

402470



Int. Cl.²: C07D, C05B

P.- 50.903

2492 S/HB

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad holandesa

establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA SEPARACION DE LACTAMAS DESDE UNA MEZCLA DE TRANSPOSICION DE OXIMAS QUE CONTIENE ACIDO SULFURICO CONCENTRADO O TRIOXIDO DE AZUFRE"

(Clase Internacional C07d)

=====

2.5.72.

402470



El presente invento se refiere a la preparación de lactamas a partir de un medio que contiene ácido sulfúrico concentrado o trióxido de azufre. Tal como es sabido comúnmente, las lactamas se pueden obtener por conversión intramolecular de oximas alicíclicas, la cual conversión, conocida por el nombre de transposición de Beckmann, se efectúa preferiblemente en la industria por medio de oleum o trióxido de azufre.

La conversión de oxima de ciclohexanona anhídrica en epsilon-caprolactama - que es la lactama que se produce en más cantidad en el momento actual y que es un monómero para el nylon 6 - se efectúa usualmente con oleum que contiene aproximadamente 6% en peso de SO_3 libre, a una temperatura de aproximadamente 125°C .

Se ha propuesto también preparar lactamas sometiendo a compuestos con un núcleo cicloalcohílico que contiene un átomo de carbono terciario a un procedimiento de nitrosación en ácido sulfúrico concentrado.

Sin embargo, en ambos procedimientos la lactama resultante - una base nitrogenada orgánica muy débil - estará contenida eventualmente en la mezcla de reacción en la forma ácida conjugada como bisul-

25
2.5.72.

402470



fato de lactama.

Para hacer posible que la lactama sea separada de la mezcla de reacción ácida, se acostumbra disminuir la acidez de esta mezcla a un pH de aproximadamente 4,5 con agua amoniacal, que hace que la lactama se transforme de la forma ácida conjugada a la forma de base libre y que flote sobre la solución resultante de sulfato de amonio en forma de una solución concentrada de lactama en agua, después de lo cual se efectúa una separación de la lactama a partir de la solución de sulfato de amonio.

Este procedimiento ampliamente utilizado tiene la desventaja de que la totalidad del ácido sulfúrico y del trióxido de azufre que se utilizan en la conversión se transforma en sulfato de amonio. De este modo se obtienen aproximadamente 1,8 toneladas de sulfato de amonio por tonelada de epsilon-caprolactama formada, por ejemplo, después de la conversión de oxima de ciclohexanona con oleum que contiene 6% en peso de SO_3 libre. Dado que el mercado ya está inundado con sulfato de amonio, y debido a que este compuesto, por consiguiente, sólo puede alcanzar un precio muy bajo en el mercado de los fertilizantes nitrogenados, parcialmente también teniendo en cuenta el elevado costo de transporte, se debe estimar como indeseable, e

25
2.5.92.

402470



5 incluso inaceptable a largo plazo, por razones econó-
micas, la producción de sulfato de amonio como subpro-
ducto. Esta es la razón por la que ya se ha propuesto
(véase, por ejemplo, la memoria de la patente de los
Estados Unidos 2.737.511) omitir la neutralización de
ácido sulfúrico o de oleum para formar sulfato de amo-
nio después de la conversión de oxima en lactama, y ex-
traer la lactama desde la mezcla de reacción ácida, que
previamente ha sido diluida con agua, con un disolvente
10 orgánico inmiscible con agua, por ejemplo cloroformo.
También se ha propuesto llevar a cabo la extracción de
lactama con un disolvente orgánico, a saber SO_2 líquido.
La solución de ácido sulfúrico liberada de lactama po-
dría luego ser concentrada y utilizada de nuevo para
15 la conversión de oxima en lactama.

La desventaja más grave de recircular
este ácido sulfúrico para dicha conversión consiste
no sólo en que el ácido diluido que queda después de
la extracción ha de ser concentrado, sino que también
20 los subproductos que se hayan formado en la conver-
sión se acumularán en el ácido sulfúrico recirculado,
de modo que este ácido, al final, se volverá inapro-
piado para la conversión en una lactama que satisfaga
las exigencias cualitativas.

25
2.5.72.

Otra propuesta - que pretende, por un

402470



lado mantener el ácido sulfúrico libre utilizado en la conversión de oxima en lactama en tal forma y, por otro lado, romper o debilitar la unión entre el ácido sulfúrico y la lactama, lo cual haría posible la
5 extracción de lactama - consiste en añadir sulfato de amonio a la mezcla de reacción en cantidades tales que realmente se formará hidrógeno - sulfato de amonio en esta mezcla de reacción (véase solicitud de patente holandesa 6.402.370 que ha sido puesta a dis-
10 posición del público para inspección, o la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.336.298).

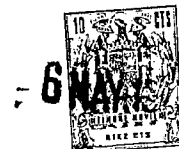
Después de la extracción de la lactama, con, por ejemplo, benceno, se deja una solución concentrada de hidrogenosulfato de amonio, siendo utilizadas las propiedades ácidas de esta solución, por
15 ejemplo, para descomponer fosfato mineral.

