

402473

18



P.- 50.917

2402 S/HB

MEMORIA DESCRIPTIVA

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

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 AÑOS

A nombre de STAMICARBON

N.º V.º
Int. Cl. C 07 D

entidad holandesa

establecida en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR LACTAMAS DE UN MEDIO QUE
CONTIENE ACIDO SULFURICO CONCENTRADO"

(Clase Internacional C07d)

13.5.72

- 1 -



402473

La invención se refiere a la preparación de lactamas, en particular ϵ -caprolactama, a partir de las cetoximas correspondientes, combinada con la recuperación de estas lactamas del medio de reacción.

5 Es sabido que pueden obtenerse lactamas a partir de oximas alicíclicas mediante transposición intramolecular- conocida con el nombre de transposición de Beckmann- cuya transposición tiene lugar en un medio fuertemente ácido y es catalizada por éste.

10 Además de ácido sulfúrico como medio fuertemente ácido adecuado, se hace mención también de otros medios ácidos, tales como ácido fosfórico, o mezclas de ácido acético y anhídrido acético o una masa fundida de bisulfato amónico pero, en la práctica, para la transposición de la oxima de la ciclohexanona a ϵ -caprolactama - que es en la actualidad la lactama más producida a escala industrial - se utiliza generalmente oleum de 6% en peso, en una proporción de 1 mol de oxima anhidra por 1,5 moles de ácido sulfúrico.

20 Las cantidades muy pequeñas de humedad presentes en la oxima que ha de ser sometida a la transposición, se eliminan mediante el SO_3 libre de oleum. La transposición en este medio tiene lugar a aproximadamente 125°C.

25 De este modo puede obtenerse ϵ -caprolacta-



402473

ma partiendo de la oxima de la ciclohexanona de manera
continua, rápida, y con muy alto rendimiento.

En la actualidad hay una desventaja unida a
este procedimiento, a saber, la producción conjunta de
5 sulfato amónico.

No obstante, con objeto de poder separar la
lactama del medio de reacción de ácido sulfúrico, es ha
bitual neutralizar el medio de reacción con agua amonia
cal hasta un valor del pH de aproximadamente 4,5, como
10 resultado de lo cual llega a flotar una capa que consta
principalmente de lactama, sobre la solución de sulfato
amónico formada que contiene aproximadamente 40% en pe-
so de sulfato amónico y sólo poca cantidad de lactama,
de manera que la separación de las capas pueden llevarse
15 a cabo de forma sencilla. La lactama puede recuperarse
de cada una de las capas por extracción.

En un procedimiento de este tipo el ácido sul-
fúrico u oleum utilizado para la transposición, se con-
vierte completamente en sulfato amónico, dando como re-
20 sultado aproximadamente 1,7-1,9 toneladas de sulfato
amónico que es obtenido como subproducto, por cada to-
nelada de ϵ -caprolactama producida.

Aunque este sulfato amónico se utiliza como
fertilizante en regiones tropicales y en países subtro-
25 picales, las perspectivas respecto a las ventas produc-

402473



tivas están lejos de ser alentadoras, como resultado de la caída de los precios de venta, en particular a consecuencia del elevado costo del transporte hasta estas regiones tropicales o subtropicales.

5 Considerando las posibles dificultades en la venta de sulfato amónico, reconocidas desde hace largo tiempo, se han buscado métodos para evitar la producción conjunta de sulfato amónico en la recuperación de lactama a partir de una mezcla de lactamas y ácido sulfúrico.

10 Según uno de los métodos la mezcla de lactama y ácido sulfúrico no se neutraliza sino que se diluye con agua, después de lo cual se extrae la lactama con un agente de extracción inmiscible con agua. La solución acuosa resultante de ácido sulfúrico, que está exenta de
15 lactama, podría utilizarse de nuevo en tal caso, después de concentración, en la transposición de oxima a lactama.

 Como agente de extracción se recomienda el cloroformo; con objeto de poder llevar a cabo la extrac
20 ción con cloroformo, la mezcla de lactama y ácido sulfúrico debe diluirse en primer lugar hasta alcanzar un contenido en ácido sulfúrico de 10 - 20% en peso, preferiblemente de 12- 16% en peso, referido al agua presente (véase la Memoria Descriptiva de la Patente de
25 EE.UU. 2.737.511).



402473

Utilizando tal procedimiento, es verdad que se evita la producción conjunta de sulfato amónico indeseable, pero en su lugar ocurre la producción de ácido sulfúrico residual, fuertemente diluido, cuya concentración hasta un contenido tal como el necesario para la transposición de Beckmann, lleva consigo también mucho costo.

