

322009

PATENTE DE INVENCION

---

CAS M 59.

---



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA EL PERFECCIONAMIENTO  
EN LOS PROCESOS DE NEUTRALIZACION DE  
SOLUCIONES ACIDAS DE CAPROLACTAMA".

---

*Solicitante:* SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA  
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A., entidad italiana,  
residente en : Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

---

La presente invención se refiere a un  
perfeccionamiento introducido en los procedimientos  
de neutralización de soluciones ácidas de caprolac-  
tama.

5. En la mayor parte de los procedimientos

322009

- 2 -

322009



- de producción de caprolactama se obtienen soluciones de esta última en un ácido fuerte, en general ácido sulfúrico, en concentraciones que varían según el método de preparación. En todo caso, hay que neutralizar estas soluciones ácidas para poder recuperar el caprolactama. Generalmente, se emplea el amoníaco, que permite obtener como subproducto de la elaboración el sulfato amónico, en el caso de soluciones ácidas por ácido sulfúrico, que es un compuesto que posee un valor comercial notable.
- 5.
- 10.

Para obtener una buena cristalización del sulfato de amonio que se forma por la reacción de neutralización y para separar la caprolactama, debe encontrarse presente en general agua en el sistema.

- 15.
- 20.
- 25.
- En los procedimientos conocidos de neutralización y de separación de la caprolactama de la solución de sulfato amónico, era necesario evitar la precipitación de los cristales de sulfato amónico en presencia de aceite de caprolactama a causa del posible arrastre por parte del sulfato amónico de una parte de la lactama presente. Para evitar tal arrastre, había de efectuarse todo el procedimiento de neutralización en dos fases, es decir, la neutralización de la solución ácida y la separación del aceite de caprolactama en una primera fase y posteriormente la evaporación de la solución acuosa de sulfato amónico y la consiguiente precipitación de los cristales de esta sal en una segunda fase.

- 30.
- Esta técnica exigía las siguientes operaciones: neutralización de la solución ácida de ca-



prolactama con amoníaco en condiciones tales que se evitase la precipitación del sulfato amónico y a tal objeto se impedía la evaporación del agua separando el calor de reacción con medios refrigerantes.

5. En este punto se obtenían dos estratos líquidos, uno superior oleoso de caprolactama y un estrato inferior formado por la solución acuosa de sulfato amónico, que sin embargo, tenía disuelto aproximadamente un 1% de caprolactama. El estrato oleoso de caprolactama se separaba del estrato acuoso, evaporándose de este último el agua para permitir la cristalización del sulfato amónico. Para mantener en límites económicos el consumo de energía necesaria para tal evaporación de agua, se empleaban normalmente instalaciones de evaporación de efecto múltiple, que resultaban, sin embargo, muy costosas en el balance total del procedimiento. En aquellas, la temperatura de los diversos estadios subsiguientes se incrementaba a unos valores tales que al pH existente en la operación (4,5 aproximadamente), la caprolactama presente, como queda dicho, en una medida del 1% aproximadamente, era sometida a la hidrólisis y en general por esta razón era necesario extraer la caprolactama de la solución acuosa de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  con disolventes orgánicos, antes de enviarla a la evaporación.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Teniendo en cuenta lo que antecede, es objeto de la presente invención un perfeccionado procedimiento en el que se efectúa la neutralización de las soluciones ácidas de caprolactama, la



322009

5. separación del estrato oleoso de caprolactama de la solución acuosa de sulfato amónico y la consiguiente evaporación del agua en un único estadio y al mismo tiempo se efectúa la citada separación y/o la evaporación subsiguiente a la neutralización en un número reducido de etapas en número de dos solamente.

10. En el procedimiento, según la invención, la neutralización y la evaporación del agua se efectúa a baja temperatura, como máximo alrededor de 40 a 45°C, y el calor de la reacción de neutralización se aprovecha para evaporar el agua, lo que constituye uno de los objetos principales de la invención.

15. El método según la invención permite conseguir los siguientes resultados:

1) Recuperar el calor de reacción entre el ácido fuerte (en su mayor parte el ácido sulfúrico) y el amoníaco, para su utilización en la evaporación del agua.