Se puede presentar contra dicho procedimiento la objeción de que las propiedades ácidas de una solución de bisulfato de amonio son demasiado
20 débiles para dar como resultado la descomposición del fosfato mineral; alternativamente, la descomposición deberá ser llevada a cabo en combinación con un ácido más fuerte, por ejemplo ácido fosfórico y/o ácido nítrico.

25
2.5.72.

El procedimiento de acuerdo con el in-

402470



utilizado ácido nítrico para la descomposición del fosfato mineral - un fertilizante de nitrofosfato.

5 Si se desea convertir fosfato mineral en hidrogenosulfato de metal alcalino o hidrogenosulfato de amonio, el grado de acidez de la solución de ácido sulfúrico que queda después de la extracción de lactama debe ser tal que, por un lado, sea posible la descomposición del fosfato mineral sin la adición de una cantidad suplementaria de ácido
10 y, por otro lado, la extracción de la lactama desde la mezcla parcialmente neutralizada de descomposición con ácido sulfúrico sea una operación económica.

15 Ambas exigencias se satisfacen de acuerdo con el invento si en la mezcla que contiene lactama, que ha de ser sometida a extracción, la proporción molar de sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino, por un lado, a la suma de sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino y ácido sulfúrico libre, por
20 otro lado, se controla entre un valor mínimo de 1/8:1 y un valor máximo de 1/5:1, por adición de soluciones de hidróxidos, carbonatos o sulfatos de amonio o de metales alcalinos.

25 Sin embargo, si el fosfato mineral ha de ser convertido en un fertilizante de nitrofosfato,
2.5.72.



402470

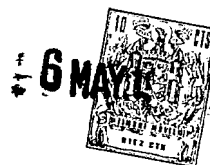
la mezcla que contiene lactama que ha de ser sometida a extracción puede contener considerablemente mayor cantidad de sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino, y la proporción molar entre sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino, por un lado, y la suma de sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino y ácido sulfúrico libre, por otro lado, será controlada a un valor mayor de 1/5:1, preferiblemente a aproximadamente 0,5:1, lo cual significa que la mezcla que ha de ser sometida a extracción contendrá cantidades aproximadamente equimoleculares de sulfato de amonio o de metal alcalino y ácido sulfúrico libre.

En calidad de agente de extracción de lactamas desde la mezcla de reacción obtenida después de la transposición de acuerdo con Beckmann, se han propuesto disolventes orgánicos inmiscibles con agua, tales como benceno, ciclohexano, heptano, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos nitrados, éteres, dioxano y nitrilos. Casi todos estos disolventes se emplean en el caso de soluciones de ácido sulfúrico y lactama neutralizadas o casi neutralizadas.

En calidad de disolvente no orgánico se puede utilizar también dióxido de azufre líquido.

25
2.5.72.

402470



Debido al elevado rendimiento de extracción y al bajo punto de ebullición, se concede preferencia en el presente procedimiento al cloroformo en calidad de agente de extracción, mientras que también se puede emplear de modo ventajoso 1,1,2,2-tetracloroetano en vista de su elevado rendimiento de extracción.

Con el fin de impedir una posible hidrólisis, por ejemplo de epsilon-lactama para formar ácido epsilon-aminocaproico lo más que sea posible en la extracción de la mezcla de transposición ácida que contiene lactama, la temperatura será mantenida relativamente baja durante los procesos de extracción y neutralización, es decir, no se dejará subir la temperatura por encima de 40°C y la extracción se llevará a cabo preferiblemente a una temperatura por debajo de 30°C. La hidrólisis se puede evitar también haciendo que ya esté presente agente de extracción en el proceso de extracción.

Un modo de realizar el procedimiento de acuerdo con el invento comprende la extracción de lactama por medio de un disolvente orgánico en presencia de una solución que contiene sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino y ácido sulfúrico libre, combinado con la descomposición de fosfato mineral con la solución de ácido sulfúrico que ha quedado después de extracción.

2.5.72.

402470



de la lactama. Esta solución de ácido sulfúrico puede ser utilizada directamente para la descomposición de fosfato mineral, pero lleva aparejada la desventaja de que simultáneamente con la descomposición tiene
5 lugar precipitación de yeso, en donde existe una posibilidad de que partículas de fosfato mineral queden encerradas por el yeso y de este modo pasen a perderse.

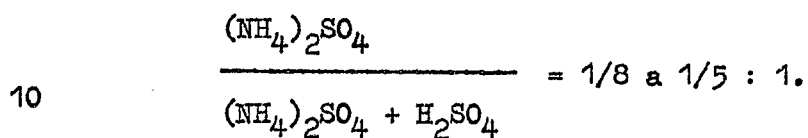
Un rendimiento de descomposición más favorable se logra si la solución de ácido sulfúrico
10 es utilizada indirectamente para la descomposición haciendo primero que precipite el yeso, con la ayuda de la solución de ácido sulfúrico, desde una masa de descomposición ya obtenida, con formación de ácido fosfórico libre, y disolviendo subsiguientemente fosfato mineral de nuevo por medio de la solución que contiene
15 ácido fosfórico libre.

