

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 468**

51 Int. Cl.:
C01B 21/14 (2006.01)
C07C 249/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07024352 .2**
96 Fecha de presentación: **14.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1947056**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Sistema de reciclado para la formación y oximación de hidroxilamina**

30 Prioridad:
05.01.2007 TW 96100435

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
**CHINA PETROCHEMICAL DEVELOPMENT
CORPORATION
10-11 F., NO.12, DONGSING ROAD SONGSHAN
DISTRICT
TAIPEI CITY, TW**

72 Inventor/es:
**Hwang, Jih-Dar;
Cheng, Hsiu-Li y
Luo, Shou-Li**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 382 468 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).

DESCRIPCION

Sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a sistemas de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina y, de un modo más particular, a un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina que facilita la producción de una alta concentración de fosfato de hidroxilamina.

Antecedentes de la invención

10 En la industria, la producción de hidroxilamina está acoplada normalmente con otros procedimientos en donde la hidroxilamina se recicla generalmente para su uso. Un ejemplo consiste en un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina, en donde una solución acuosa de una sal fosfato se emplea como la solución de elaboración inorgánica; la hidroxilamina se forma en una zona de formación de hidroxilamina mediante reducción de nitrato con gas hidrógeno en presencia de un catalizador en la solución de elaboración inorgánica; y entonces la hidroxilamina se somete a una reacción de oximación con ciclohexanona para formar ciclohexanonoxima. Después de la oximación, la solución de elaboración inorgánica forma iones nitrato por adición de ácido nítrico o adsorción de NO₂ (que forma ácido nítrico en el medio acuoso), tras lo cual la solución de elaboración inorgánica se recicla a la zona de formación de hidroxilamina. Las reacciones involucradas en el sistema anterior son como sigue:

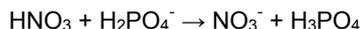
Producción de fosfato de hidroxilamina



Producción de ciclohexanonoxima



Suplementación de iones nitrato en la solución de elaboración inorgánica que contiene una sal fosfato



25 La figura 1 es un diagrama simplificado en bloques del sistema de reciclo convencional para la formación y oximación de hidroxilamina. El sistema de reciclo convencional para la formación y oximación de hidroxilamina, como se muestra en la figura 1, comprende una torre de formación de hidroxilamina (10), una torre de oximación (30), una torre de extracción (50), una torre de rectificación (70) y una torre de absorción de ácido nítrico (90). En el sistema, una solución de elaboración inorgánica que contiene fosfato y que comprende iones nitrato, y gas hidrógeno se suministran respectivamente por las líneas 101 y 103 a la torre de formación de hidroxilamina (10), en donde se sintetiza fosfato de hidroxilamina. El gas hidrógeno sin reaccionar y otros gases formados se descargan por la línea de descarga 105. La solución de elaboración inorgánica que contiene fosfato de hidroxilamina se suministra por la línea 111 a la parte superior de la torre de oximación (30), y una solución orgánica que contiene ciclohexanona se suministra por las líneas 113 y 115 a la parte inferior de la torre de oximación (30). Las dos soluciones que fluyen en direcciones opuestas se mezclan entre sí y experimentan una oximación. La fase orgánica que contiene la ciclohexanonoxima producida se descarga por la parte superior de la torre de oximación (30) por medio de una línea de producción 117, y la solución de elaboración inorgánica residual se descarga por la parte inferior de la torre de oximación (30) por medio de la línea 119. La solución de elaboración inorgánica descargada se descarga por la línea 119 a una torre de extracción (50), en donde se separa la ciclohexanonoxima residual y entonces la solución de elaboración inorgánica se suministra por la línea 125 a una torre de rectificación (70), en donde se separan las impurezas orgánicas residuales. Por último, la solución de elaboración inorgánica rectificada se suministra por la línea 129 a una torre de absorción de ácido nítrico (90), en donde la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato y entonces la solución de elaboración inorgánica se recicla a la torre de formación de hidroxilamina (10) para su uso en la síntesis de fosfato de hidroxilamina en el siguiente ciclo.

45 En el sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina, una vez completada la oximación de ciclohexanona con hidroxilamina, la solución de elaboración inorgánica descargada de la torre de oximación puede tener impurezas orgánicas residuales, las cuales pueden afectar de manera adversa al sistema de reacción. En primer lugar, las impurezas orgánicas de la solución de elaboración inorgánica pueden tener un efecto tóxico sobre el catalizador a utilizar en la formación de hidroxilamina, dando ello como resultado una menor actividad y selectividad del catalizador; y, como resultado, la concentración y el rendimiento de hidroxilamina no se pueden optimizar de manera eficaz. Además, cuando la solución de elaboración inorgánica que contiene impurezas orgánicas residuales se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico, el gas residual allí formado es capaz de causar la corrosión con los materiales con los cuales entra en contacto. Por tanto, el hallazgo de un modo de reducir

las impurezas orgánicas en la solución de elaboración inorgánica es un objetivo clave en la producción de altas concentraciones de hidroxilamina.

5 En US 2004/0039231 A1 se describe un procedimiento para la producción de ciclohexanonoxima en donde se forma hidroxilamonio por una reducción catalítica de nitrato con hidrógeno. El hidroxilamonio obtenido se convierte a ciclohexanonoxima y el medio de reacción acuoso de la zona de extracción pasa a una columna de rectificación en donde la ciclohexanonoxima se hidroliza a ciclohexanona la cual se descarga; el medio de reacción acuoso restante se recicla pasándolo a través de una zona en donde se produce ácido nítrico y se retorna a la zona de síntesis de hidroxilamonio.

10 En EP 1428792 A1 se describe un procedimiento para la formación y oximación de hidroxilamina como el descrito anteriormente. Después de la zona de extracción está dispuesta una columna de absorción que se alimenta con una primera parte del medio de reacción acuoso obtenido de la zona de extracción y en donde son absorbidos los óxidos de nitrógeno. La solución acuosa ácida obtenida se mezcla con una segunda parte del medio de reacción acuoso obtenido de la zona de extracción y la solución mezclada se emplea como medio de reacción acuoso en el reactor de formación de hidroxilamina.