20. 2) Efectuar el proceso de evaporación a baja temperatura en una sola etapa, en la forma preferida de realización, resultando así ventajoso realizarlo a continuación de la citada recuperación del calor de reacción.

25. 3) Efectuar en una sola etapa la neutralización de la solución ácida y la precipitación de los cristales de sulfato amónico sin que estos últimos arrastren cantidades notables de caprolactama.

30. 4) Evitar cualesquiera fenómenos de hidrólisis y por consiguiente evitar la necesidad de ex-

322009

- 5 -



traer la caprolactama de las soluciones acuosas de sulfato amónico antes de enviar este último a la evaporación.

- 5) En la forma preferida de realización en un solo aparato se efectúan las siguientes operaciones: la neutralización de la solución ácida de caprolactama, la disolución en agua del sulfato amónico, la evaporación del agua y la cristalización del  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ , y finalmente la separación de la caprolactama.
5. 10.

Es objeto también de la presente invención, eliminar las siguientes desventajas presentes en los procedimientos conocidos.

- a) La posibilidad de pérdida de caprolactama con la fase sólida (cristales de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$  de las soluciones concentradas de sulfato amónico separado del aceite de lactama.
- 15.

b) La posibilidad de pérdida de caprolactama con la fase vapor en la evaporación del agua.

20. La primera desventaja se evita mediante un lavado con agua en centrifugadora de los cristales de sulfato amónico obtenidos de la solución concentrada de sulfato amónico recuperada.

25. La segunda desventaja se anula manteniendo lo más baja posible (alrededor de  $40^\circ\text{C}$ , la temperatura de funcionamiento del reactor en que se efectúa la operación.

- c) Excesiva complejidad de la instalación de evaporación. Con el método de la invención, resulta extremadamente reducido el número de los aparatos
- 30.

322009

- 6 -



5. de la instalación. A título puramente indicativo, se ha calculado que la economía en el costo de una instalación que transforme la oxima de la cicloexanona o bien el ácido exahidrobenczoico en caprolactama, está comprendida entre el 10 y el 20%.

10. El procedimiento perfeccionado, según la invención, puede realizarse ventajosamente en una instalación que incluya por lo menos un neutralizador y un separador de varias unidades, y también en un solo conjunto unitario. La invención se comprenderá mejor a lo largo de la siguiente descripción de algunos ejemplos de realización, en los que se exponen procedimientos experimentales realizados en una instalación piloto, calculada para una capacidad de producción de 1 kg. por hora de caprolactama y de la cantidad correspondiente de sulfato amónico.

15. La instalación está constituida por los siguientes aparatos:

El cristalizador A 1 -

20. Se trata de un aparato cilíndrico vertical provisto de bomba de circulación P 1, sobre cuyo aspirador se inyecta la solución ácida de caprolactama y sobre cuyo impulsor se inyecta el  $\text{NH}_3$  líquido. La recirculación ha recibido unas dimensiones tales que garantice en el aparato la mezcla total de las tres fases que se crean durante la operación, es decir el aceite de lactama, el licor madre y el sulfato amónico sólido. El cristalizador se mantiene a una presión absoluta de 0,06 atmósfera, correspondiente a una temperatura de ebullición del licor

25.

30.



madre de 43°C.

Al aparato se conecta también una bomba de extracción P2 con la que se extrae continuamente del cristalizador la mezcla de las tres fases.

5. El primer separador S1.

La mezcla extraída pasa al primer separador en cuya parte superior hay un aliviadero para la mezcla de dos líquidos, constituida por todo el aceite de lactama y por una parte del licor madre.

10. Del fondo del aparato se retira una solución turbia constituida por la sal cristalizada y por la parte restante del licor madre.

15. La centrifugadora C2 realiza la separación del sulfato amónico del licor madre a fin de obtener una sal prácticamente seca.

El panel de centrifugación se lava con agua pura.

El segundo separador S3.

20. La mezcla procedente de la cabeza del primer separador (S1) pasa al segundo separador S3 (Fiorentina) en el que se separa el aceite de lactama del licor madre.