Un modo continuo de realizar el procedimiento de preparar hidrogenofosfato de amonio de acuerdo con el invento, en el cual fosfato mineral
20 es descompuesto indirectamente con ayuda de la solución que queda después de la extracción de lactama y que contiene ácido sulfúrico libre, está mostrado esquemáticamente en la figura 1. De acuerdo con la figura 1, un recipiente mezclador A es alimentado con
25 una mezcla de transposición de ácido sulfúrico y lac-
2.5.72.

402470



5 tama a través de la conducción 1 y con una solución
de amoníaco a través de la conducción 1a, en propor-
ciones tales que se obtiene una solución de lactama
en un medio de sulfato de amonio y ácido sulfúrico,
en el que la proporción molar de



15 La mezcla fluye a través de la conduc-
ción 2 dentro de un dispositivo de extracción B que
es alimentado a través de la conducción 5 con un agente
te de extracción orgánico para la lactama, el cual
agente no es miscible, o es escasamente miscible, con
agua. Un agente de extracción cargado con lactama
20 fluye a través de la conducción 6 dentro de la unidad
de separación C, en donde se separan entre sí el agente
de extracción y la lactama. El agente de extracción
evaporado es recirculado, después de haberse condensa-
do, al dispositivo de extracción a través de la conduc-
ción 7, mientras que la lactama recuperada abandona el
25 sistema a través de la conducción 8.

2.5.72.



402470

Una solución que está libre de lacta-
ma y consiste en ácido sulfúrico y sulfato de amonio,
la cual solución todavía contiene restos de agente
de extracción, es conducida a través de la conduc-
5 ción 3 desde el dispositivo de extracción B a una co-
lumna de separación D, en la cual dichos restos de
disolvente orgánico son separados de la solución acuo-
sa y, después de haber sido condensados, son suminis-
trados de nuevo al sistema de extracción a través de
10 la conducción 4, siendo descargado vapor de agua a
través de la conducción 23.

La conducción 10 se utiliza para ali-
mentar un reactor de descomposición F con fosfato
mineral, el cual es hecho descomponerse por medio de
15 soluciones que contienen ácido fosfórico libre y que
han sido alimentadas a través de las conducciones 13
y 17. El líquido de descomposición resultante es in-
troducido a través de la conducción 11 dentro de un
recipiente de precipitación de yeso E, en el cual re-
20 cipiente se introduce también la solución que contie-
ne sulfato de amonio y ácido sulfúrico libre y que ha
sido descargada de la columna de separación D a tra-
vés de la conducción 9.

Una suspensión de yeso en una solu-
ción de ácido fosfórico sale de este recipiente de
25
2.5.72.

402470



5 precipitación de yeso a través de la conducción 12, siendo recirculada parte de esta solución al reactor de descomposición F a través de la conducción 13, siguiendo el resto a través de la conducción 14 al dispositivo de separación G_1 de un dispositivo de separación de sólido-líquido, por ejemplo un dispositivo de filtración o un dispositivo de decantación, para ser liberado de yeso.

10 Una solución de ácido fosfórico libre de yeso es descargada a través de la conducción 16; parte de la solución es recirculada a través de la conducción 17 al reactor de descomposición F, siendo separada otra parte a través de la conducción 18 y siendo conducida al recipiente de neutralización H

15 con el fin de ser enviada a un dispositivo de evaporación no dibujado a través de la conducción 20, después de haber sido neutralizada con NH_3 suministrado por la conducción 24.

20 Las partículas de yeso separadas en el dispositivo de separación G_1 son enviadas a través de la conducción 15 a la sección de lavado G_2 del aparato de eliminación de yeso, para ser lavadas allí con aguas de lavado suministradas por la conducción

25 21. Cristales de yeso son descargados del sistema a través de la conducción 22, siendo conducidas las

2.5.72.



402470

aguas de lavado y las aguas madres que proceden de los cristales de yeso al recipiente de descomposición F a través de la conducción 19.

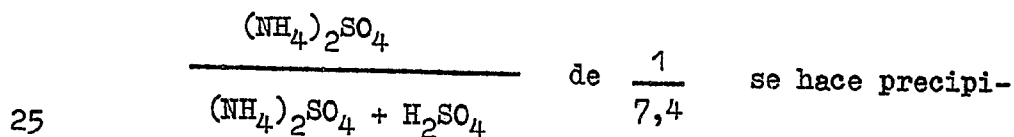
Ejemplo I

5 El siguiente ejemplo numérico del procedimiento de acuerdo con el invento proporciona una ilustración acerca de las composiciones de las diferentes corrientes del procedimiento. Las cantidades másicas se expresan en moles.

10 Una mezcla de lactama y ácido sulfúrico que tiene una composición de 100 moles de epsilon-caprolactama por 150 moles de ácido sulfúrico es sometida al tratamiento de separación.

15 A esta mezcla de transposición se añade agua amoniacal que contiene 40,5 moles de NH_3 y 3.300 moles de H_2O , después de lo cual con la ayuda de 1580 moles de cloroformo se extrae lactama desde la mezcla de transposición.

20 Por medio de la solución libre de lactama, que contiene sulfato de amonio y ácido sulfúrico libre y que tiene una proporción molar de



2.5.72.

402470



tar yeso a partir de una masa de descomposición, que ha sido obtenida a partir de una cantidad de fosfato mineral que contiene 150 moles de CaO y 40,5 moles de P_2O_5 .