Además, es imposible, cuando se utiliza simplemente la concentración por evaporación, convertir de nuevo, por ejemplo, un ácido sulfúrico residual de 15% en peso, en oleum de 6% en peso, utilizado para la transposición de oxima a lactama. La concentración por evaporación proporcionará ácido sulfúrico de no más de 98% en peso, a partir del cual puede obtenerse oleum de 6% en peso mediante absorción de trióxido de azufre, pero de este modo se produce mucho más oleum del necesario para la transposición, de forma que actualmente se produce conjuntamente oleum de 6% en peso en lugar de la producción conjunta de sulfato amónico.

Si no se desea la producción conjunta, el ácido residual ha de descomponerse en SO_2 , O_2 y H_2O , y este SO_2 ha de consumirse en una instalación de ácido sulfúrico. La descomposición de ácidos residuales es posible pulverizando el ácido en una llama. Por tanto se dará preferencia al ácido que haya de pulverizarse que no

402473



sea excesivamente diluido, ya que toda el agua ha de evaporarse en la llama.

Teniendo en cuenta el hecho de que la mezcla usual de transposición contiene 1,5 moles de ácido sulfúrico por mol de ϵ -caprolactama y que es necesario diluir este ácido sulfúrico hasta obtener ácido de aproximadamente 15% con objeto de hacer posible su extracción, lo que significa que han de añadirse 46 moles de H_2O a cada mol de caprolactama, sencillamente la descomposición del ácido sulfúrico diluido en SO_2 gaseoso, O_2 y H_2O precisa la evaporación de 30 moles de agua por mol de H_2SO_4 .

El fin del procedimiento según la invención es la reducción de la cantidad de agua a evaporar en la descomposición del ácido residual que queda después de la extracción de la lactama. Neutralizando parcialmente la mezcla de lactama y ácido sulfúrico que se ha de extraer, con agua amoniacal, es posible extraer la lactama a partir de una solución mucho más diluida que debido al hecho de que la solución contiene una cantidad menor de ácido sulfúrico libre, de modo que, después de la extracción, quedan soluciones de ácido sulfúrico que están exentos de lactama y que se descomponen fácilmente en SO_2 con menos gasto.

En el procedimiento según la invención la mez

402473



cla de lactama y ácido sulfúrico que ha de ser extraída, antes de su contacto con el agente de extracción, se neutraliza primeramente y se diluye con cantidades de amoníaco y agua tales que la relación molar.

5

$$n = \frac{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4} \quad \text{en la solución a extraer,}$$

alcance un valor del orden de 0,30: 1 a 0,65:1, y que, además, el contenido en agua de la solución a extraer no ascenderá a más de 10 moles de agua por cada mol de trióxido de azufre primitivamente presente en forma de trióxido de azufre libre y de trióxido de azufre combinado como ácido sulfúrico.

Si la lactama se extrae en este momento quedarán soluciones fuertemente concentradas que contienen sulfato amónico y ácido sulfúrico libre, la concentración de sulfato amónico y ácido sulfúrico es aproximadamente 50% en peso, mientras que, por aplicación de modos de realización especiales, esta concentración puede ser incluso elevada a 50 - 60% en peso. Estas pueden descomponerse en SO_2 , O_2 , N_2 y H_2O por combustión, por ejemplo, en una llama de gas natural, con menos gasto de lo que sería el caso si la extracción de la lactama hubiera tenido lugar con ayuda de soluciones de ácido sulfúrico sin neutralizar.

402473



Durante la combustión de las soluciones concentradas, verdaderamente, se pierde amoníaco en forma de nitrógeno, pero esta pérdida es ampliamente compensada puesto que las soluciones están ya concentradas y porque el amoníaco satisface parcialmente los requisitos de combustible.

Para extraer la lactama han de tenerse en cuenta las soluciones que se sabe se emplean para este fin, tales como benceno y tolueno para soluciones de menor acidez, mientras que, para soluciones que todavía son fuertemente ácidas, se prefieren cloroformo y otros hidrocarburos clorados, tales como el 1,2-dicloroetano o el 1,1,2,2-tetracloroetano.

En las figuras 1 y 2 se muestran esquemáticamente modos de realización del procedimiento según la invención. El diagrama de la figura 1 se refiere a un sistema de extracción de una etapa y el de la figura 2 se refiere a un sistema de extracción de dos etapas con una zona de neutralización posterior, con amoníaco gaseoso entre las dos etapas de extracción.