15 La Patente US No. 3.997.607 describe un método para reducir impurezas orgánicas en la solución de elaboración inorgánica mediante el uso de un tratamiento térmico. Sin embargo, el gas residual formado durante el tratamiento térmico es capaz de causar la corrosión de los materiales con los que entre en contacto. Además, en el caso de que la temperatura del tratamiento térmico sea elevada para reducir adicionalmente el contenido total en carbonilo de la solución de elaboración inorgánica, puede presentarse una condensación entre las materias orgánicas. Como resultado, la solución de elaboración inorgánica se hace amarilla y, además, llega a ser más difícil separar las impurezas orgánicas de la solución de elaboración inorgánica.

20 Según otro aspecto, cuando la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato en la torre de absorción de ácido nítrico, la hidroxilamina residual en la solución de elaboración inorgánica puede degradarse, causando una pérdida de la hidroxilamina de utilidad. En consecuencia, para la producción de ciclohexanonoxima mediante el uso de una alta concentración de fosfato de hidroxilamina, es deseable desarrollar un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina que pueda separar de un modo efectivo las impurezas orgánicas presentes en la solución de elaboración inorgánica y, al mismo tiempo, evitar la degradación de la hidroxilamina residual presente en la solución de elaboración inorgánica.

Resumen de la invención

30 Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina.

Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina, en donde puede reducirse el contenido de las impurezas orgánicas en la solución de elaboración inorgánica descargada de la torre de oximación.

35 Otro objeto más de la presente invención consiste en proporcionar un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina, en donde puede reducirse la pérdida de la hidroxilamina residual debido a degradación cuando la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato.

Con el fin de conseguir los anteriores y otros objetivos, la presente invención proporciona un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina, que comprende:

- 40 (a) una zona de formación de hidroxilamina, en donde se reduce nitrato a hidroxilamina con gas hidrógeno en presencia de un catalizador en una solución de elaboración inorgánica que contiene un agente tampón ácido;
- (b) una zona de oximación, en donde la hidroxilamina formada en la zona de formación de hidroxilamina y ciclohexanona se someten a una reacción de oximación para formar ciclohexanonoxima;
- 45 (c) una zona de purificación provista de un tanque de adsorción con carbón activo, en donde se separan las impurezas orgánicas presentes en la solución de elaboración inorgánica; y
- (d) una zona de ajuste que comprende una torre de absorción de ácido nítrico en donde la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato; en donde la solución de elaboración inorgánica alimentada a la zona de ajuste comprende una primera porción que se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico y una segunda porción que no se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico, y en donde el volumen de la primera porción de la solución de elaboración inorgánica no excede del 20% (en volumen) del volumen total de la solución de elaboración inorgánica; y en donde la primera porción de la solución de elaboración inorgánica, después de ser suplementada con iones nitrato en la torre de absorción de ácido nítrico, se mezcla con la segunda porción de la solución de elaboración inorgánica.
- 50

De acuerdo con la presente invención, se puede reducir la proporción de pérdida de hidroxilamina en la solución de elaboración inorgánica debido a degradación. Además, las impurezas orgánicas con un alto punto de ebullición en la solución de elaboración inorgánica se pueden separar de un modo eficaz en la zona de purificación; por tanto, puede evitarse la menor actividad o selectividad del catalizador para la formación de hidroxilamina causada por los efectos tóxicos de estas impurezas orgánicas sobre el catalizador, y se puede obtener una alta concentración de hidroxilamina.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama simplificado en bloques del sistema de reciclo convencional para la formación y oximación de hidroxilamina.

La figura 2 es un diagrama simplificado en bloques del sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina de acuerdo con la primera modalidad de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama simplificado en bloques del sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina de acuerdo con la segunda modalidad de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La expresión "contenido total en carbono orgánico" significa aquí la concentración total de sustancias orgánicas calculada mediante carbono, basado en el peso total de la solución de elaboración inorgánica.

La figura 2 es un diagrama simplificado en bloques del sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina de acuerdo con la primera modalidad de la presente invención. En la primera modalidad, el sistema comprende una zona de formación de hidroxilamina provista de una torre de formación de hidroxilamina (10); una zona de oximación provista de una torre de oximación (30); una zona de purificación que incluye una torre de extracción (50), una torre de rectificación (70) y un tanque de adsorción con carbón activo (80); y una zona de ajuste provista de una torre de absorción de ácido nítrico (90).

Se utiliza ácido fosfórico como el agente tampón ácido en la solución de elaboración inorgánica (de aquí en adelante, la "solución de elaboración inorgánica que contiene agente tampón ácido" puede ser abreviado como "solución de elaboración inorgánica"). Una solución de elaboración inorgánica que contiene 2,80 moles/kg o más de iones hidrógeno, 2,4 moles/kg o más de sales fosfato y 0,2 moles/kg o más de ácido nítrico libre, así como gas hidrógeno, se suministran respectivamente por las líneas 101 y 103 a una torre de formación de hidroxilamina (10), en donde el nitrato se reduce a hidroxilamina con gas hidrógeno mediante la catálisis de un catalizador de metal noble, de manera que se obtiene una solución de elaboración inorgánica que contiene una alta concentración (1,00 mol/kg o más) de hidroxilamina. El gas hidrógeno sin reaccionar y otros gases formados son descargados por la línea 105.

La solución de elaboración inorgánica que contiene una alta concentración de hidroxilamina se suministra desde la torre de formación de hidroxilamina (10) a la zona de oximación por medio de la línea 107, y se alimenta a la parte superior de la torre de oximación (30). Una solución orgánica que contiene ciclohexanona se alimenta a la parte inferior de la torre de oximación (30) por medio de las líneas 113 y 115, y luego se pone en contacto con la solución de elaboración inorgánica anterior que contiene una alta concentración de hidroxilamina que viene desde la dirección opuesta. Ambas se someten a una reacción de oximación, preferentemente a una temperatura de 40 a 60° C y a presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica. Terminada la oximación, la fase orgánica que contiene ciclohexanonoxima se descarga por la parte superior de la torre de oximación (30) por medio de la línea 117. La concentración de ciclohexanonoxima en la fase orgánica es de alrededor de 25% en peso (% en peso) o más y con preferencia de 35% en peso o más. La solución de elaboración inorgánica residual se descarga de la torre de oximación (30) como se describe a continuación.