5

Eventualmente, se descarga del sistema una suspensión de yeso que consiste en 150 moles de yeso y un total de 780 moles de agua, estando el agua combinada parcialmente en forma de hidrato y estando el resto en estado no combinado. Además, se recupera una solución que contiene dihidrogenofosfato de amonio y ácido fosfórico, y que consiste en

10

40,5 moles de H_3PO_4 ,
40,5 moles de $NH_4H_2PO_4$ y
590 moles de H_2O ,

15

la cual solución, después de neutralización con 40,5 moles de NH_3 , rinde una solución que contiene dihidrogenofosfato de amonio y que consiste en 81 moles de $NH_4H_2PO_4$ y 590 moles de H_2O .

20

Las composiciones de las diversas corrientes del procedimiento se dan en la Tabla I; la numeración de estas corrientes del procedimiento se corresponde con los signos de referencia empleados en el diagrama de la figura 1 para las conducciones a través de las cuales se transportan las corrientes del procedimiento.

25

2.5.72.

2.5.72.

Tabla I

Composición de las corrientes del procedimiento en moles												
No	CaO	P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	NH ₃	capro-lactama	CHCl ₃	H ₂ O
1			150							100		3300
1a			129,75		20,25			40,5		100		3300
2			129,75		20,25					100	1580	3300
3										100	1580	
5										100		
8			129,75		20,25					100		202
9	150	40,5										
10												
11				623			581	800				13544
12				773	150		840,5	840,5				13746
13				623			677,5	677,5				11076
14				150			163	163				2670
15				150			46,5	46,5				975
16							116,5	116,5				1695
17							76	76				1105
18							40,5	40,5				590
19							46,5	46,5				1335
20							81	81				1140
21				150								590
22									40,5			780
23												3098
24									40,5			

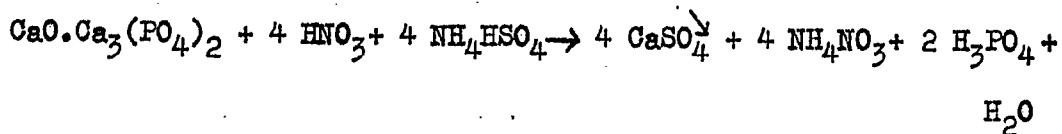
402470



402470



En la preparación, de acuerdo con el invento, de nitrofosfato que tiene una proporción ponderal de N a P₂O₅ de 1:1 se recircula una solución que contiene ácido fosfórico libre y nitrato de amonio, mientras que se añaden al líquido recirculado fosfato mineral, ácido nítrico y una solución de hidrogenosulfato de amonio liberada de lactama por extracción, en cantidades tales que, después de la adición de hidrogenosulfato de amonio y de la precipitación de iones calcio con simultánea formación de yeso, se obtiene una solución que contendrá aproximadamente 2 moles de nitrato de amonio por mol de ácido fosfórico de acuerdo con la ecuación de reacción



suponiéndose que el fosfato mineral puede ser representado por la fórmula CaO . Ca₃(PO₄)₂.

Parte de la solución es retirada de modo continuo de la corriente de recirculación para ser tratada ulteriormente.

Si se supone que el líquido recirculado consiste en x moles de H₃PO₄ y en 2x moles de NH₄NO₃

25
2.5.72.

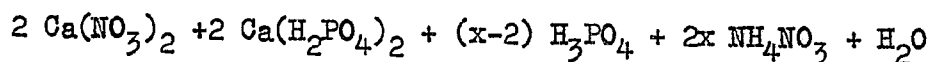
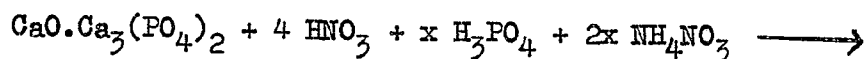
402470



antes de la adición de fosfato mineral y ácido nítrico, las reacciones que tienen lugar pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones:

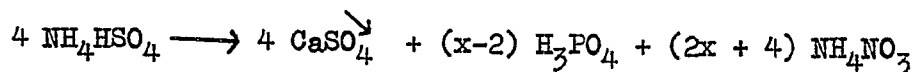
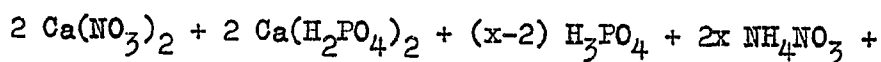
Descomposición de fosfato mineral:

5



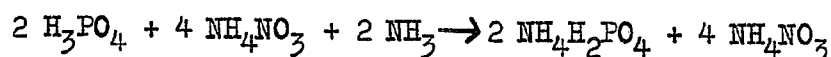
Formación de yeso con liberación de ácido fosfórico:

10



Retirada de $2\text{H}_3\text{PO}_4 + 4 \text{NH}_4\text{NO}_3$ de la corriente de recirculación para ulterior tratamiento:

15



es decir un fertilizante de nitrofosfato con una proporción ponderal de N-P₂O₅ de 1:1. El mezclado con 3 moles de KCl producirá un fertilizante NPK con una proporción ponderal de N:P₂O₅:K₂O = 1:1:1.