El procedimiento según la figura 2 puede emplearse con ventaja si se desea diluir la mezcla original de lactama y ácido sulfúrico con muy poca agua, por ejemplo con menos de 5 moles de agua por mol de ácido sulfúrico primitivamente presente, de manera que, even-

402473



tualmente, el ácido sulfúrico se recupera en forma de solución fuertemente concentrada que contiene sulfato amónico y ácido sulfúrico. Si la neutralización debe efectuarse ahora en una etapa, se formarían en estas condiciones fases sólidas o dos fases líquidas, que podrían hacer más difícil la extracción. Esta desventaja puede evitarse neutralizando en menor grado al principio, extrayendo la lactama de esta solución con agente de extracción que se ha cargado ya con la lactama y que procede de una etapa previa de extracción, donde, con agente de extracción de nueva aportación, se extrae el resto de la lactama de la solución neutralizada ahora hasta aproximadamente el nivel de una composición de bisulfato.

De acuerdo con la figura 1 se suministra a un recipiente de mezcla A, con la mezcla de lactama y ácido sulfúrico a través de la tubería 1, agua de dilución a través de la tubería 2 y NH_3 gaseoso a través de la tubería 3.

La solución parcialmente neutralizada se introduce en una columna de extracción B a través de la tubería 4 y se extrae en contracorriente con agente de extracción suministrado a través de la tubería 5. El agente de extracción que está cargado con la lactama circula a través de la tubería 6 hasta un dispositivo

402473



de separación C, donde se separan la lactama y el agente de extracción mediante evaporación y/o mediante lavado con agua. El agente de extracción se envía de nuevo a la columna de extracción B a través de la tubería 5, descargándose la lactama recuperada a través de la tubería 7.

De la parte superior de la columna B se descarga una solución de sulfato amónico y ácido sulfúrico, cuya solución está exenta de lactama.

10 El diagrama de la figura 2 se diferencia del de la figura 1 en que, ahora, la unidad de extracción 8 ha sido reemplazada por las unidades B y BB y en que ha sido dispuesto entre estas unidades de extracción un recipiente de extracción-neutralización AA.

15 En el primer recipiente de mezcla A tiene lugar la neutralización en menor grado, por ejemplo desde la mitad a las dos terceras partes del grado deseado, con ayuda de NH_3 introducido a través de la tubería 3A; el grado de neutralización deseado se alcanza en el recipiente AA, por medio de NH_3 introducido a través de la tubería 3b.

20 En la unidad de extracción B tiene lugar una extracción incompleta debido, en realidad, a que la solución a extraer tiene todavía una acidez demasiado alta, completándose la extracción en la columna BB que

402473



comunica con la columna de extracción B por medio de la tubería 4a, el recipiente de neutralización AA y la tubería 4b para la solución a extraer y por medio de la tubería 5a para el agente de extracción.

5 Aunque la realización mostrada en la figura 2 produce una solución fuertemente concentrada de bisulfato amónico exenta de lactama con un contenido de más del 60% en peso, frente a aproximadamente 50% en peso obtenido con la realización según la fig. 1, tiene la
10 desventaja de que la solución de lactama en el agente de extracción obtenida adicionalmente tiene una concentración baja, a saber, del orden de 3 partes en peso de lactama por 100 partes en peso de agente de extracción, mientras que la realización según la figura 1 proporcio
15 na una solución de lactama de aproximadamente 25% en peso de concentración.

 Sin embargo, puede obtenerse una concentración de lactama en el agente de extracción considerablemente mayor, en combinación con una solución de bisulfato fuertemente concentrada desprovista de lactama, aplicando el modo de realización según la figura 3.

 El diagrama de la figura 3 se diferencia de los de las figuras 1 y 2 en que en el recipiente de mezcla A, parte de la lactama se extrae ya de la solución
25 - cuya acidez se ha hecho disminuir hasta el punto en que

402473

18 M



5 resulta bisulfato amónico - y porque el agente de extracción se hace pasar al recipiente de mezcla A a través de la tubería 5a. A través de la tubería 4, el recipiente de mezcla A está unido a un separador S, en el que se efectúa una separación entre el agente de extracción cargado de lactama y la solución de bisulfato amónico en la que ha quedado lactama.

