



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 966**

51 Int. Cl.:
C07C 249/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08153394 .5**

96 Fecha de presentación : **27.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **1985609**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2008**

54 Título: **Método para recuperar oxima de ciclohexanona.**

30 Prioridad: **29.03.2007 JP 2007-87734**
19.12.2007 JP 2007-327759

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.12.2010

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Yokota, Masashi y**
Kuwahara, Kanji

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 348 966 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

MÉTODO PARA RECUPERAR OXIMA DE CICLOHEXANONA

Descripción

La presente invención se refiere a un proceso para recuperar la oxima
5 de ciclohexanona contenida en el residuo que queda tras la vaporización por calentamiento de una oxima de ciclohexanona líquida.

La ϵ -caprolactama (denominada en el presente documento en lo sucesivo a veces "lactama") es un monómero que se usa principalmente para sintetizar nylon-6 usado en la producción de fibras y de plásticos industriales.
10 Como proceso para producir lactama, se conoce un proceso para llevar a cabo la una reacción de transposición de Beckmann en fase de vapor usando como material de partida una oxima de ciclohexanona gaseosa.

En la reacción de transposición de Beckmann en fase de vapor, primero, una oxima de ciclohexanona líquida se evapora habitualmente por
15 calentamiento usando un evaporador de paredes húmedas para obtener una oxima de ciclohexanona gaseosa (véase el documento US2002/0143181A1). No obstante, la oxima de ciclohexanona puede causar una descomposición térmica o una condensación térmica durante la etapa de vaporización por calentamiento para producir alquitrán como subproducto ya que es inferior en
20 termoestabilidad. Es necesario retirar el alquitrán fuera del sistema en la forma de un residuo ya que causa la obstrucción del evaporador de paredes húmedas. En este caso, se origina un problema ya que la oxima de ciclohexanona líquida también se retira del sistema junto con el alquitrán y de esta manera la oxima de ciclohexanona gaseosa no se puede obtener con alto
25 rendimiento.

El documento US 4141896 se refiere a un proceso para la producción de ϵ -caprolactama a partir de oxima de ciclohexanona por transposición en la fase gaseosa.

De esta manera, un objeto de la presente invención es proporcionar un
30 proceso de recuperación eficaz de oxima de ciclohexanona a partir del residuo que queda tras la vaporización por calentamiento de la oxima de ciclohexanona líquida, usando un proceso simple y fácil, mientras se tiene en cuenta la termoestabilidad de la oxima de ciclohexanona.

Bajo estas circunstancias, la presente invención proporciona un proceso
35 para la recuperación de oxima de ciclohexanona, el cual comprende vaporizar

por calentamiento una oxima de ciclohexanona líquida para obtener un gas de oxima de ciclohexanona (A1), destilar el residuo que queda a una presión menor que la presión en la vaporización por calentamiento y recuperar la oxima de ciclohexanona contenida en el residuo.

5 Además, los presentes inventores han ensayado la condensación de un gas de oxima de ciclohexanona por un condensador para recuperar el gas de oxima de ciclohexanona separado por destilación a una baja presión en un estado líquido a la luz de la manejabilidad en el caso de la reutilización de la oxima de ciclohexanona recuperada. No obstante, se ha descubierto que
10 cuando se usa un medio de enfriamiento a una temperatura menor que 90° C, se puede depositar un cristal de oxima de ciclohexanona en un condensador causando de esta manera una obstrucción en el condensador, ya que la oxima de ciclohexanona tiene un punto de fusión alto de 90°C. Por lo tanto, cuando se usa agua caliente a una temperatura de 90°C o mayor como medio de
15 enfriamiento del condensador para prevenir la deposición de cristales, la cantidad de gas no condensado aumenta, dando como resultado una pérdida de la recuperación no despreciable ya que la oxima de ciclohexanona tiene una presión de vapor relativamente mayor. Además, no se puede evitar la deposición de cristales en una tubería de gas efluente, causando de esta
20 manera una obstrucción de la tubería. Como se ha descrito anteriormente, en ambos casos hay el problema de que una operación estable continua se obstruye por la cristalización de oxima de ciclohexanona. Se considera que la presión de operación en la destilación se controla a una presión normal o mayor para reducir el gas no condensado cuando se usa agua caliente a una
25 temperatura de 90°C o mayor como medio de enfriamiento del condensador. En ese caso, se promueve la producción del componente de alquitrán como el subproducto. Los presentes inventores han estudiado intensamente para poder resolver estos problemas, proporcionando así las siguientes invenciones.