20

Un modo de realizar el procedimiento de acuerdo con el invento, en el cual se descompone fosfato mineral con ácido nítrico y con la solución de hidrogenosulfato de amonio que queda después de la extracción de lactama, se muestra esquemáticamente en la figura 2.

25

De acuerdo con la figura 2, un recipiente mezclador A es

2.5.72.

402470



5 alimentado con una mezcla de conversión de ácido sulfúrico y lactama a través de la conducción 1 y con una solución de amoníaco a través de la conducción 1a en una proporción tal que se forma una solución de lactama en hidrogenosulfato de amonio.

10 La mezcla fluye, a través de la conducción 2, dentro del aparato de extracción B, en el cual se alimenta a través de la conducción 5 un agente de extracción para lactama orgánico, inmiscible con agua o escasamente miscible con agua. Un agente de extracción cargado con lactama fluye, a través de la conducción 6, dentro de la unidad de separación C, en donde se separan la lactama y el agente de extracción. El agente de extracción evaporado es condensado y luego recirculado al aparato de extracción B a través de la conducción 7, mientras que la lactama recuperada, si se desea en forma de una solución, abandona el sistema a través de la conducción 8.

15 Una solución de hidrogenosulfato de amonio que ha sido liberada de lactama y que todavía contiene vestigios de agente de extracción es hecha pasar, a través de la conducción 3, desde el aparato de extracción B a la columna de separación D, en donde dichos vestigios de disolvente orgánico son separados de la solución acuosa y, después de condensación, son alimentados al circui-

20
25
2.5.72.

402470



to de extracción a través de la conducción 4.

5 A través de las conducciones 10 y 10a, se suministran fosfato mineral y ácido nítrico al reactor de descomposición F, mientras que la descomposición es completada con soluciones que contienen ácido fosfórico libre que son alimentadas a través de las conducciones 13 y 17. El líquido de descomposición resultante es hecho pasar, a través de la conducción 11, dentro de un recipiente de precipitación de yeso E, que también es alimentado con la solución de hidrogenosulfato de amonio que es descargada de la columna de separación D a través de la conducción 9.

10 Una suspensión de yeso en una solución de ácido fosfórico sale de dicho recipiente de precipitación de yeso a través de la conducción 12; parte de esta corriente es recirculada al reactor de descomposición F a través de la conducción 13, siendo la parte restante liberada de lactama en la sección de separación G₁ de una instalación de separación sólido-líquido, por ejemplo una instalación de filtración o una instalación de decantación.

20 Una solución de ácido fosfórico liberada de yeso es descargada a través de las conducciones 16; parte de ella es recirculada al reactor de descomposición F a través de la conducción 17, otra parte es

25
2.5.72.

402470



5 retirada a través de la conducción 18 y es hecha pasar al recipiente de neutralización H, desde donde, después de haber sido neutralizada con NH_3 que es suministrado a través de la conducción 24, es hecha pasar a un evaporador (no mostrado) para ser transformada ulteriormente en un fertilizante.

10 Las partes de yeso separadas en la sección de separación G_1 son lavadas en la sección de lavado G_2 de la instalación de separación de yeso con aguas de lavado que son alimentadas a través de la conducción 21. Los cristales de yeso son descargados del sistema a través de la conducción 22; las aguas de lavado, juntamente con las aguas madres de los cristales de yeso, son hechas pasar al recipiente de descomposición F a
15 través de la conducción 19.

20 El modo de realización aquí descrito puede ser modificado en muchos de sus puntos dentro de la idea del invento, que consiste en extraer la mezcla de lactama y utilizar la solución de hidrogenosulfato de amonio que ha sido liberada de lactama para la descomposición de fosfato mineral.

25 Así, también sería posible reemplazar la alimentación de agua amoniaca al recipiente mezclador A por una alimentación de una cantidad de sulfato de amonio tal que el mezclado con la mezcla de lactama y
2.5.72.

402470



ácido sulfúrico dé como resultado la formación de una
solución acuosa de lactama e hidrogenosulfato de amonio.
Sin embargo, se concede la preferencia a disminuir
parcialmente la acidez con agua amoniacal, dado
5 que las soluciones a extraer estarán entonces mucho más
concentradas y se habrá de evaporar posteriormente me-
nos cantidad de agua en la preparación de nitrofosfa-
to.

Además, no es esencial que, antes de la
10 extracción de lactama, la solución consista, además de
en agua y lactama, exactamente en hidrogenosulfato de
amonio, es decir en 1 mol de sulfato de amonio por 1
mol de ácido sulfúrico libre. Todavía es posible una
extracción adecuada si por ejemplo una cuarta parte,
15 en lugar de la mitad, del ácido sulfúrico originalmen-
te contenido en la mezcla de lactama y ácido sulfúrico
es eliminada por disminución de la acidez, es decir
con una proporción molar de sulfato de amonio a ácido
sulfúrico de 1:3, mientras que una neutralización adi-
20 cional, en una extensión tal que la solución todavía
contenga sulfato de amonio junto con hidrogenosulfato
de amonio, tampoco interferirá con la extracción. Sin
embargo, la disminución de la acidez de la mezcla de
lactama y ácido sulfúrico en una mayor o menor exten-
25 sión afecta a la composición del fertilizante mixto
2.5.72.