25. Los licores madres procedentes de la centrifugadora C2 y del segundo separador S3 se recogen en un depósito R1 y se devuelve continuamente al cristalizador A1.

30. En una instalación industrial es posible realizar el cristalizador de manera que en el mismo se verifique la separación del aceite de lactama sin tener por consiguiente que recurrir al primer sepa-



rador S1.

EJEMPLO 1 - (Figura 1).

5. Solución de partida procedente de un reactor y obtenida según el procedimiento de la solicitante después de efectuada la hidrólisis y la extracción del ácido exahidrobenczoico.

Composición de la solución: 12,75% de caprolactama; 2,55% de subproductos; 51,00% de ácido sulfúrico y 33,70% de agua.

10. Se alimentan por el aspirador de la bomba de recirculación P1 7,84 kg. por hora de solución que contiene 1 kg. de caprolactama, 0,2 kg. de subproductos, 4 kg. de ácido sulfúrico y 2,64 kg. de agua, y por el impulsor 1,35 kg. por hora de amoníaco líquido.

Manteniendo constantes estos valores iniciales, el pH medido sobre el recicló se mantenía comprendido entre 4,5 y 5.

20. El grupo del vacío se reguló de manera que se mantuviese en el cristalizador una presión absoluta de 0,06 atmósfera, a la que correspondían las temperaturas de 43°C en la fase líquida y de 36°C en la fase vapor.

25. Se recogieron del condensador CS2, aguas arriba del grupo del vacío, aproximadamente 3 kg. por hora de agua que contenían aproximadamente 0,004 kg. de caprolactama; del segundo separador S3 1,593 kg. por hora de aceite de lactama constituido por 0,993 kg. de caprolactama, 0,2 kg. de subproductos y 0,4 kg. de agua; de la centrifugadora C2, 5,35 kg.
- 30.



5. por hora de sulfato amónico, con 0.052 kg. por hora de agua y 0,0025 kg. por hora de caprolactama. El lavado del panel sobre la centrifugadora se efectuó con 0,8 kg. por hora aproximadamente de agua desmineralizada. Los licores madres recogidos en el recipiente R1 se recircularon y su caudal era de 20,36 kg. por hora aproximadamente.

10. La evaporación del agua en el cristizador se efectuó sin consumo de vapor procedente del cambiador K1.

#### EJEMPLO 2 -

Solución inicial procedente de un reactor, obtenida según el procedimiento clásico de la oxima.

15. Composición de la solución: 43,25% de caprolactama; 0,53% de subproductos y 56,22% de ácido sulfúrico.

20. Se alimentan por el aspirador de la bomba de recirculación P2, 312 kg. por hora de solución que contiene 1,00 kg. de caprolactama, 0,013 kg. de subproductos y 1,300 kg. de ácido sulfúrico, y por el impulsor 0,44 kg. por hora de amoníaco líquido.

25. En el aparato de cristalización, antes de efectuar la operación de modo continuo, se carga una adecuada mezcla de caprolactama en agua (2.102 kg. disueltos en 8.600 kg. de agua) que se hace recircular cuando se inicia la operación continua.

El pH, las temperaturas y las presiones fueron iguales a los del Ejemplo anterior.

30. Todo el agua condensada, en el condensador CS2 se recirculó al cristizador A 1.



5. Se recogieron del segundo separador S3, 1,422 kg. por hora de aceite de lactama conteniendo 0,9992 kg. de caprolactama, 0,012 kg. de subproductos, 0,4 kg. de agua y 0,01 kg. de sulfato amónico; de la centrifugadora C2, 1,73 kg. por hora de sulfato amónico con 0,0008 kg. por hora de caprolactama y 0,017 kg. por hora de agua. El lavado del panel sobre la centrifugadora se efectuó con 0,25 kg. por hora aproximadamente de agua desmineralizada.
10. En el depósito R1 se introduce 0,153 kg. por hora de agua para igualar el balance de agua en la instalación, a través de una entrada de adición E1.
15. Los licores madres recogidos en el depósito R1 fueron recirculados y su caudal fué de 7,7 kg. por hora.
- No se aprovecha el vapor procedente del cambiador K1. El calor de reacción se aprovecha para asegurar el equilibrio térmico del proceso.
- EJEMPLO 3 -
20. La solución inicial se obtiene, según el procedimiento clásico de la oxima.
25. En este caso, para introducir en el cristizador el agua necesaria para cristalizar el sulfato amónico de manera satisfactoria, se emplea una solución acuosa de sulfato amónico procedente de una fase derivada de la preparación de la caprolactama, es decir, de la preparación de la oxima.
30. En el impulsor y en el aspirador de la bomba se efectuó la inyección de la solución ácida y del amoníaco líquido con los mismos caudales del caso