La solución de elaboración inorgánica descargada de la torre de oximación (30) se alimenta por la línea 119 a la zona de purificación que incluye una torre de extracción (50), una torre de rectificación (70) y un tanque de adsorción con carbón activo (80), para separar impurezas orgánicas, incluyendo cetonas, oximas, ácidos carboxílicos y aminas. En la torre de extracción (50) se alimenta tolueno, el cual se emplea como disolvente en la torre de extracción (50), por medio de la línea 121 a la torre de extracción (50). La solución de elaboración inorgánica descargada de la torre de oximación (30) se extrae con tolueno, separando con ello la ciclohexanonoxima residual. Después de la extracción, la fase orgánica se suministra de nuevo a la torre de oximación (30) por medio de la línea 123, y la solución de elaboración inorgánica (fase acuosa) se descarga por la parte inferior de la torre de extracción (50).

La solución de elaboración inorgánica descargada por la parte inferior de la torre de extracción (50) se suministra por la línea 125 a una torre de rectificación (70), en donde la ciclohexanona producida a partir de la hidrólisis de ciclohexanonoxima junto con otras sustancias orgánicas que tienen un punto de ebullición más bajo se separan por rectificación de la solución de elaboración inorgánica y se descargan de la torre de rectificación (70) por medio de la

línea 127. Después de la rectificación, la solución de elaboración inorgánica se suministra por medio de la línea 129 a la torre de absorción con carbón activo (80), en donde las impurezas orgánicas que tienen altos puntos de ebullición son adsorbidas por el carbón activo y separadas de la solución de elaboración inorgánica.

5 La solución de elaboración inorgánica, que es sometida a extracción, rectificación y adsorción con carbón activo en la zona de purificación, tiene un contenido total en carbono tan bajo como 0,02% en peso o menos, con preferencia 0,015% en peso o menos y más preferentemente 0,01% en peso.

10 La solución de elaboración inorgánica purificada así obtenida se suministra entonces por medio de la línea 131 a la zona de ajuste, en donde la solución de elaboración inorgánica se divide en dos porciones: una primera porción que se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico (90) y una segunda porción que no se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico (90). En esta modalidad, se introducen amoníaco y aire en la torre de absorción de ácido nítrico (90) respectivamente por medio de una línea 137 y una línea 139 para preparar ácido nítrico in situ. Alternativamente, se puede introducir directamente ácido nítrico en la torre de absorción de ácido nítrico (90) en lugar de preparar in situ el ácido nítrico. El volumen de la primera porción de la solución de elaboración inorgánica no excede del 20% (en volumen) y con preferencia no excede del 15% (en volumen), del volumen total de la solución de elaboración inorgánica. La primera porción de la solución de elaboración inorgánica se alimenta por medio de la línea 133 a la torre de absorción de ácido nítrico (90), en donde la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato para compensar el nitrato consumido en la oximación. La primera porción de la solución de elaboración inorgánica, después de ajustar su composición como se ha indicado anteriormente, se descarga de la torre de absorción de ácido nítrico (90) por medio de la línea 101 y se mezcla con la segunda porción de la solución de elaboración inorgánica suministrada por medio de la línea 135. La mezcla de estas dos porciones se suministra entonces de nuevo a la torre de formación de hidroxilamina (10) por medio de la línea 101, para su uso en la síntesis de fosfato de hidroxilamina en el siguiente ciclo.

25 En esta modalidad, la solución de elaboración inorgánica reciclada de nuevo a la torre de formación de hidroxilamina (10) contiene de 0,02 a 0,08 moles/kg de fosfato de hidroxilamina. La proporción despedida por ciclo de hidroxilamina como consecuencia de la degradación en la torre de absorción de ácido nítrico (90) es de 1,0 mol% aproximadamente o menos y con preferencia de 0,5 moles% o menos, basado en el total de moles de hidroxilamina producida en la torre de formación de hidroxilamina (10). Además, la composición de la solución de elaboración inorgánica reciclada de nuevo a la torre de formación de hidroxilamina (10) no solo satisface los requisitos para la alimentación de la torre de formación de hidroxilamina (10), concretamente 2,80 moles/kg o más de iones hidrógeno, 30 2,4 moles/kg o más de sales fosfato y 0,2 moles/kg o más de ácido nítrico libre, lo que también tiene una baja cantidad de impurezas orgánicas; por tanto, se puede utilizar ventajosamente en la producción de fosfato de hidroxilamina a elevada concentración, por ejemplo, 1,00 mol/kg o más, más preferentemente 1,15 moles/kg o más, todavía más preferentemente 1,3 moles/kg o más y con suma preferencia 1,5 moles/kg o más.

35 La figura 3 es un diagrama simplificado en bloques del sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina de acuerdo con la segunda modalidad de la presente invención, en donde los mismos elementos vienen representados por los mismos números de referencia como en la primera modalidad. En la segunda modalidad, el sistema comprende una zona de formación de hidroxilamina provista de una torre de formación de hidroxilamina (10); un tanque de pre-mezcla (20); una zona de oximación provista de una torre de oximación (30); una zona de purificación que incluye una torre de extracción (50), una torre de rectificación (70) y un tanque de adsorción con carbón activo (80); y una zona de ajuste provista de una torre de absorción de ácido nítrico (90).

45 Una solución de elaboración inorgánica que contiene 2,80 moles/kg o más de iones hidrógeno, 2,4 moles/kg o más de sales fosfato y 0,2 moles/kg o más de ácido nítrico libre, así como gas hidrógeno, se suministran respectivamente por las líneas 101 y 103 a una torre de formación de hidroxilamina (10), en donde el nitrato se reduce a hidroxilamina con gas hidrógeno mediante la catálisis de un catalizador de metal noble, de manera que se obtiene una solución de elaboración inorgánica que contiene una alta concentración (1,00 mol/kg o más) de hidroxilamina. El gas hidrógeno sin reaccionar y otros gases formados son descargados por la línea 105.