402470

6



NP o NPK final que se ha de producir. Con el fin de preparar un fertilizante NP o NPK con la proporción ponderal de N-P₂O₅ de aproximadamente 1:1, que es muy favorable para fines de fertilización, es necesario que la proporción molar de (NH₄)₂SO₄ a ácido sulfúrico libre en la solución de lactama que ha de ser sometida a extracción sea llevada a un valor que oscile entre 0,9:1 y 1,1:1.

Ejemplo II

El siguiente ejemplo numérico del procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de un fertilizante de nitrofosfato con una proporción de N₂ a P₂O₅ de 1:1 proporciona una ilustración acerca de la composición de las diversas corrientes del procedimiento. Las cantidades de las sustancias se expresan en moles.

La mezcla a separar es una mezcla de lactama y ácido sulfúrico con una composición de 100 moles de epsilon-caprolactama por 150 moles de ácido sulfúrico.

Se añade a esta mezcla agua amoniacal que contiene 150 moles de NH₃ y 958 moles de H₂O, después de lo cual se extrae lactama desde la mezcla de conversión con 288 moles de cloroformo.

25
2.5.72.

La solución de hidrogenosulfato de amo-

402470



5 nio que ha sido liberada de lactama se utilizó para precipitar yeso desde una masa de descomposición, la cual se había obtenido a partir de una cantidad de fosfato mineral que contenía 150 moles de CaO y 40,5 moles de P_2O_5 .

10 Eventualmente, se descargó del sistema una suspensión de yeso que consistía en 150 moles de yeso y en total 780 moles de agua, parte en forma de agua de hidratación y el resto en forma de agua libre. Además, se recupera una solución que contiene nitrato de amonio y ácido fosfórico y que consiste en

81 moles de H_3PO_4 ,

150 moles de NH_4NO_3 , y

1572 moles de H_2O ,

15 la cual, después de haber sido neutralizada con 81 moles de NH_3 , concentrada por evaporación, mezclada con 121 moles de KCl, y granulada, rinde un fertilizante NPK del tipo 17:17:17.

20 La Tabla II muestra las composiciones de las diversas corrientes del procedimiento; la numeración de las corrientes del procedimiento corresponde a los números de referencia utilizados para las conducciones en el diagrama de la figura 2.

2.5.72.

402470



Tabla II

Nº	Composición de las corrientes del procedimiento, en moles													
	CaO	P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	NH ₄ HSO ₄	H ₃ PO ₄	NH ₄ PO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	HNO ₃	NH ₄ NO ₃	NH ₃	capro- lactama	CHCl ₃	H ₂ O
1														
1a			150									100		958
2				150							150			958
3													288	
5												100	288	
6												100		
8														
9					150									958
10	150	40,5												
10a									150					
12				253						557				415
13				103		295				226				6306
14				150		116				331				2556
15				150		179				54				3750
16						29				277				850
17						150				127				2900
18						69				150				1325
19						81				54				1572
20						29				150				1020
21								81						1572
22				150										950
24											81			780

2.5.72.

402470



6 MAY. 1972

5 El procedimiento de acuerdo con el invento no sólo tiene la ventaja de que el ácido necesario para la conversión según Beckmann es utilizado de una manera económica en la descomposición de fosfato mineral, sino también la ventaja de un modo simple de producir fertilizantes mixtos de nitrofosfatos, en particular aquellos en que la proporción ponderal de $N:P_2O_5$ es de aproximadamente 1:1, o fosfato monoamónico o fosfato de monometal alcalino.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 7 de Mayo de 1971, bajo los Nos. 7106342 y 7106344, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

McE

19
2.5.72.

1.- Procedimiento continuo para la separa-

402470



ción de lactamas desde una mezcla de transposición de oximas que contiene ácido sulfúrico concentrado o trióxido de azufre, por medio de un disolvente orgánico para lactamas no miscible, o sólo escasamente miscible, con agua, en el cual procedimiento, antes de la extracción de la mezcla de transposición, se debilita la unión entre la lactama y el ácido sulfúrico o trióxido de azufre por medio de adición de una sustancia que reduce la acidez de la mezcla de transposición y, después de la extracción, el líquido liberado de lactama, pero que todavía contiene ácido sulfúrico, es utilizado para la preparación de fertilizantes de fosfato, estando caracterizado este procedimiento porque se añade a la mezcla de transposición una solución que contiene hidróxido de amonio o de metal alcalino, sulfato de amonio o de metal alcalino o carbonato de amonio o de metal alcalino en una cantidad tal que la proporción molar entre el sulfato formado y la suma de las cantidades de sulfato y ácido sulfúrico libre asciende a al menos 1/8:1, y en que la solución que consiste en ácido sulfúrico, sulfato de amonio o sulfato de metal alcalino y agua, y que queda después de la extracción de lactama, es utilizada para la descomposición de fosfato mineral, con formación de yeso y de una solución que contiene ácido fosfórico libre, la cual solución, después de eliminación de yeso y

5

10

15

20

25

McE

2.5.72.