10 Esta solución de bisulfato amónico se envía a la columna de extracción B a través de la tubería 4a, y se extrae en un sistema en contracorriente con el agente de extracción que se suministre por la tubería 5. Este agente de extracción cargado de lactama pasa al recipiente de mezcla A a través de la tubería 5a. El agente de extracción cargado de lactama que procede del separador S se hace pasar a través de la tubería 6, para ser suministrado a la unidad de extracción C, donde se efectúa la separación de la lactama del agente de extracción, en la misma forma que en los modos de realización de las figuras 1 y 2. El agente de extracción se devuelve a la columna B a través de la tubería 5, y la lactama recuperada se descarga a través de la tubería 7.

15

20

25 La realización según la figura 3 tiene la ventaja adicional de que la disminución de la acidez en el recipiente de mezcla A, puede efectuarse a una temperatura algo mayor.



402473

En la disminución de acidez de la mezcla de lactama y ácido sulfúrico, la temperatura no debe subir mucho, debido al peligro de pérdida de lactama por hidrólisis. Por otra parte, es de necesidad imperiosa que se mantenga una temperatura a la que no tenga lugar cristalización. En la práctica esto significa que será deseable mantener la temperatura en el recipiente de mezcla A a aproximadamente 25°C, lo que, en especial en climas cálidos, no puede hacerse o apenas puede hacerse mediante agua de refrigeración, de manera que ha de generarse frío lo que es muy costoso y debe evitarse tanto como sea posible.

En la realización según la figura 3, con mucho, la mayor parte de la lactama es transferida inmediatamente al agente de extracción durante la disminución de acidez, de modo que esta lactama está algo protegida de la hidrólisis. Gracias a esto, puede mantenerse la temperatura en el recipiente de mezcla A en un nivel superior, por ejemplo, a aproximadamente 35°C, en cuyo nivel el calor liberado puede eliminarse en general por medio de agua de refrigeración normal.

Los ejemplos de realización siguientes sirven para ilustrar la invención; el primer ejemplo se refiere al modo de realización según la figura 2 y el segundo a la realización según la figura 3.

402473



EJEMPLO I

El recipiente de mezcla A, es alimentado a través de la tubería 1, con una mezcla que se obtiene después de la transposición según Beckmann y que consta de 100 moles de lactama y 150 moles de ácido sulfúrico, a través de la tubería 2 con 516 moles de H₂O y a través de la tubería 3a con 75 moles de NH₃. A través de la tubería 4 circula una solución con 31% en peso de lactama, cuya solución tiene un grado de neutralización de 0,25 y un contenido en agua de 3,44 moles de H₂O por mol de ácido sulfúrico primitivamente presentes.

Esta solución se extrae con 3050 moles de cloroformo suministrados por la tubería 5a, siendo transferidos 90 moles más de lactama al cloroformo y conduciéndose a través de la tubería 6 a la zona de separación C, una solución de 100 moles de lactama en 3050 moles de cloroformo, es decir una solución de 3% en peso.

Se descarga 100 moles de lactama a través de la tubería 7, conduciéndose 3050 moles de cloroformo a través de la tubería 5 a la unidad de extracción BR. La solución descargada de la unidad de extracción B a través de la tubería 4a consta de :

10 moles de lactama
37,5 moles de (NH₄)₂SO₄



402473

112,5 moles de H_2SO_4

516 moles de H_2O ,

se neutraliza adicionalmente por medio de 75 moles de NH_3 en el recipiente de neutralización AA y después se conduce a través de la tubería 4b a la unidad de extrac-
5 ción BB, donde se extrae con ayuda de cloroformo a través de la tubería 5.

A través de la tubería 8 se descarga una solución exenta de lactama que consta de :

10 75 moles de $(NH_4)_2SO_4$

75 moles de H_2SO_4

516 moles de H_2O

es decir, una solución de 65% en peso de bisulfato amónico.

15 EJEMPLO II

A través de la tubería 1, el recipiente de mezcla A, es alimentado con, una mezcla compuesta de 100 moles de lactama y 150 moles de ácido sulfúrico, ob-
tenida de una transposición de Beckmann; se alimentan
20 además, a través de la tubería 2, 640 moles de H_2O y a través de la tubería 3, 150 moles de NH_3 . Se suministran también al recipiente de mezcla a través de la tubería 5a, 536 moles de cloroformo en los que se han disuelto ya 19 moles de lactama. Desde este recipiente de mez-
25 cla se saca una mezcla heterogénea a través de la tubería