50 La solución de elaboración inorgánica que contiene una alta concentración de hidroxilamina y una solución orgánica de ciclohexanona, que vienen ambas desde la misma dirección, se suministran respectivamente por medio de una línea 107 y una línea 109 al tanque de pre-mezcla (20). En el tanque de pre-mezcla (20), ambas soluciones se pre-mezclan a una temperatura de 30 a 50° C para formar una mezcla de reacción. La concentración de hidroxilamina en la mezcla de reacción se reduce a 80% o menos, con preferencia 75% o menos, más preferentemente 65% o menos, incluso más preferentemente 55% o menos y con suma preferencia 50% o menos, con respecto a su concentración inicial, incrementando con ello la eficiencia de la posterior reacción de oximación. La solución orgánica de ciclohexanona incluye ciclohexanona y un disolvente orgánico el cual es, por ejemplo, pero no de forma limitativa, benceno, tolueno, xileno, metilciclopentano, ciclohexano y una mezcla de los mismos.

55 La mezcla de reacción pre-mezclada se alimenta a la zona de oximación por medio de la línea 111 y se alimenta a la parte superior de la torre de oximación (30) en la zona de oximación. La solución orgánica que contiene ciclohexanona se alimenta a la parte inferior de la torre de oximación (30) por medio de las líneas 113 y 115 y se

5 pone en contacto con la solución de elaboración inorgánica anterior que contiene una alta concentración de hidroxilamina alimentada a la torre de oximación (30) desde la dirección opuesta. Ambas se someten a una reacción de oximación, preferentemente a una temperatura de 40 a 60° C y a presión atmosférica, subatmosférica o superatmosférica. Terminada la oximación, la fase orgánica que contiene ciclohexanonoxima se descarga por la parte superior de la torre de oximación (30) por medio de la línea 117. La concentración de ciclohexanonoxima en la fase orgánica es de 30% en peso o más aproximadamente, con preferencia 35% en peso o más y con suma preferencia 40% en peso o más. La solución de elaboración inorgánica residual se descarga de la torre de oximación (30) por medio de la línea 119.

10 La solución de elaboración inorgánica se descarga de la torre de oximación (30) y se alimenta a la zona de purificación que incluye una torre de extracción (50), una torre de rectificación (70) y un tanque de adsorción con carbón activo (80). Se alimenta tolueno, el cual se utiliza como disolvente en la torre de extracción (50), por medio de la línea 121 a la torre de extracción (50), en donde la solución de elaboración inorgánica descargada de la torre de oximación (30) se extrae con el tolueno, separando con ello la ciclohexanonoxima residual. Después de la extracción, la fase orgánica se suministra de nuevo a la torre de oximación (30) por medio de la línea 123, y la solución de elaboración inorgánica (fase acuosa) se descarga por la parte inferior de la torre de extracción (50).

15 La solución de elaboración inorgánica descargada por la parte inferior de la torre de extracción (50) se suministra por la línea 125 a una torre de rectificación (70), en donde la ciclohexanona producida a partir de la hidrólisis de ciclohexanonoxima junto con otras sustancias orgánicas que tienen un punto de ebullición más bajo se separan por rectificación de la solución de elaboración inorgánica y se descargan de la torre de rectificación (70) por medio de la línea 127. Después de la rectificación, la solución de elaboración inorgánica se suministra por medio de la línea 129 a la torre de adsorción con carbón activo (80), en donde las impurezas orgánicas que tienen altos puntos de ebullición son adsorbidas por el carbón activo y separadas de la solución de elaboración inorgánica.

20 La solución de elaboración inorgánica, que es sometida a extracción, rectificación y adsorción con carbón activo en la zona de purificación, tiene un contenido total en carbono tan bajo como 0,02% en peso o menos, con preferencia 0,015% en peso o menos y más preferentemente 0,01% en peso.

25 La solución de elaboración inorgánica purificada así obtenida se suministra entonces por medio de la línea 131 a la zona de ajuste, en donde la solución de elaboración inorgánica se divide en dos porciones: una primera porción que se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico (90) y una segunda porción que no se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico (90). En esta modalidad, se introducen amoníaco y aire en la torre de absorción de ácido nítrico (90) respectivamente por medio de una línea 137 y una línea 139 para preparar ácido nítrico in situ. Alternativamente, se puede introducir directamente ácido nítrico en la torre de absorción de ácido nítrico (90) en lugar de preparar in situ el ácido nítrico. El volumen de la primera porción de la solución de elaboración inorgánica no excede del 20% (en volumen) y con preferencia no excede del 15% (en volumen), del volumen total de la solución de elaboración inorgánica. La primera porción de la solución de elaboración inorgánica se alimenta por medio de la línea 133 a la torre de absorción de ácido nítrico (90), en donde la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato para compensar el nitrato consumido en la oximación. La primera porción de la solución de elaboración inorgánica, después de ajustar su composición como se ha indicado anteriormente, se descarga de la torre de absorción de ácido nítrico (90) por medio de la línea 101 y se mezcla con la segunda porción de la solución de elaboración inorgánica suministrada por medio de la línea 135. La mezcla de estas dos porciones se suministra entonces de nuevo a la torre de formación de hidroxilamina (10) por medio de la línea 101, para su uso en la síntesis de fosfato de hidroxilamina en el siguiente ciclo.

30 En esta modalidad, la solución de elaboración inorgánica reciclada de nuevo a la torre de formación de hidroxilamina (10) contiene de 0,02 a 0,08 moles/kg de fosfato de hidroxilamina. La proporción despedida por ciclo de hidroxilamina como consecuencia de la degradación en la torre de absorción de ácido nítrico (90) es de 1,0 mol% aproximadamente o menos y con preferencia de 0,5 moles% o menos, basado en el total de moles de hidroxilamina producida en la torre de formación de hidroxilamina (10). Además, la composición de la solución de elaboración inorgánica reciclada de nuevo a la torre de formación de hidroxilamina (10) no solo satisface los requisitos para la alimentación de la torre de formación de hidroxilamina (10), concretamente 2,80 moles/kg o más de iones hidrógeno, 2,4 moles/kg o más de sales fosfato y 0,2 moles/kg o más de ácido nítrico libre, lo que también tiene una baja cantidad de impurezas orgánicas; por tanto, se puede utilizar ventajosamente en la producción de fosfato de hidroxilamina a elevada concentración, por ejemplo, 1,00 mol/kg o más, más preferentemente 1,15 moles/kg o más, todavía más preferentemente 1,3 moles/kg o más y con suma preferencia 1,5 moles/kg o más.