402470



después de neutralización con amoníaco o un líquido alcalino, es descargada en forma de una solución que contiene dihidrogenofosfato, y desde la cual se recupera dihidrogenofosfato de amonio o dihidrogenofosfato de metal alcalino en forma sólida después de concentración por evaporación.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre el sulfato formado y la suma de las cantidades de ácido sulfúrico y de sulfato en la mezcla que ha de ser sometida a extracción se encuentra entre 1/8:1 y 1/5:1.

3.- Procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la extracción tiene lugar a una temperatura por debajo de 40°C, preferiblemente por debajo de 30°C.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, antes de la extracción, la acidez del medio sulfúrico es disminuida en una extensión tal que la proporción molar de sulfato de amonio a sulfato de amonio más ácido sulfúrico en la solución es ajustada a un valor de al menos 1/5:1, después de lo cual se elimina lactama desde esta solución por extracción y la solución que ha sido liberada de lactama es utilizada como un agente para precipitar yeso desde un líquido de descomposición obtenido descomponiendo fosfa-

25
2.5.72.

ME

402470



to mineral con ácido nítrico, siendo tratado dicho líquido, después de haberse eliminado desde el mismo el calcio disuelto en forma de yeso, para formar un fertilizante de nitrofosfato por ulteriores operaciones de neutralización, evaporación y granulación.

5

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la acidez es disminuida de tal modo que la proporción molar de sulfato de amonio a ácido sulfúrico es ajustada a un valor que oscila entre 0,9:1 y 1,1:1.

10

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 4 y 5, caracterizado porque la solución que ha sido liberada de lactama por extracción es utilizada para preparar nitrofosfatos con una proporción ponderal de N-P₂O₅ de aproximadamente 1:1, de manera tal que la descomposición de fosfato mineral con ácido nítrico producirá una solución que contiene 1 mol de monofosfato de calcio por mol de nitrato de calcio, después de lo cual el calcio es precipitado añadiendo la solución que ha sido liberada de lactama y, después de eliminación del calcio precipitado en la forma de yeso, se obtiene una solución que contiene 2 moles de nitrato de amonio por mol de ácido fosfórico, y esta solución, después de haber sido neutralizada adicionalmente y después de que, si se desea, se la haya añadido una sal de potasio, es trans-

20

25

2.5.72.

402470



formada ulteriormente en un fertilizante de nitrofosfato deseado.

5 7.- Procedimiento continuo para la separación de lactamas desde una mezcla de transposición de oximas que contiene ácido sulfúrico concentrado o trióxido de azufre.

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

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

- 6 MAY 1972

Madrid,

P. A.


Alberto de Elzoburu
Por Poder.

MLG

G.D.S.
2.5.72.