precedente (ejemplo 2).

5. En el depósito R1 se introdujo además 7,03 kg. por hora de una solución de sulfato amónico procedente de la síntesis de la oxima y que contenía 4,36 kg. de agua y 2,67 kg. de sal. Tal adición se efectuó a través de la entrada E1.

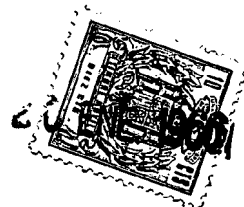
Las presiones, temperaturas y pH fueron idénticos a los de los casos precedentes.

10. Se recogieron del condensador CS2, 4,556 kg. por hora de agua conteniendo 0,006 kg. de caprolactama; del segundo separador S3, 1,422 kg. por hora de aceite conteniendo 0,992 kg de caprolactama, 0,012 kg. de subproductos, 0,400 kg. de agua y 0,01 kg. de sulfato amónico; de la centrifugadora C2, 15. 4,40 kg. por hora de sulfato amónico, con 0,002 kg. por hora de caprolactama y 0,040 kg. por hora de agua.

El lavado del panel sobre la centrifugadora se efectuó con 0,63 kg. por hora de agua desmineralizada.

20. Los licores madres recogidos en el depósito R1 se recircularon y su caudal era de 26,23 kg. por hora.

El consumo de vapor procedente del cambiador K1 fué de 3,64 kg. por hora, igual a 0,825 kg. de vapor por kg. de sal cristalizada, efectuando así 25. el equilibrio térmico completo de la instalación en las condiciones más favorables, teniendo en cuenta el hecho de que se procedió también a la separación del sulfato amónico introducido con la solución acuosa del depósito R1. 30.



- Se han efectuado análisis de control sobre la presencia de caprolactama en los cristales de sulfato amónico, obtenidos aprovechando la solución obtenida en el procedimiento ideado por la
5. solicitante, o bien empleando la solución del procedimiento clásico de la oxima, demostrándose que, lavando en la centrifugadora los cristales de sulfato amónico con pequeñas cantidades de agua desmineralizada, el contenido de caprolactama en los mismos
10. era inferior al 0,05%, correspondiente, en el caso del procedimiento ideado por la solicitante, según la patente española número 252.392, a una pérdida del 0,3%, y en el caso del procedimiento clásico de la oxima, a una pérdida inferior al 0,1%.
15. - N O T A -
- 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
20. de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia, con fecha 21 de Enero de 1965, bajo el Nº 1329/65, acogiéndose, por tanto,
25. a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:
30. "PROCEDIMIENTO PARA EL PERFECCIONAMIENTO EN LOS PROCESOS DE NEUTRALIZACION DE SOLUCIONES ACIDAS DE



CAPROLACTAMA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para el perfeccionamiento en los procesos de neutralización de soluciones ácidas de caprolactama, en ácido sulfúrico, resultantes de los procesos de síntesis de la caprolactama, efectuándose dicha neutralización mediante el uso de amoníaco con formación de sulfato amónico y recuperación del mismo en presencia de agua, caracterizado por el hecho de que se permite que la solución en fase de neutralización se caliente por efecto del calor de reacción hasta una temperatura insuficiente para producir la hidrólisis de la caprolactama, porque se aplica a la solución una depresión suficiente para producir una sustancial concentración de la misma, con consiguiente evaporación parcial del agua, permitiendo una cristalización de sulfato amónico en presencia de lactama en fase oleosa distinta de la fase acuosa.
- 5.
- 10.
- 15.