35 En el sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina de acuerdo con la presente invención, se emplea una solución de elaboración inorgánica que contiene sales fosfato como el medio de reacción acuoso a través de todo el ciclo de reacción. Se sintetiza fosfato de hidroxilamina en una torre de formación de hidroxilamina por reducción de nitrato con gas hidrógeno, suministrándose después a una torre de oximación en donde el fosfato de hidroxilamina y la ciclohexanona se someten a una reacción de oximación para formar ciclohexanonoxima. De acuerdo con el sistema de la presente invención, las impurezas orgánicas pueden ser separadas de un modo más eficiente por medio de las etapas de purificación, incluyendo extracción, rectificación, adsorción con carbón activo y

similares. Además, solo se alimenta una porción de la solución de elaboración inorgánica a la torre de absorción de ácido nítrico en donde, después de suplementarse con ácido nítrico y ajustar su composición, esta porción de la solución de elaboración inorgánica se mezcla con la porción residual de la solución de elaboración inorgánica y la mezcla resultante se recicla de nuevo a la zona de formación de hidroxilamina para utilizarse en la síntesis de fosfato de hidroxilamina en el siguiente ciclo, con lo que se puede reducir así la proporción de pérdida de hidroxilamina como consecuencia de la degradación en la torre de absorción de ácido nítrico.

Ejemplo 1

Una solución de elaboración inorgánica, que contiene sales fosfato, comprende 2,88 moles/kg o más de iones hidrógeno, 2,68 moles/kg o más de sales fosfato y 0,2 moles/kg o más de ácido nítrico libre. La solución de elaboración inorgánica se alimentó de forma continua a la torre de formación de hidroxilamina, en donde se sintetizó fosfato de hidroxilamina por reducción de nitrato con gas hidrógeno en presencia de un catalizador de 10% de Pd/carbón activo (Degussa Company, Japón) a una temperatura de 53° C y una presión parcial de hidrógeno de 55%. La concentración de fosfato de hidroxilamina en la solución de elaboración inorgánica a la salida de la torre de formación de hidroxilamina fue de 1,14 moles/kg.

La solución de elaboración inorgánica que contiene fosfato de hidroxilamina y la solución de ciclohexanona en tolueno se alimentaron continua y respectivamente a la torre de oximación por su parte superior y su parte inferior para efectuar una oximación a una temperatura de 51° C, en donde la relación molar de hidroxilamina a ciclohexanona fue de 0,90:1. La concentración de ciclohexanoxima en la fase orgánica descargada por la parte superior de la torre de oximación fue de 33,1%.

La solución de elaboración inorgánica descargada por la parte inferior de la torre de oximación se suministró a una torre de extracción, en donde la solución de elaboración inorgánica se extrajo con tolueno a una temperatura de 70° C. Después de la extracción, la solución de elaboración inorgánica se descargó por la parte inferior de la torre de extracción y se suministró a una torre de rectificación. La rectificación se efectuó entonces a una temperatura de 130° C, separando con ello impurezas orgánicas que tienen puntos de ebullición más bajos de la solución de elaboración inorgánica. Después de la rectificación, la solución de elaboración inorgánica contenía 0,045 moles/kg de fosfato de hidroxilamina y 0,0216% en peso de carbono orgánico en total.

La solución de elaboración inorgánica después de la rectificación se suministró a una torre de absorción con carbón activo, en donde las impurezas orgánicas con altos puntos de ebullición fueron separadas por adsorción con carbón activo a una temperatura de 20° C. La solución de elaboración inorgánica purificada contenía 0,45 moles/kg de fosfato de hidroxilamina y 0,0089% en peso de total de carbón activo.

La solución de elaboración inorgánica purificada se suministró a una zona de ajuste, en donde se alimentó 12% v/v de la solución de elaboración inorgánica total a una torre de absorción de ácido nítrico y se suplementó allí con ácido nítrico y luego se mezcló con la porción residual de la solución de elaboración inorgánica. La mezcla se recicló de nuevo a la zona de formación de hidroxilamina como la alimentación de la torre de formación de hidroxilamina. El análisis de la alimentación mostró que solo 0,005 moles/kg de fosfato de hidroxilamina se degradó durante la suplementación de ácido nítrico; por tanto, la proporción de pérdida de fosfato de hidroxilamina es de 0,44 moles%, basado en el total de moles de fosfato de hidroxilamina en el sistema de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 2

Una solución de elaboración inorgánica, que contiene sales fosfato, comprende 3,45 moles/kg o más de iones hidrógeno, 3,05 moles/kg o más de sales fosfato y 0,58 moles/kg o más de ácido nítrico libre. La solución de elaboración inorgánica se alimentó de forma continua a la torre de formación de hidroxilamina, en donde se sintetizó fosfato de hidroxilamina por reducción de nitrato con gas hidrógeno en presencia de un catalizador de 10% de Pd/carbón activo (Degussa Company, Japón) a una temperatura de 53° C y una presión parcial de hidrógeno de 55%. La concentración de fosfato de hidroxilamina en la solución de elaboración inorgánica a la salida de la torre de formación de hidroxilamina fue de 1,41 moles/kg.

La solución de elaboración inorgánica que contiene fosfato de hidroxilamina y una primera porción de la solución de ciclohexanona en tolueno se alimentaron a un tanque de pre-mezcla en la misma dirección. En el tanque de pre-mezcla, ambas soluciones se pre-mezclaron a una temperatura de 37° C y a una presión de 1 atmósfera para formar una mezcla pre-mezclada. La concentración de hidroxilamina en la mezcla pre-mezclada en la salida del tanque de pre-mezcla se redujo a 45% de su concentración inicial.

La mezcla pre-mezclada se alimentó a la torre de oximación desde su parte superior y una segunda porción de la solución de ciclohexanona en tolueno se alimentó a la torre de oximación desde su parte inferior. Las soluciones que entran desde direcciones opuestas entraron en contacto entre sí y se sometieron a una reacción de oximación a una temperatura de 51° C, en donde la relación molar de hidroxilamina a ciclohexanona (portal de la primera porción y de

la segunda porción) fue de 0,90:1. La concentración de ciclohexanonoxima en la fase orgánica descargada por la parte superior de la torre de oximación fue de 38,4% en peso.