402470

6 MA

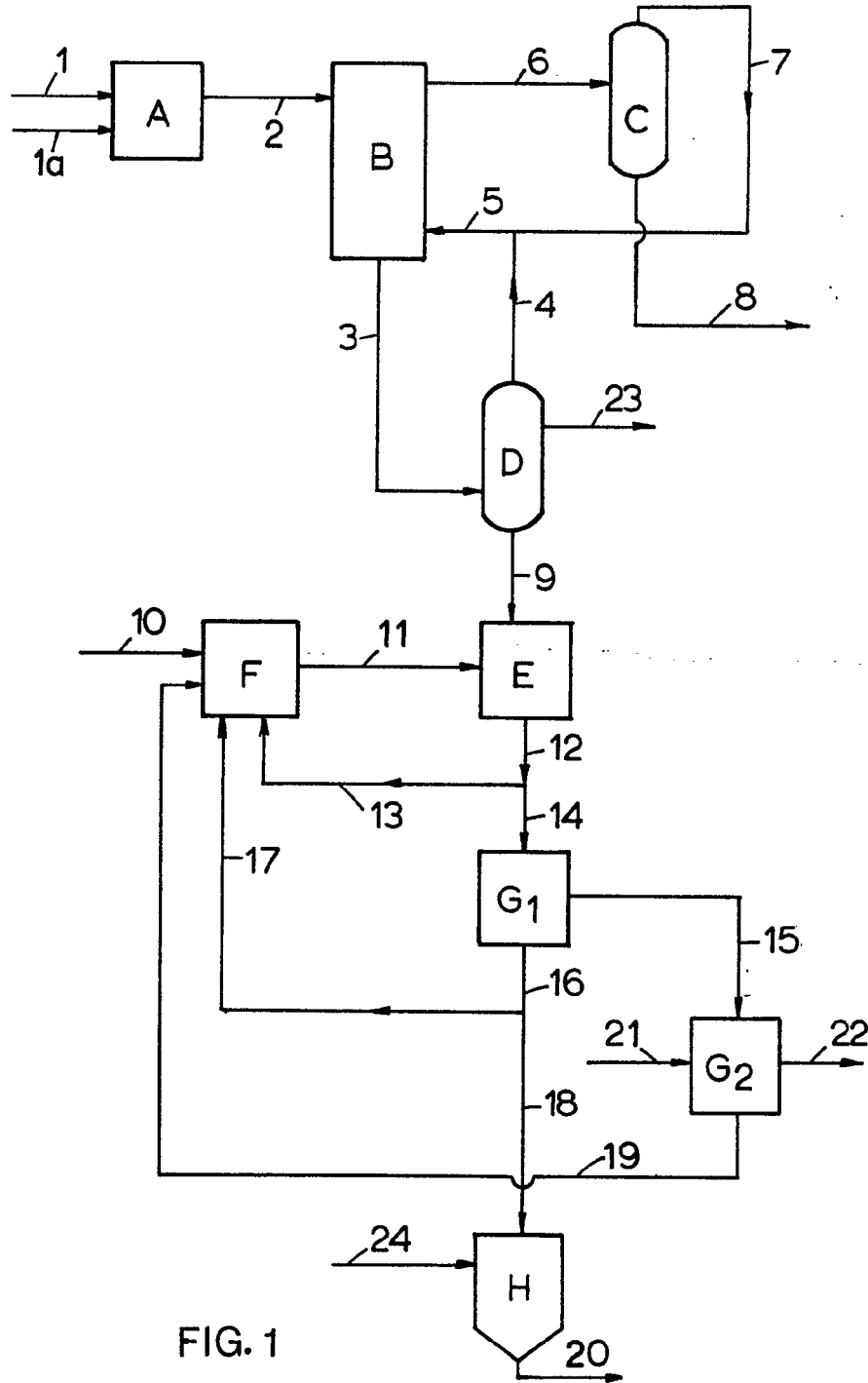


FIG. 1

Alberfo de Elizaburu
Por Pedern

402470

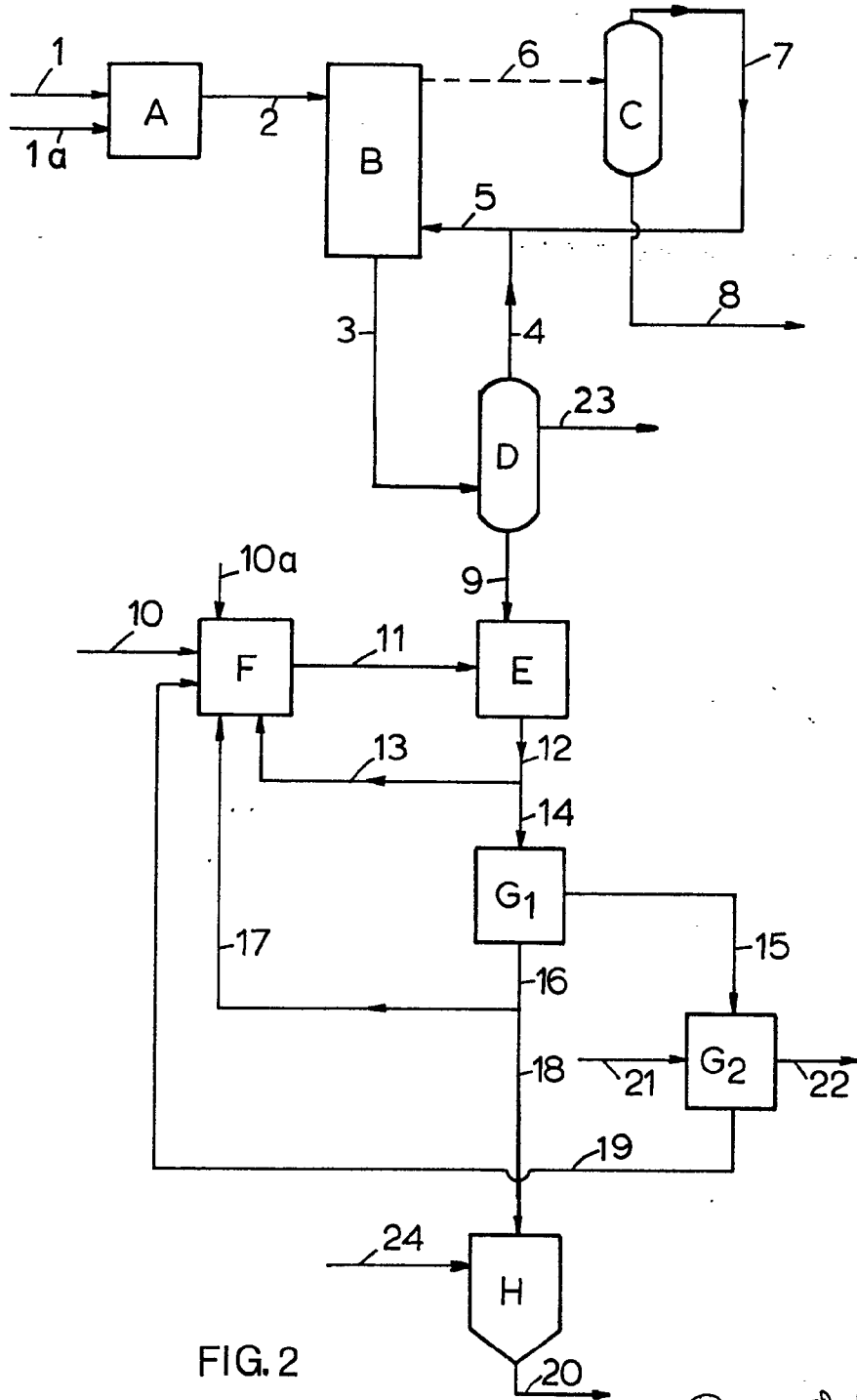


FIG. 2

Alberto de Ebro
S.A. de C.V.