- 2ª.- Procedimiento perfeccionado, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 40 y 50°C en la fase líquida y entre 35 y 45°C en la fase vapor, y porque la depresión aplicada está comprendida entre 0,055 y 0,095 atmósferas.
- 20.

- 3ª.- Procedimiento perfeccionado, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la neutralización de la solución ácida, una evaporación del agua y una cristalización del sulfato amónico se efectúan simultáneamente en un espacio único de reacción.
- 25.
- 30.



5. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado además por la separación de la fase oleosa de caprolactama de la fase acuosa y por la sucesiva separación del sulfato amónico cristalizado de la citada fase acuosa.
10. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 3ª y 4ª, caracterizado porque la separación de la fase oleosa se efectúa por retirada de la misma del citado espacio de reacción.
15. 6ª.- Procedimiento perfeccionado, según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la evaporación del agua se efectúa aprovechando sólo el calor de la reacción de neutralización, sin requerir el suministro de calor accesorio.
20. 7ª.- Procedimiento perfeccionado, según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que la evaporación del agua se efectúa aprovechando el calor de reacción de neutralización y el calor suministrado desde el exterior.
25. 8ª.- Procedimiento perfeccionado, según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado por el hecho de que se añade al reactor de neutralización una solución acuosa de sulfato amónico procedente de una fase del proceso de síntesis de la caprolactama, y porque tal adición se aprovecha para obtener la cristalización del sulfato amónico que se forma como consecuencia de la neutralización, o bien del introducido con
- 30.



la citada solución añadida.

5. 9ª.- Aparato para la realización del procedimiento perfeccionado, según una o más de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque comprende en una o más unidades estructurales y operativas por lo menos, un cristizador y un separador, en cuyo cristizador el calor de reacción entre el ácido sulfúrico y el amoníaco se aprovecha para obtener una eliminación parcial del agua de la solución de caprolactama con consiguiente cristalización del sulfato amónico, efectuándose la separación del aceite de lactama en el citado separador.
10. 10ª.- Aparato, según la reivindicación 9ª, caracterizado porque comprende una tubería de conducción de la solución ácida de caprolactama, un cristizador, medios para alimentar amoníaco a la citada tubería y/o cristizador, medios de aislamiento para controlar la dispersión de calor de la citada tubería y del mencionado cristizador, controlando así la temperatura de la solución, medios para aplicar al cristizador una depresión, y efectuar así la concentración de la solución y una cristalización del sulfato amónico, un separador al que se conduce la masa procedente del cristizador y en el que se efectúa la formación de un estrato superior oleoso de caprolactama separado de los licores madres resultantes de la citada cristalización del sulfato amónico, medios para retirar de dicho separador el mencionado estrato oleoso, y
20. 25. 30. medios preferiblemente constituidos por una centri-



fugadora, para retirar el sulfato amónico cristalizado en el citado cristalizador de dichos licores madres.

5. 11ª.- Aparato, según la reivindicación 9ª, caracterizado porque comprende una tubería de conducción de la solución ácida de caprolactama, un cristalizador, medios para alimentar amoníaco a la citada tubería y/o al cristalizador, medios de aislamiento para controlar la dispersión de calor de la citada tubería y del cristalizador, controlando así la temperatura de la solución, medios para aplicar al cristalizador una depresión y efectuar así la concentración de la solución y una cristalización del sulfato amónico, y medios para condensar y recircular parte del agua evaporada en la citada concentración.
10. 12ª.- Aparato, según una o más de las reivindicaciones 9ª a 11ª, caracterizado porque comprende un recipiente único adecuado para funcionar como cristalizador y separador.
15. 13ª.- Aparato, según una o más de las reivindicaciones 10ª a 12ª, caracterizado porque comprende además medios para separar del estrato oleoso de caprolactama retirado por el separador los vestigios de licor madre arrastrados por aquél, consistiendo dichos medios preferiblemente en un decantador.
20. 14ª.- Procedimiento para el perfeccionamiento en los procesos de neutralización de so-
- 25.