30 (1) Un proceso para recuperar oxima de ciclohexanona, que comprende la vaporización por calentamiento de una oxima de ciclohexanona líquida para obtener un gas de oxima de ciclohexanona (A1), la destilación del residuo restante a una presión menor que la presión en la vaporización por calentamiento y la recuperación de la oxima de ciclohexanona contenida en el residuo.

35 (2) El proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de acuerdo con

el párrafo (1), en el que la destilación se lleva a cabo a una presión de 1,4 a 10 kPa (presión absoluta).

5 (3) El proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de acuerdo con el párrafo (1) o (2), en el que un gas de oxima de ciclohexanona (A2) separado por la destilación del residuo se pone en contacto con un disolvente capaz de disolver oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, y después se recupera la oxima de ciclohexanona.

10 (4) El proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de acuerdo con el párrafo (1) o (2), en el que el gas de oxima de ciclohexanona (A2) separado por la destilación del residuo se condensa por un condensador en el que un medio de enfriamiento a 90°C o a una temperatura mayor circula para obtener un líquido condensado de oxima de ciclohexanona (A3) y un gas de oxima de ciclohexanona no condensado (A4) obtenido
15 simultáneamente se pone en contacto con un disolvente capaz de disolver oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, y después se recupera la oxima de ciclohexanona.

20 (5) El proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de acuerdo con el párrafo (3) o (4), en el que el gas de oxima de ciclohexanona (A2) o el gas de oxima de ciclohexanona (A4) se ponen en contacto con el disolvente en la superficie de un cuerpo de enfriamiento.

La presente invención ejerce el efecto de ser capaz de obtener una alta proporción de recuperación de oxima de ciclohexanona, simple y fácilmente, a partir de una mezcla de oxima de ciclohexanona obtenida como el residuo tras
25 la vaporización de la oxima de ciclohexanona líquida y un componente de alquitrán derivado de la oxima de ciclohexanona. Por otra parte, de acuerdo con la presente invención, la oxima de ciclohexanona se puede separar a una temperatura comparativamente baja y se puede también suprimir la degradación térmica de la oxima de ciclohexanona resultante ya que el residuo
30 se destila a baja presión. Además, poniendo la oxima de ciclohexanona separada por destilación a una baja presión en contacto con un disolvente capaz de disolver oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, se hace posible recuperar la oxima de ciclohexanona en un estado líquido mientras se suprime la aglomeración (deposición de cristales) de
35 oxima de ciclohexanona en el condensador o la tubería conectada al

condensador, y así se puede mejorar la manejabilidad en el caso de reutilizar la oxima de ciclohexanona recuperada.

Mediante la reutilización de la oxima de ciclohexanona obtenida mediante la presente invención como una materia prima para la producción de lactama a través de la reacción de transposición de Beckmann en fase de vapor, se ejerce también el efecto de ser capaz de establecer un proceso de producción de lactama que tiene una alta eficacia de utilización de oxima de ciclohexanona como una materia prima y es excelente en productividad.

La Fig. 1 es un diagrama de flujo que muestra una realización de un proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de la presente invención.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra otra realización de un proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de la presente invención.

La Fig. 3 es un diagrama de flujo que muestra aún otra realización de un proceso para recuperar la oxima de ciclohexanona de la presente invención.

15 Descripción de Referencias Numéricas

- 100: Evaporador
- 101: Destilador de vacío
- 102: Condensador de primera etapa
- 103: Contactor gas-líquido
- 20 104, 106: Bomba (bomba de vacío)
- 105: Unidad de enfriamiento

El proceso para recuperar oxima de ciclohexanona de la presente invención es un proceso para recuperar oxima de ciclohexanona a partir de un residuo que queda tras la vaporización por calentamiento de una oxima de ciclohexanona líquida para obtener un gas de oxima de ciclohexanona (A1) usado como una materia prima en la producción de ϵ -caprolactama por una reacción de transposición de Beckmann en fase de vapor. Específicamente, el residuo es una mezcla de oxima de ciclohexanona y un componente de alquitrán compuesto por un producto descompuesto térmicamente de la oxima de ciclohexanona y la presente invención está relacionada con un proceso para recuperar oxima de ciclohexanona mediante la separación de la mezcla.