5 La solución de elaboración inorgánica descargada por la parte inferior de la torre de oximación se suministró a una torre de extracción, en donde la solución de elaboración inorgánica se extrajo con tolueno a una temperatura de 70° C. Después de la extracción, la solución de elaboración inorgánica se descargó por la parte inferior de la torre de extracción y se suministró a una torre de rectificación. La rectificación se efectuó entonces a una temperatura de 130° C, separando con ello impurezas orgánicas que tienen puntos de ebullición más bajos de la solución de elaboración inorgánica. Después de la rectificación, la solución de elaboración inorgánica contenía 0,062 moles/kg de fosfato de hidroxilamina y 0,0248% en peso de carbono orgánico en total.

10 La solución de elaboración inorgánica después de la rectificación se suministró a una torre de absorción con carbón activo, en donde las impurezas orgánicas con altos puntos de ebullición fueron separadas por adsorción con carbón activo a una temperatura de 20° C. La solución de elaboración inorgánica purificada contenía 0,062 moles/kg de fosfato de hidroxilamina y 0,0113% en peso de total de carbón activo.

15 La solución de elaboración inorgánica purificada se suministró a una zona de ajuste, en donde se alimentó 14% v/v de la solución de elaboración inorgánica total a una torre de absorción de ácido nítrico y se suplementó allí con ácido nítrico y luego se mezcló con la porción residual de la solución de elaboración inorgánica. La mezcla se recicló de nuevo a la zona de formación de hidroxilamina como la alimentación de la torre de formación de hidroxilamina. El análisis de la alimentación mostró que solo 0,009 moles/kg de fosfato de hidroxilamina se degradó durante la suplementación de ácido nítrico; por tanto, la proporción de pérdida de fosfato de hidroxilamina es de 0,63 moles%, basado en el total de moles de fosfato de hidroxilamina en el sistema de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 3

25 Una solución de elaboración inorgánica, que contiene sales fosfato, comprende 4,00 moles/kg o más de iones hidrógeno, 3,27 moles/kg o más de sales fosfato y 0,72 moles/kg o más de ácido nítrico libre. La solución de elaboración inorgánica se alimentó de forma continua a la torre de formación de hidroxilamina, en donde se sintetizó fosfato de hidroxilamina por reducción de nitrato con gas hidrógeno en presencia de un catalizador de 10% de Pd/carbón activo (Degussa Company, Japón) a una temperatura de 53° C y una presión parcial de hidrógeno de 55%. La concentración de fosfato de hidroxilamina en la solución de elaboración inorgánica a la salida de la torre de formación de hidroxilamina fue de 1,64 moles/kg.

30 La solución de elaboración inorgánica que contiene fosfato de hidroxilamina y una primera porción de la solución de ciclohexanona en tolueno se alimentaron a un tanque de pre-mezcla en la misma dirección. En el tanque de pre-mezcla, ambas soluciones se pre-mezclaron a una temperatura de 37° C y a una presión de 1 atmósfera para formar una mezcla pre-mezclada. La concentración de hidroxilamina en la mezcla pre-mezclada en la salida del tanque de pre-mezcla se redujo a 63% de su concentración inicial.

35 La mezcla pre-mezclada se alimentó a la torre de oximación desde su parte superior y una segunda porción de la solución de ciclohexanona en tolueno se alimentó a la torre de oximación desde su parte inferior. Las soluciones que entran desde direcciones opuestas entraron en contacto entre sí y se sometieron a una reacción de oximación a una temperatura de 51° C, en donde la relación molar de hidroxilamina a ciclohexanona (portal de la primera porción y de la segunda porción) fue de 0,90:1. La concentración de ciclohexanonoxima en la fase orgánica descargada por la parte superior de la torre de oximación fue de 42,2% en peso.

40 La solución de elaboración inorgánica descargada por la parte inferior de la torre de oximación se suministró a una torre de extracción, en donde la solución de elaboración inorgánica se extrajo con tolueno a una temperatura de 70° C. Después de la extracción, la solución de elaboración inorgánica se descargó por la parte inferior de la torre de extracción y se suministró a una torre de rectificación. La rectificación se efectuó entonces a una temperatura de 130° C, separando con ello impurezas orgánicas que tienen puntos de ebullición más bajos de la solución de elaboración inorgánica. Después de la rectificación, la solución de elaboración inorgánica contenía 0,080 moles/kg de fosfato de hidroxilamina y 0,0287% en peso de carbono orgánico en total.

La solución de elaboración inorgánica después de la rectificación se suministró a una torre de absorción con carbón activo, en donde las impurezas orgánicas con altos puntos de ebullición fueron separadas por adsorción con carbón activo a una temperatura de 20° C.

50 La solución de elaboración inorgánica purificada contenía 0,080 moles/kg de fosfato de hidroxilamina y 0,0139% en peso de total de carbón activo.

La solución de elaboración inorgánica purificada se suministró a una zona de ajuste, en donde se alimentó 17% v/v de la solución de elaboración inorgánica total a una torre de absorción de ácido nítrico y se suplementó allí con ácido

5 nítrico y luego se mezcló con la porción residual de la solución de elaboración inorgánica. La mezcla se recicló de nuevo a la zona de formación de hidroxilamina como la alimentación de la torre de formación de hidroxilamina. El análisis de la alimentación mostró que solo 0,014 moles/kg de fosfato de hidroxilamina se degradó durante la suplementación de ácido nítrico; por tanto, la proporción de pérdida de fosfato de hidroxilamina es de 0,85 moles%, basado en el total de moles de fosfato de hidroxilamina en el sistema de acuerdo con la presente invención.

La invención ha sido descrita empleando ejemplos de modalidades preferidas. Sin embargo, ha de entenderse que el alcance de la invención no queda limitado a las modalidades descritas. Por el contrario, queda contemplado cubrir diversas modificaciones y disposiciones similares. El alcance de las reivindicaciones podrá por tanto estar de acuerdo con la interpretación más amplia con el fin de abarcar todas esas modificaciones y disposiciones similares.