402473

18



4 y se hace pasar al separador S, en el que se forman dos capas. La capa superior, compuesta de 19 moles de lactama, 150 moles de NH_4HSO_4 y 640 moles de agua se hace pasar a través de la tubería 4a para alimentar a

5 la columna de extracción B, donde se extrae con una contracorriente de cloroformo (536 moles) suministrada a través de la tubería 5. La capa inferior, compuesta de una solución de 100 moles de lactama en 536 moles de cloroformo, es decir, una solución al 14,6% en peso, se en

10 vía a la zona de separación C por la tubería 6. A través de la tubería 7 se descargan 100 moles de lactama y a través de la tubería 5 se recirculan otros 536 moles de cloroformo. Desde la parte superior de la columna B se descarga a través de la tubería 8, una solución exenta

15 de lactama y compuesta de
75 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,
75 moles de H_2SO_4 , y
640 moles de H_2O = es decir una solución de bisulfato amónico de 60% en peso.

20 Debido a su concentración, las soluciones de 50 a 65% en peso obtenidas mediante el procedimiento según la invención, son sumamente adecuadas para su descomposición en N_2 , SO_2 y H_2O mediante combustión en una

25 llama de gas natural, utilizándose la mezcla gaseosa que resulta como carga de alimentación en una instalación

402473



de ácido sulfúrico para la preparación de oleum.

También es posible recuperar SO_3 y NH_3 de la solución concentrada de bisulfato amónico en lugar de SO_2 , evaporando la solución hasta obtener una masa fundida y, seguidamente, convirtiéndole en primer lugar de manera conocida y con ayuda de un óxido metálico adecuado, por ejemplo ZnO , en agua amoniacal y sulfato metálico a una temperatura de nivel medio, y descomponiendo después este sulfato metálico de nuevo en óxido metálico y trióxido de azufre a temperatura elevada. De esta forma se recupera directamente trióxido de azufre que puede emplearse, a su vez, en la transposición de Beckmann. La recuperación de trióxido de azufre es particularmente interesante si la transposición de Beckmann de la oxima tiene lugar en dióxido de azufre líquido como disolvente, utilizando el trióxido de azufre como agente ácido de reacción, separando por evaporación el dióxido de azufre después de la transposición y convirtiéndose con agua la mezcla de lactama y trióxido de azufre que queda en una mezcla de lactama y ácido sulfúrico, extrayéndose la lactama de la última mezcla después de neutralizar con amoníaco.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 7 de Mayo de 1971, bajo el Número 7106343, se acoge a los beneficios del artículo 51 del

402473



vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

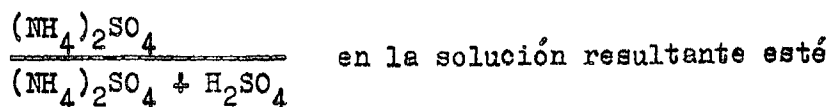
10

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.

15

1.- Procedimiento para separar lactamas de un medio que contiene ácido sulfúrico concentrado y que puede contener todavía trióxido de azufre libre, por extracción con un disolvente orgánico de lactamas inmisible con agua, caracterizándose este procedimiento porque el medio de lactama/ácido sulfúrico se neutraliza y diluye mediante amoníaco o hidróxido amónico y agua de modo que la relación molar

20



25

13.5.72

- 18 -

mfe



comprendida entre los límites 0,30: 1 y 0,65 : 1, porque la solución no contiene más de 10 moles de agua por mol. de trióxido de azufre primitivamente presente en forma de trióxido de azufre libre y de trióxido de azufre combinado como ácido sulfúrico, y porque la lactama se separa de la solución por extracción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la neutralización se efectúa en dos etapas de tal forma que primero se añaden el agua de dilución y parte del amoníaco, porque subsiguientemente la lactama se extrae de modo incompleto de la solución en una cantidad inicial y porque después la neutralización hasta la relación molar final deseada $\frac{(NH_4)_2SO_4}{(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4}$, la cantidad de lactama que queda se extrae de la solución y el agente de extracción cargado con lactama se emplea para la extracción de la cantidad inicial de lactama.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la neutralización del medio de ácido sulfúrico concentrado que contiene lactama se efectúa en presencia de la cantidad de agente de extracción necesaria para la extracción de la lactama, y porque la mezcla resultante se separa subsiguientemente en una capa de agente de extracción que contiene lactama y una

mfe

402473



capa acuosa que posteriormente se libera de lactama por extracción.

5 4.- Procedimiento para separar lactamas según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución que está exenta de lactama se trata además mediante descomposición térmica, con recuperación de SO_2 o SO_3 y NH_3 .