La evaporación de la oxima de ciclohexanona líquida por calentamiento en el caso de obtener el residuo, habitualmente se lleva a cabo en un estado en el que la presión no se reduce, es decir, un estado de presión normal hacia una presión aumentada. Específicamente, la evaporación se lleva a cabo por

calentamiento a una temperatura de 130 a 170°C a una presión de 101 a 140 kPa (presión absoluta).

En la presente invención, el residuo se destila a una presión que es menor que la presión en la vaporización por calentamiento para obtener un gas de oxima de ciclohexanona (A1) (denominada en el presente documento en lo sucesivo algunas veces "Presión Baja"). Como la oxima de ciclohexanona se puede separar a una temperatura comparativamente baja por destilación a Presión Baja, se puede suprimir la degradación térmica de la oxima de ciclohexanona resultante y de esta manera se puede alcanzar una alta proporción de recuperación. Por ejemplo, la destilación se lleva preferiblemente a cabo a una presión reducida de 1,4 a 10 kPa (presión absoluta) y más preferiblemente de 1,4 a 8 kPa (presión absoluta). Cuando la presión en la destilación es demasiado baja, la oxima de ciclohexanona tiende a aglomerarse. En contraste, cuando la presión en la destilación es demasiado alta, tiende a producirse la degradación térmica de la oxima de ciclohexanona.

La temperatura (temperatura de destilación) en la destilación es preferiblemente de 90 a 135°C y más preferiblemente de 90 a 125°C. Cuando la temperatura de destilación es menor que 90°C, la oxima de ciclohexanona tiende a aglomerarse. En contraste, cuando la temperatura de destilación es demasiado alta, tiende a producirse la degradación térmica de la oxima de ciclohexanona.

El gas de oxima de ciclohexanona (A2) separado por destilación del residuo a Presión Baja (I) se recupera como una solución de oxima de ciclohexanona poniéndolo en contacto con un disolvente capaz de disolver la oxima de ciclohexanona, o (II) se condensa por un condensador en el que un medio de enfriamiento a una temperatura de 90°C o mayor, circula para obtener un líquido condensado de oxima de ciclohexanona (A3), y entonces el gas de oxima de ciclohexanona no condensado (A4) obtenido simultáneamente, se pone preferiblemente en contacto con un disolvente capaz de disolver oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, la cual se recupera después. Por consiguiente, se puede mejorar la manejabilidad en el caso de reutilizar la oxima de ciclohexanona recuperada mientras se suprime la aglomeración (deposición de cristales) de la oxima de ciclohexanona en el condensador o en la tubería conectada al mismo.

Se pueden usar como disolvente, disolventes capaces de disolver la oxima de ciclohexanona. Específicamente, alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y t-butanol; se usan preferiblemente tolueno y ciclohexanona.

5 Cuando el gas de oxima de ciclohexanona (A2) o el gas de oxima de ciclohexanona (A4) se pone en contacto con el disolvente, se puede usar o (i) un contactor gas-líquido que puede poner el gas de oxima de ciclohexanona (A2) o (A4) como un vapor en contacto con el disolvente, o (ii) un condensador que puede poner el gas de oxima de ciclohexanona (A2) o (A4) en contacto con
10 el disolvente en la superficie de un cuerpo de enfriamiento. Específicamente, el contactor gas-líquido (i) puede ser un contactor en el que el disolvente enfriado a una temperatura menor que el punto de ebullición a una presión de operación de destilación a Presión Baja se pulveriza en el vapor del gas de oxima de ciclohexanona (A2) o (A4) usando una boquilla de pulverización y, por ejemplo,
15 se puede emplear un equipo convencional de absorción de gas tal como una columna de pulverización y una columna de relleno. En contraste, el condensador (ii) puede ser un condensador en el que el disolvente se pulveriza sobre un condensado producido por enfriamiento de vapor del gas de oxima de ciclohexanona (A2) o (A4) en la superficie de un cuerpo de enfriamiento
20 (intercambiador de calor, etc.) y, por ejemplo, se pueden emplear intercambiadores convencionales de calor tales como un intercambiador de calor multitubular.