10

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de reciclo para la formación y oximación de hidroxilamina, que comprende:
 - 5 (a) una zona de formación de hidroxilamina, en donde se reduce nitrato a hidroxilamina con gas hidrógeno en presencia de un catalizador en una solución de elaboración inorgánica que contiene un agente tampón ácido;
 - (b) una zona de oximación, en donde la hidroxilamina formada en la zona de formación de hidroxilamina y ciclohexanona se someten a una reacción de oximación para formar ciclohexanonoxima;
 - (c) una zona de purificación provista de un tanque de adsorción con carbón activo, en donde se separan las impurezas orgánicas presentes en la solución de elaboración inorgánica; y
 - 10 (d) una zona de ajuste que comprende una torre de absorción de ácido nítrico en donde la solución de elaboración inorgánica se suplementa con iones nitrato; en donde la solución de elaboración inorgánica alimentada a la zona de ajuste comprende una primera porción que se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico y una segunda porción que no se alimenta a la torre de absorción de ácido nítrico, y en donde el volumen de la primera porción de la solución de elaboración inorgánica no excede del 20% (en volumen) del volumen total de la solución de elaboración inorgánica; y en donde la primera porción de la solución de elaboración inorgánica, después de ser suplementada con iones nitrato en la torre de absorción de ácido nítrico, se mezcla con la segunda porción de la solución de elaboración inorgánica.
2. Un sistema según la reivindicación 1, en donde la solución de elaboración inorgánica que sale de la zona de oximación comprende hidroxilamina e impurezas orgánicas.
- 20 3. Un sistema según la reivindicación 2, en donde las impurezas orgánicas comprenden cetonas, cetonoximas, ácidos carboxílicos y aminas.
4. Un sistema según la reivindicación 1, en donde la zona de purificación comprende además una torre de extracción.
5. Un sistema según la reivindicación 1, en donde la zona de purificación comprende además una torre de rectificación.
- 25 6. Un sistema según la reivindicación 5, en donde la rectificación se efectúa a una temperatura de 50 a 150° C en la torre de rectificación.
7. Un sistema según la reivindicación 1, en donde el agente tampón ácido es una sal fosfato.
8. Un sistema según la reivindicación 7, en donde la solución de elaboración inorgánica descargada de la zona de formación de hidroxilamina contiene más de 1,0 mol/kg de fosfato de hidroxilamina.
- 30 9. Un sistema según la reivindicación 8, en donde la zona de formación de hidroxilamina y la zona de oximación comprenden además un tanque de pre-mezcla entre las mismas.
10. Un sistema según la reivindicación 9, en donde, en el tanque de pre-mezcla, la solución de elaboración inorgánica que contiene una alta concentración de fosfato de hidroxilamina se pre-mezcla con una porción de la ciclohexanona, de manera que la concentración de fosfato de hidroxilamina en la solución de elaboración inorgánica se reduce a 80% o menos de su concentración inicial.
- 35

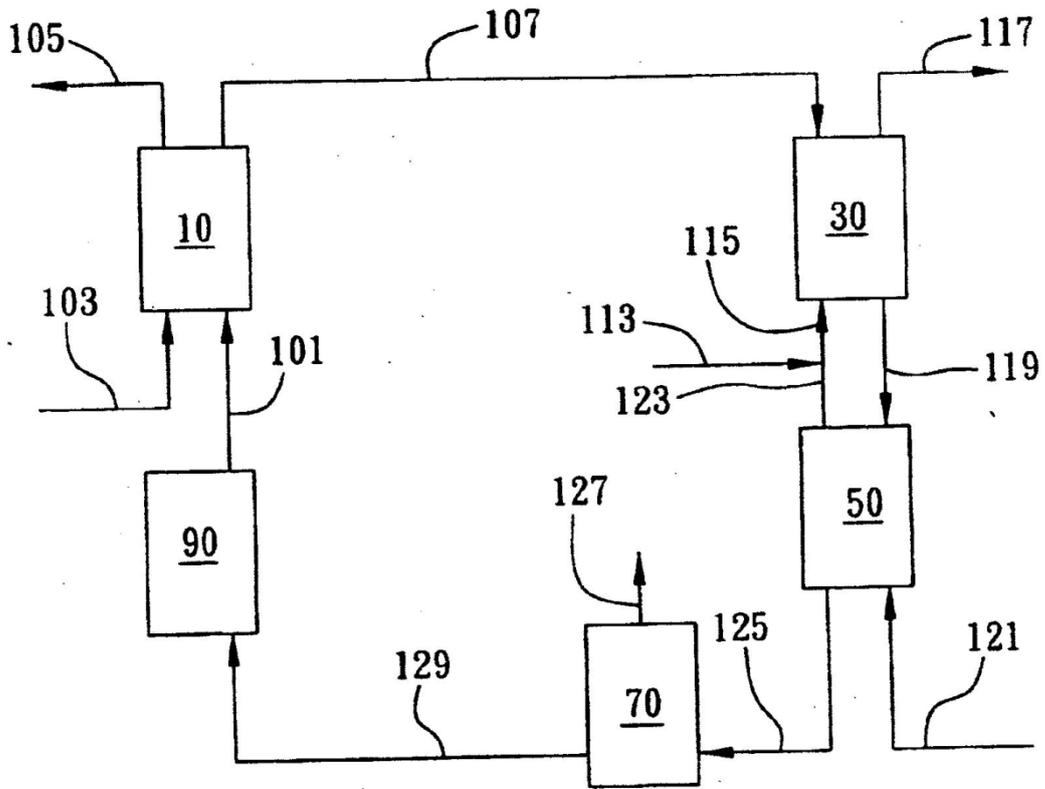


FIG. 1 (TECNICA ANTERIOR)