322009 - 17 -



luciones acidas de caprolactama; tal y como queda  
substancialmente descrito en la presente Memoria  
y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas,  
escritas a máquina por una sola cara

Madrid,

20 ENE. 1966

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE  
INDUSTRIA APPLICAZIONI VISCOSA  
S.p.A.,

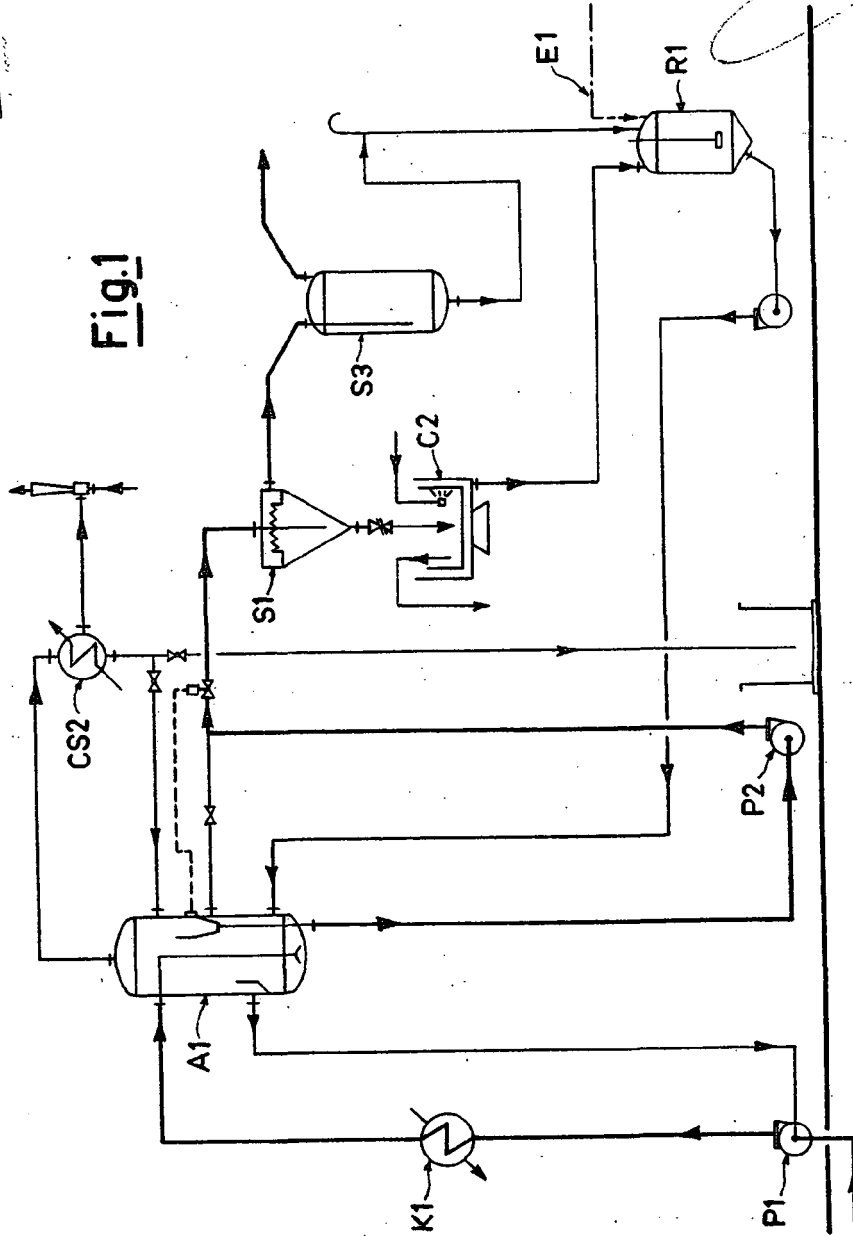
J. GOMEZ REBO Y MODEST  
p. Firmado F. Hernández Ruiz

322009



ESCALA VARIABLE

Fig.1



Madrid 20 FNE 1956  
 J. GOMEZ ALFARO Y MODER  
 Ingenieros de Industrias Químicas