Reutilizando la oxima de ciclohexanona obtenida mediante la presente invención como una materia prima para la producción de lactama a través de la
25 reacción de transposición de Beckmann en fase de vapor, es posible establecer un proceso de producción de lactama que tiene una alta eficacia de utilización de oxima de ciclohexanona como una materia prima y es excelente en productividad.

EJEMPLOS

30 La presente invención se describirá a continuación en detalle a través de los Ejemplos, pero la presente invención no está limitada a los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1

De acuerdo con el diagrama de flujo mostrado en la Fig. 1, se recuperó
35 oxima de ciclohexanona.

Primero, se suministró una oxima de ciclohexanona líquida A a un evaporador 100 calentado por vapor (no mostrado) y después se vaporizó por calentamiento a una presión de 116 kPa (presión absoluta). Como resultado, se generó un gas de oxima de ciclohexanona A1 y se obtuvo también una mezcla
5 de oxima de ciclohexanona y un componente de alquitrán derivado de la oxima de ciclohexanona como un residuo C a una velocidad de 10 partes por peso/hora. El residuo C se introdujo en un destilador de vacío 101 calentado por vapor (no mostrado) y después se destiló a 120°C tras vaciar el destilador 101 a 4,9 kPa (presión absoluta) usando una bomba de vacío (no mostrada).
10 Después, la oxima de ciclohexanona A2 se separó a una velocidad de 9 partes por peso/hora y también se descargó un componente de alquitrán D como un residuo destilado del fondo del destilador de vacío 101 a una velocidad de 1 parte por peso/hora.

Ejemplo 2

15 Usando la oxima de ciclohexanona A2 obtenida por separación usando el destilador de vacío 101 en el Ejemplo 1, se recuperó oxima de ciclohexanona de acuerdo con el diagrama de flujo mostrado en la Fig. 2.

La oxima de ciclohexanona A2 separada se introdujo en un condensador de primera etapa 102 usando agua caliente a 90°C y se recuperó una oxima de
20 ciclohexanona líquida A3 condensada en el condensador de primera etapa 102, y también se introdujo un gas de oxima de ciclohexanona A4 no condensado en un contactor gas-líquido 103 mientras se mantenía a 95°C. El contactor gas-líquido 103 es una columna de relleno en la que el metanol E introducido de manera continua se hace circular por una bomba 104 y se pulveriza a través de
25 una boquilla de pulverización (no mostrada) desde la porción superior del contactor gas-líquido 103, y después el gas de oxima de ciclohexanona A4 se licua poniendo el metanol E enfriado a -6°C usando una unidad de enfriamiento 105 directamente en contacto con el gas de oxima de ciclohexanona A4 introducido mediante pulverización. El metanol que contiene la oxima de
30 ciclohexanona licuada se extrajo como una solución de metanol A5 de oxima de ciclohexanona durante la circulación. Las oximas de ciclohexanona A2 y A4 se introdujeron en el condensador de primera etapa 102 y el contactor gas-líquido 103 usando una bomba de vacío 106.

Ejemplo 3

35 Usando la oxima de ciclohexanona A2 obtenida por separación usando

el destilador de vacío 101 en el Ejemplo 1, se recupera la oxima de ciclohexanona de acuerdo con el diagrama de flujo mostrado en la Fig. 3.

La oxima de ciclohexanona A2 separada se introdujo en el contactor gas-líquido 103 usando una bomba de vacío 106. El contactor gas-líquido 103
5 es un equipo en el que el metanol E introducido continuamente se hace circular por la bomba 104 y se pulveriza a través de una boquilla de pulverización (no mostrada) desde la porción superior del contactor gas-líquido 103 y entonces la oxima de ciclohexanona A2 se licua poniendo el metanol E enfriado a -6°C usando la unidad de enfriamiento 105 directamente en contacto con el gas de
10 oxima de ciclohexanona A2 introducido mediante pulverización. El metanol que contiene la oxima de ciclohexanona licuada se puede extraer como una solución de metanol A5 de la oxima de ciclohexanona durante la circulación.

