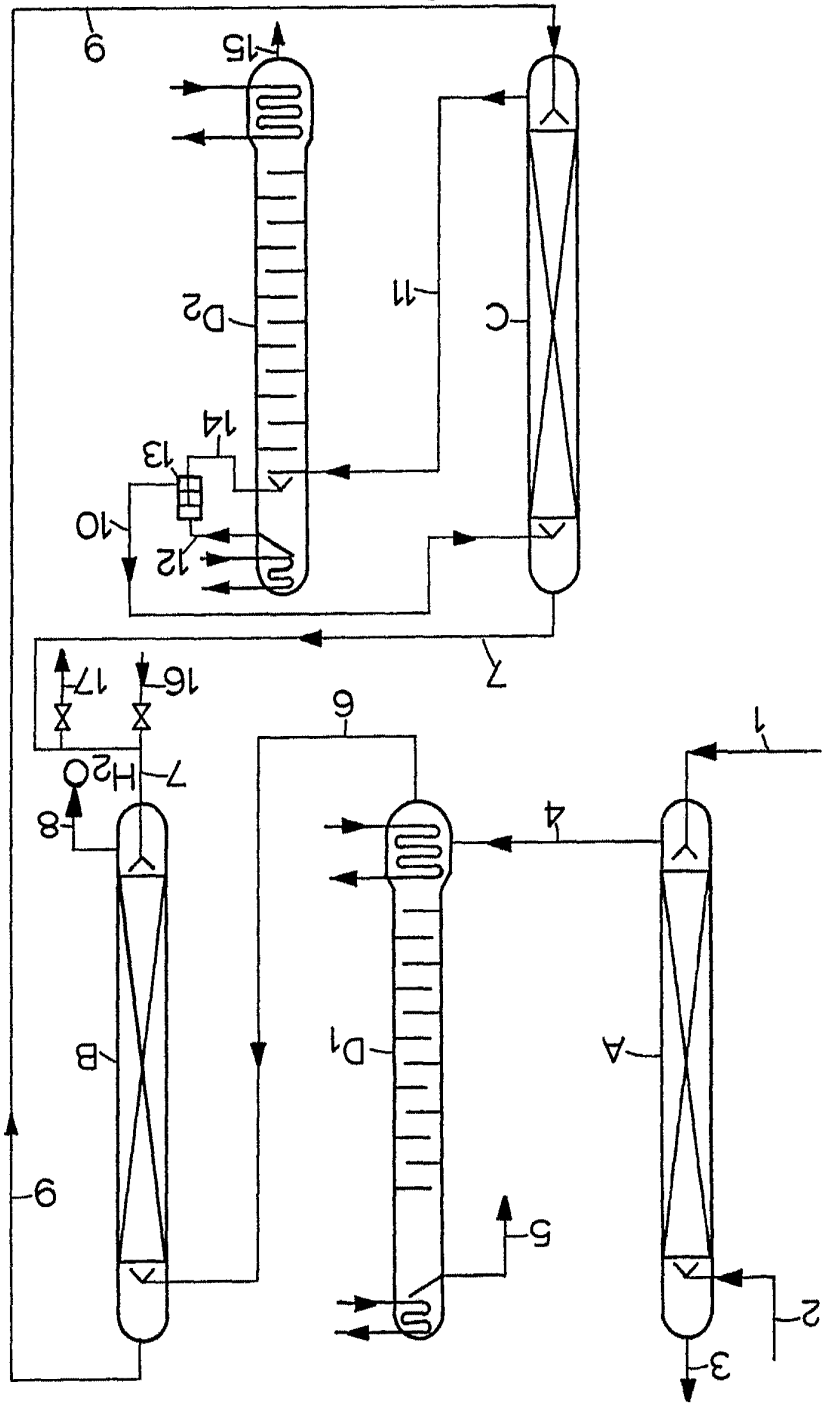
JGA.

- 12 -



*Handwritten signature*

FIG. 1



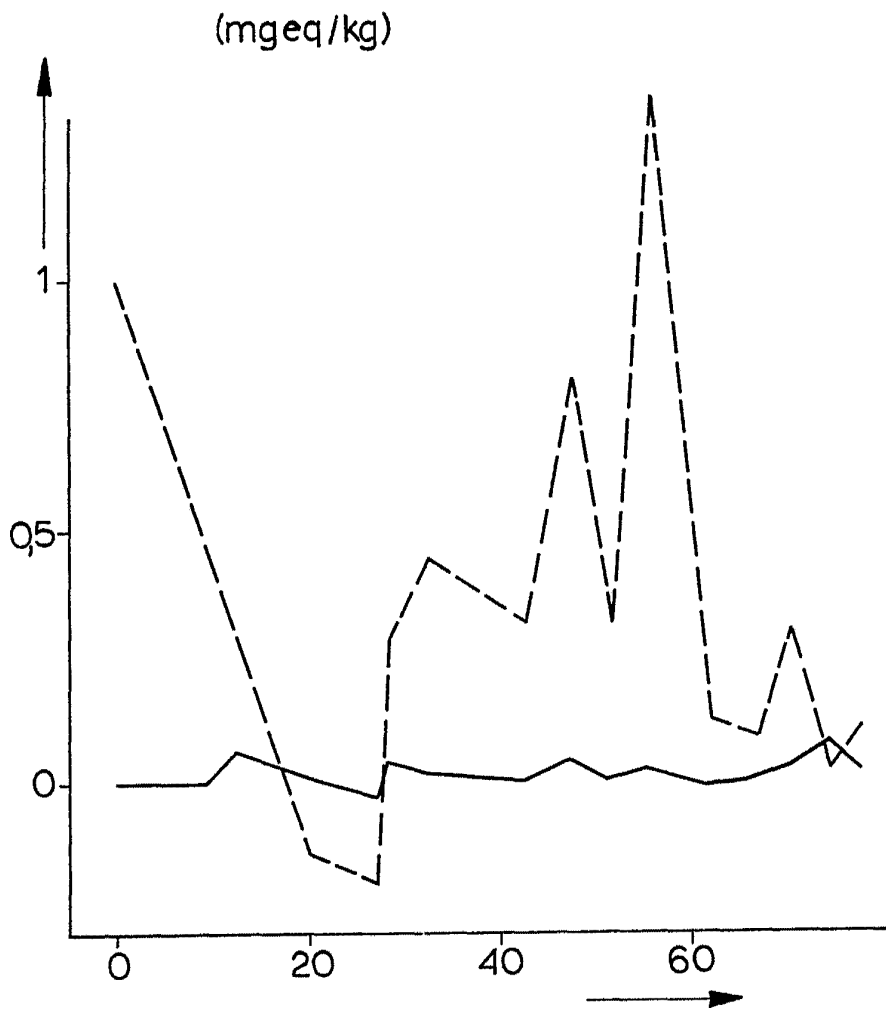


FIG.2

*Arwa*