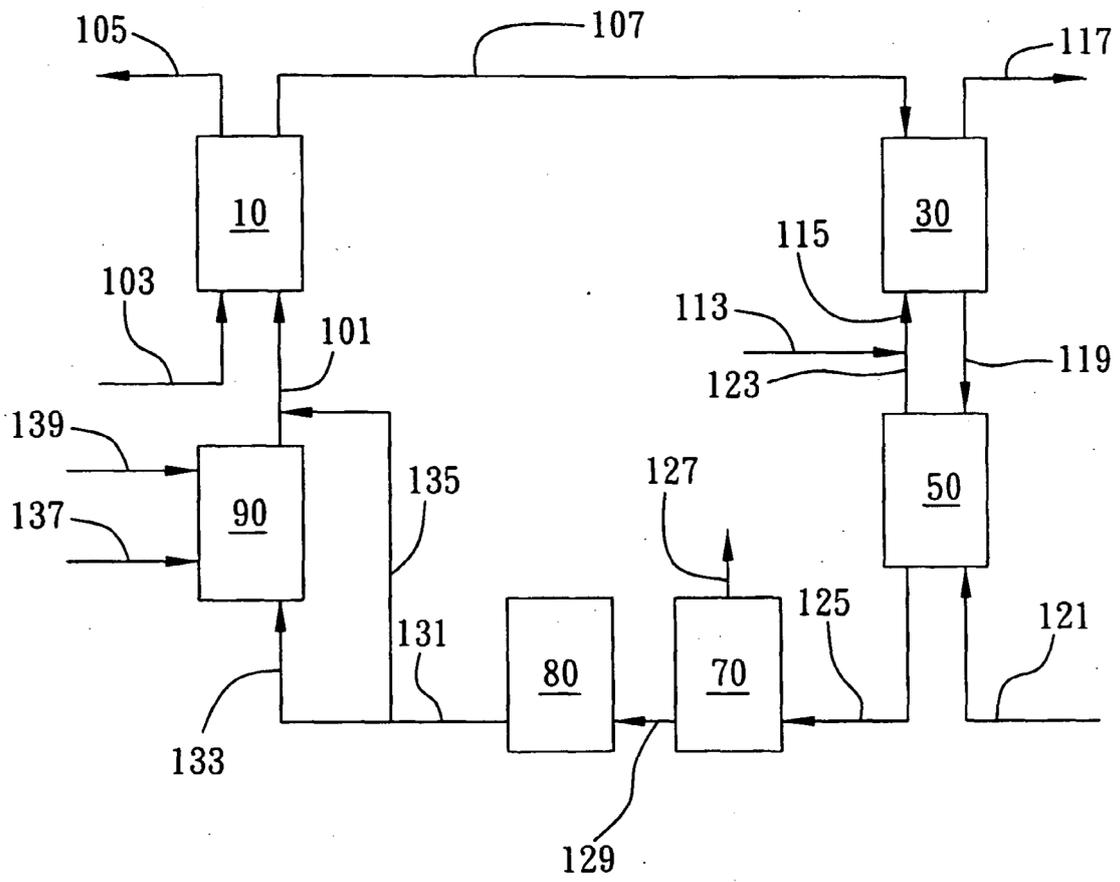


FIG. 2

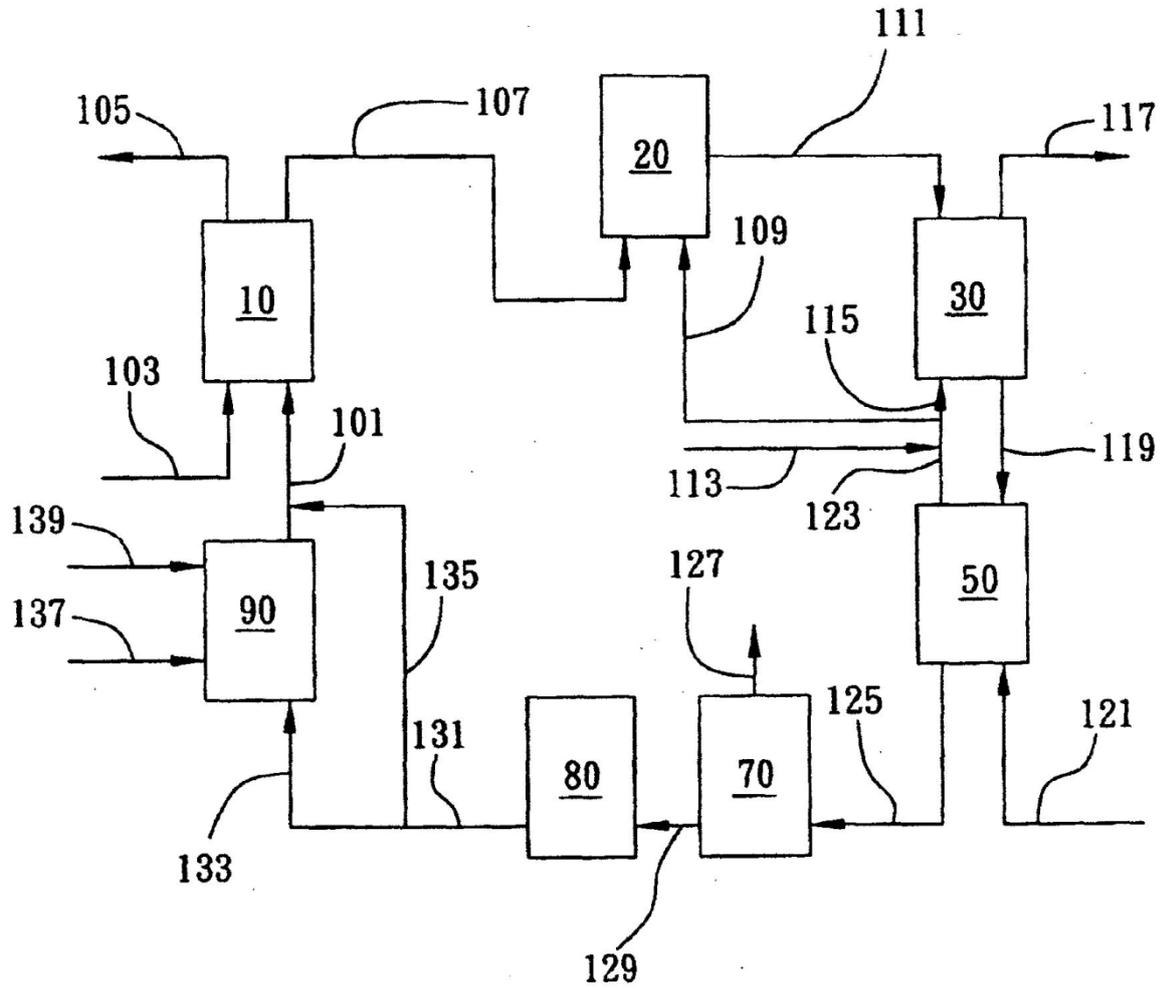


FIG. 3