La presente invención ejerce el efecto de ser capaz de obtener oxima de ciclohexanona en una alta proporción de recuperación, simple y fácilmente, a
15 partir de una mezcla de oxima de ciclohexanona obtenida como el residuo tras la vaporización de la oxima de ciclohexanona líquida y un componente de alquitrán derivado de la oxima de ciclohexanona. Es más, de acuerdo con la presente invención, la oxima de ciclohexanona se puede separar a una temperatura comparativamente baja y también se puede suprimir la
20 degradación térmica de la oxima de ciclohexanona resultante, ya que el residuo se destila a Presión Baja. Además, poniendo la oxima de ciclohexanona separada por destilación a Presión Baja en contacto con un disolvente capaz de disolver la oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, se posibilita la recuperación de oxima de ciclohexanona en un
25 estado líquido mientras se suprime la aglomeración (deposición de cristales) de oxima de ciclohexanona en el condensador o la tubería conectada al condensador, y así se puede mejorar la manejabilidad en el caso de la reutilización de la oxima de ciclohexanona recuperada.

Mediante la reutilización de la oxima de ciclohexanona obtenida
30 mediante la presente invención como una materia prima para la producción de lactama a través de la reacción de transposición de Beckmann en fase de vapor, se ejerce también el efecto de ser capaz de establecer el proceso de producción de lactama que tiene una alta eficacia de utilización de oxima de ciclohexanona como una materia prima y es excelente en productividad.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para recuperar oxima de ciclohexanona, el cual comprende la vaporización por calentamiento de una oxima de ciclohexanona líquida para
5 obtener un gas de oxima de ciclohexanona (A1), la destilación del residuo restante bajo una presión menor que la presión de vaporización por calentamiento, y la recuperación de la oxima de ciclohexanona contenida en el residuo.
- 10 2. El proceso para la recuperación de oxima de ciclohexanona de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la destilación se lleva a cabo a una presión de 1,4 a 10 kPa (presión absoluta).
- 15 3. El proceso para la recuperación de oxima de ciclohexanona de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que un gas de oxima de ciclohexanona (A2) separado por destilación del residuo se pone en contacto con un disolvente capaz de disolver la oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, y después se recupera la oxima de ciclohexanona.
- 20 4. El proceso para la recuperación de oxima de ciclohexanona de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que el gas de oxima de ciclohexanona (A2) separado por la destilación del residuo se condensa por un condensador en el que circula un medio de enfriamiento a 90°C o una temperatura mayor para obtener un líquido condensado de oxima de ciclohexanona (A3) y un gas de
25 oxima de ciclohexanona no condensado (A4) obtenido simultáneamente se pone en contacto con un disolvente capaz de disolver la oxima de ciclohexanona para obtener una solución de oxima de ciclohexanona, y después se recupera la oxima de ciclohexanona.
- 30 5. El proceso para la recuperación de oxima de ciclohexanona de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el gas de oxima de ciclohexanona (A2) o el gas de oxima de ciclohexanona (A4) se ponen en contacto con el disolvente en la superficie de un cuerpo de enfriamiento.
- 35 6. El proceso para la recuperación de oxima de ciclohexanona de acuerdo

con la reivindicación 4, en el que el gas de oxima de ciclohexanona (A2) o el gas de oxima de ciclohexanona (A4) se ponen en contacto con el disolvente en la superficie de un cuerpo de enfriamiento.

