



ESPAÑA

30-ENE-1978 (19) ES (11) 459328 (10) A1  
FECHA DE PRESENTACION (22) 31 MAYO 1977

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 26 25 402.4			(32) FECHA 5.6.76	(33) PAIS República Federal Alemana.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
(54) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE $\epsilon$ -CAPROLACTAMA.				
(71) SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.				
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.				
(72) INVENTOR (ES) Bernd-Ulrich Kaiser, Harry Danziger, Otto Immel, Hans-Helmut Schwarz				
(73) TITULAR (ES)				
(74) REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO				

La presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de  $\epsilon$ -caprolactama por extracción y recristalización, según el cual la lactama en bruto se extrae con tolueno y se recristaliza en tolueno.

5 "Lactama cruda" en el sentido de la presente invención, significa especialmente los productos de reacción obtenidos en la transposición de oxima de ciclohexanona a  $\epsilon$ -caprolactama y los productos de reacción conteniendo  $\epsilon$ -caprolactama de la descomposición de poliamidas. Estas lactamas en  
10 bruto contienen casi siempre ácido y, frecuentemente, agua. Su contenido en  $\epsilon$ -caprolactama es por lo general de como mínimo un 20 %.

Productos de partida especialmente adecuados para el procedimiento de la presente invención son los productos de  
15 reacción, que contienen ácido sulfúrico de la transposición molecular de oximas de ciclohexanona con oleum; los productos que contienen ácido bórico de la transposición en fase gaseosa de oxima de ciclohexanona en presencia de catalizadores de ácido bórico; y los productos que contienen ácido fosfórico  
20 de la descomposición catalítica de poliamidas.

El proceso de purificación se efectúa generalmente neutralizando primeramente la caprolactama en bruto, agregando entonces tolueno y mezclando, separando las fases y retirando la fase tolueno. La fase tolueno se puede concentrar entonces,  
25 de manera que la  $\epsilon$ -caprolactama se precipita de la solución concentrada enfriada a temperaturas de 0 a 50°C. La  $\epsilon$ -caprolactama precipitada se separa y se puede recristalizar en tolueno una o varias veces para ser secada a continuación bajo adición de una pequeña cantidad de agua. Los licores madre se  
30 pueden reciclar al proceso de extracción.

La extracción con tolueno se efectúa preferentemente mediante neutralización de la caprolactama en bruto con unos 0,8 a 2,0 equivalentes de una base, calculado sobre la cantidad del ácido presente. Los hidróxidos de metal alcalino son bases adecuadas para esta finalidad, en especial el hidróxido 5 sódico y el hidróxido potásico o amoníaco. Los hidróxidos de metal alcalino se pueden emplear en forma sólida o como soluciones acuosas; el amoníaco se emplea generalmente como solución acuosa. La cantidad de tolueno empleada es de 3 a 6 partes en peso por 1 parte en peso de caprolactama. La caprolactama en bruto, que se ha de extraer, debe contener como mínimo 10 2 a 10 partes en peso de agua, calculado en la cantidad de las impurezas inorgánicas.

Si se desea, la caprolactama pura cristalizada se puede oxidar con permanganato potásico antes o durante la 15 recristalización en tolueno para mejorar su resistencia al permanganato.

La  $\epsilon$ -caprolactama pura obtenida según la invención tiene como mínimo las siguientes características:

20	Punto de fusión:	menos de 69°C
	Índice de permanganato:	menos de 60.000
	Extinción a 290 $\mu$ m:	0,04
	Índice de color APH (solución al 50 %: máximo 5)	

Esta caprolactama altamente purificada es adecuada, entre 25 otros, para la polimerización aniónica y para la preparación de filamentos de poliamida de alta calidad, de color claro.

El procedimiento no se puede realizar con éxito con disolventes distintos al tolueno, tales como, por ejemplo, benceno, etilbenceno o xileno.

Contrario a los métodos conocidos para la purificación de  $\epsilon$ -caprolactama, el procedimiento de la presente invención es muy sencillo y eficaz. En particular, se evita la destilación para la obtención de lactama pura y todas las fracciones obtenidas, que contienen  $\epsilon$ -caprolactama, por ejemplo, los licores madre, se pueden procesar fácilmente mediante métodos convencionales y retornar al procedimiento sin por ello perjudicar la calidad de la lactama pura.

Ejemplo 1

258,060 kg de una mezcla reactiva de la transposición molecular de oxima de ciclohexanona en oleum se procesan en forma continua en una planta industrial de 3000 a 4000 kg de capacidad de caprolactama. La mezcla contenía 160.040 kg de caprolactama. La mezcla ácida se mezcló con 1,0 equivalentes de  $\text{NH}_3$  (calculado sobre el ácido), 4 partes en peso de tolueno, calculado sobre la caprolactama, y 5 partes en peso de agua, calculado sobre  $\text{NH}_3$ . Se formaron 3 fases, 280 kg de la fase central, conteniendo aproximadamente 120 kg de impurezas y 140 kg de agua. Esta fase se desechó. Se siguió procesando la fase superior de tolueno. La fase inferior acuosa fué extraída de nuevo con una pequeña cantidad de tolueno, el extracto de tolueno/lactama resultante se recicló al proceso y la fase acuosa se desechó. La fase superior de tolueno se lavó con un 1 % de  $\text{H}_2\text{O}$  en varias etapas. Los extractos de lavado obtenidos se reciclaron al proceso.