10 5.- "PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR LACTAMAS DE UN MEDIO QUE CONTIENE ACIDO SULFURICO CONCENTRADO".

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.

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

Madrid, 18 MAYO 1972

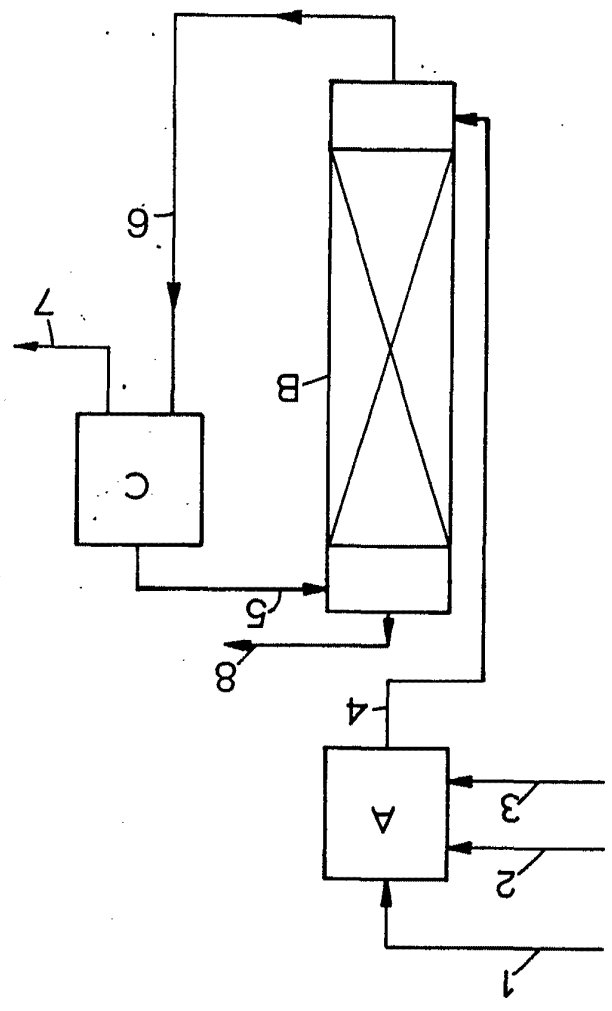
P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

mlé

Alberto de Elizaburu
Porroge

Fig. 1



402473





402473

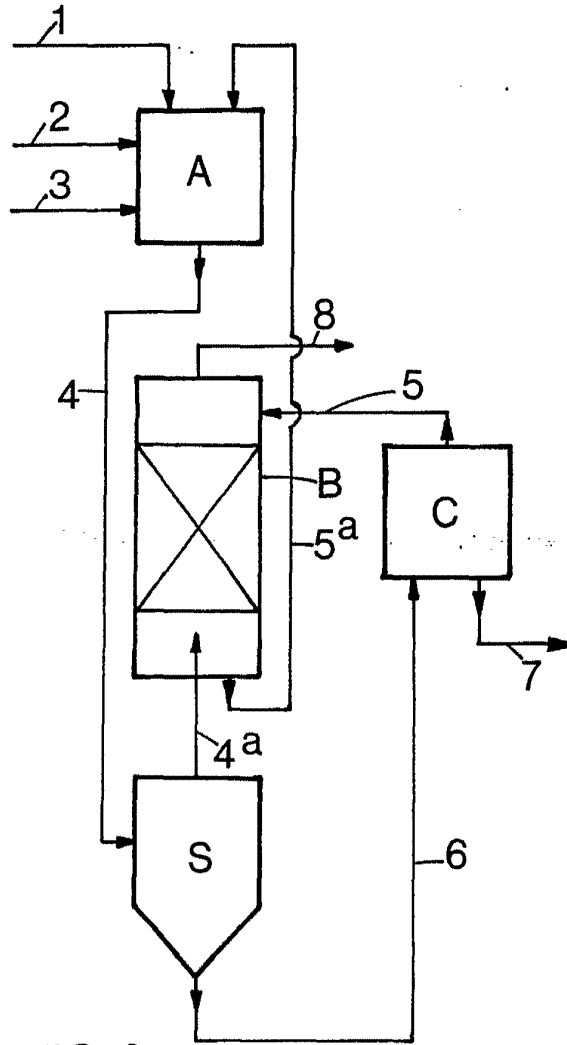


FIG. 3

Albert de Elzaburu
Por Poder