Fig. 1

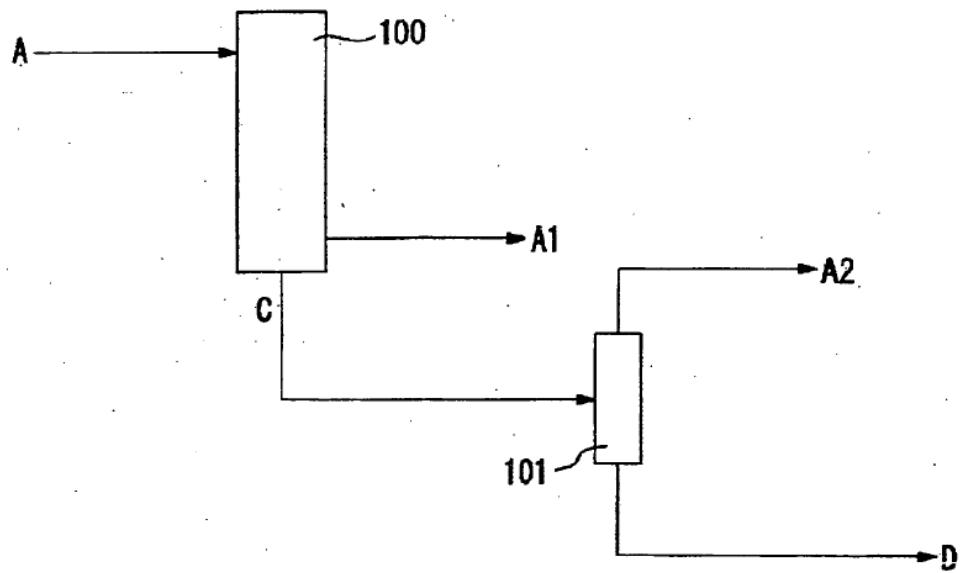


Fig. 2

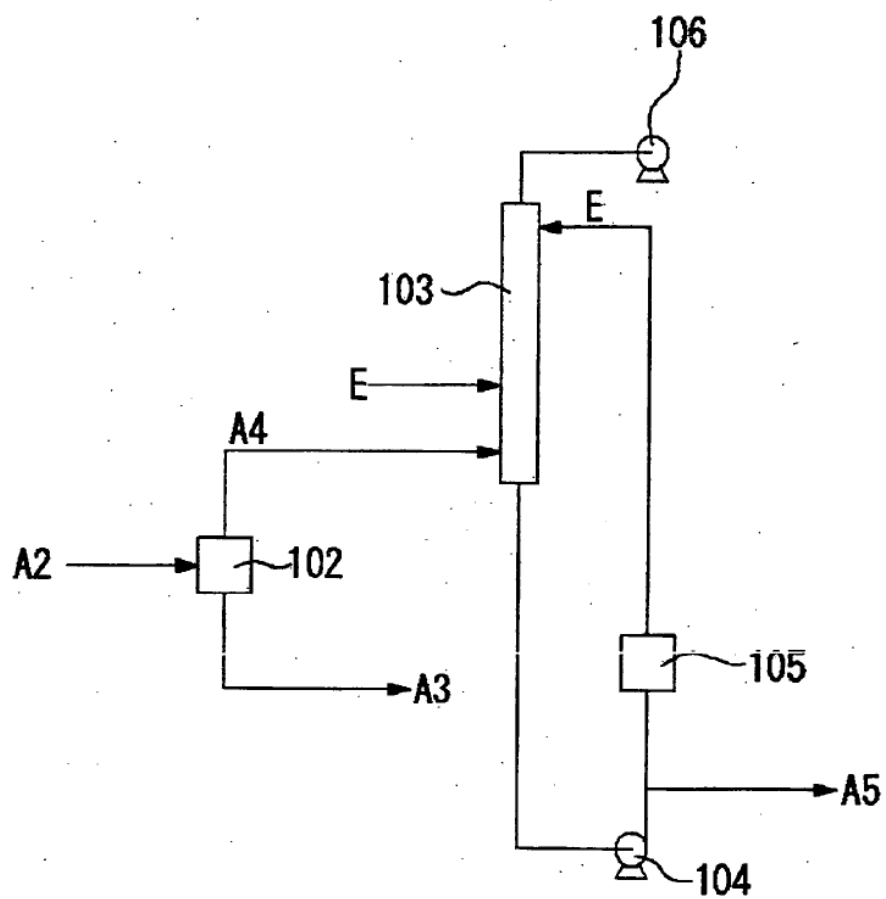


Fig. 3