La fase de tolueno lavada se concentró a un contenido en tolueno de un 30 % y la lactama se cristalizó mediante agitación y enfriamiento. Después de filtrar la lactama se secó bajo adición de un 2 % de agua. Parte del líquido madre, que asciende a 12.000 kg, se retiró del ciclo y se purificó

por destilación en varias columnas. La lactama y el tolueno se pudieron recuperar casi cuantitativamente del líquido madre y se reciclaron al proceso.

5 De esta manera se obtuvieron 159.360 kg de  $\epsilon$ -caprolactama muy pura (rendimiento: 99,6 %).

Calidad después de procesar la mezcla de reacción	1 kg	1.000 kg	100.000 kg	240.000 kg
% de transmitancia UV	99	98	98	98
10 Índice de permanganato	>60.000	>60.000	>60.000	>60.000
Base volátil % en peso	0,02	0,00	0,01	0,00
Punto de fusión °C	69,12	69,11	69,12	69,10

### Ejemplo 2

15 Empleando el mismo aparato descrito en el ejemplo 1, se agregaron 1,2 equivalentes de NaOH, 4 partes en peso de tolueno y 6 partes en peso de H<sub>2</sub>O en forma continua como descrito en el ejemplo 1 a 252.000 kg de una mezcla de reacción de transposición molecular, que se obtuvo de una transposición en fase gaseosa y que contenía

20 239.900 kg de lactama,  
1.512 kg de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  
620 kg de polvo de abrasión fino,

y la mezcla se procesó en forma continua como antes indicado. En este caso, se efectuaron dos etapas de cristalización en lugar de una, y parte de la lejía madre de la segunda recristalización se retornó en forma continua a la primera etapa.

25

De esta manera se obtuvieron 237.740 kg de  $\epsilon$ -lactama muy pura (rendimiento 99,1 %).

Ejemplo 3

102.640 kg de un producto de reacción de la descomposición de poliamida, conteniendo

81,470 kg de  $\epsilon$ -caprolactama

5 9.000 kg de  $H_3PO_4$

se procesaron como descrito en el ejemplo 2. Adicionalmente, la mezcla se oxidó con un 0,1 % de permanganato potásico entre las dos etapas de cristalización y el dióxido de manganeso formado se retiró.

10 Se obtuvieron 80.650 kg de  $\epsilon$ -caprolactama muy pura. Esta tenía las siguientes características:

Punto de fusión °C	61,11
Base volátil % en peso	(0,01)
Indice de permanganato	>60.000
15 % de transmitancia UV	97

Ejemplo comparativo

20 El ejemplo comparativo a continuación demuestra que los resultados obtenidos en experimentos de escala de laboratorio no se pueden comparar con los resultados obtenidos en las plantas industriales.

Resultados de laboratorio:

1 kg de lactama cruda del ejemplo 2 se cristalizó dos veces en tolueno en el laboratorio. Se obtuvieron 0,48 kg de lactama muy pura.

25 Resultados industriales:

120.000 kg de lactama cruda se cristalizaron en forma continua sólo dos veces en forma análoga al ejemplo 2.

5 No se realizó ninguna extracción. Los primeros 2.000 kg se componían sustancialmente de lactama pura. Al incrementarse en forma progresiva la cantidad de lactama, la calidad del producto final empeoró grandemente. Los 112.000 kg obtenidos a continuación tenían color oscuro, mal olor y contenían polvo de abrasión de contacto. Presentaban una tendencia de polimerizaciones prematuras en la instalación. Ni siquiera por destilación se pudo purificar el producto.

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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la purificación de  $\epsilon$ -caprolactama, caracterizado porque la lactama cruda que contiene  $\epsilon$ -caprolactama se extrae con tolueno y a continuación se recristaliza en tolueno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la  $\epsilon$ -caprolactama se recristaliza dos o varias veces en tolueno.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la lactama cruda se neutraliza antes de su extracción en tolueno.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la neutralización se efectúa con 0,8 a 2,0 equivalentes de una base.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cantidad de tolueno empleada es de 3 a 6 partes en peso por parte en peso de  $\epsilon$ -caprolactama.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque la lactama cruda es un producto de reacción obtenido de la transposición molecular de oxima de ciclohexanona a  $\epsilon$ -caprolactama.

7.- Procedimiento para la purificación de  $\epsilon$ -caprolactama, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.



