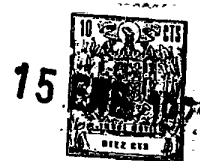


409481



P.- 52.854

2463 S/HB

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.C 7-2-75

Int. Cl.: C07D

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE LACTAMAS DE UNA
MEZCLA OBTENIDA POR CONVERSION DE LAS OXIMAS CORRESPON
DIENTES"

(Clase Internacional C07d)

409481



La invención se refiere a la recuperación de lactamas, en particular ϵ -caprolactama, partiendo del medio de reacción obtenido por conversión de las oximas correspondientes.

5 Es sabido que pueden obtenerse lactamas partiendo de oximas alicíclicas por conversión intramolecular, conocida como la transposición de Beckmann, cuya transposición tiene lugar en un medio fuertemente ácido y es catalizada por éste.

10 Al lado del ácido sulfúrico como medio fuertemente ácido adecuado, se hace mención asimismo de otros medios ácidos tales como ácido fosfórico o mezcla de ácido acético y anhídrido acético o una masa fundida de hidrogenosulfato amónico o trióxido de azufre en dióxido de azufre líquido, pero, en la práctica, para la transposición de la oxima de la ciclohexanona a ϵ -caprolactama - que es en la actualidad la lactama que más se produce a escala industrial - se emplea en general óleum de 6% en peso, en 15 la proporción de 1 mol de oxima seca por 1,5 moles de ácido sulfúrico. Los indicios de humedad presentes en la oxima que ha de someterse a la transposición, se eliminan mediante el SO_3 libre existente en el óleum. La transposición en tal medio tiene lugar a unos 125°C. 20
25 Asimismo se utiliza a escala industrial la conversión

409481

15



posición se convierte totalmente en sulfato amónico, resultando de 1,2 a 1,9 toneladas aproximadamente, de sulfato amónico como subproducto, por cada tonelada de ϵ -caprolactama producida.

5 Aun cuando este sulfato amónico se usa como fertilizante nitrogenado en países tropicales y subtropicales, las perspectivas en relación con ventas provechosas están lejos de ser buenas, como resultado de la caída de los precios, en particular como
10 consecuencia del alto costo del transporte a estos países tropicales o subtropicales.

 Teniendo en cuenta las posibles dificultades existentes en la venta de sulfato amónico, reconocidas desde hace bastante tiempo, se han buscado métodos para evitar la producción simultánea de
15 sulfato amónico en la recuperación de la lactama partiendo de una mezcla de lactama y ácido sulfúrico.

 Según un método, la mezcla de lactama y ácido sulfúrico no se neutraliza sino que se diluye
20 con agua, después de lo cual se extrae la lactama con un agente de extracción inmiscible con agua. La solución acuosa de ácido sulfúrico que resulta, que está libre de lactama, podría utilizarse de nuevo en este caso, una vez concentrada, en la transposición de oxima a lactama.
25

1409481

15



Es cierto que utilizando este procedimiento, se evita la producción simultánea de sulfato amónico indeseable, pero su lugar es tomado por la producción de ácido sulfúrico residual, fuertemente diluido, que tiene una concentración de 10-20% en peso, cuyo proceso de concentración hasta el contenido que se necesita para la transposición de Beckmann también lleva consigo mucho costo.

El ácido residual podría descomponerse también en SO_2 , O_2 y H_2O y el SO_2 podría utilizarse en una instalación de producción de ácido sulfúrico. Es posible la descomposición de ácidos residuales pulverizando el ácido en una llama. Por tanto se dará preferencia a pulverizar ácido que no esté excesivamente diluido, dado que todo el agua ha de ser evaporada en la llama.

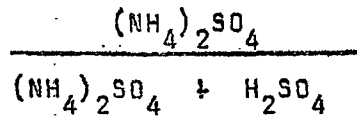
Admitiendo el hecho de que la mezcla habitual de transposición contiene 1,5 moles de ácido sulfúrico por cada mol de ϵ -caprolactama y que es necesario diluir este ácido sulfúrico a ácidos de 15% aproximadamente con objeto de hacer posible su extracción, lo que significa que han de añadirse 46 moles de H_2O por mol de caprolactama, simplemente la descomposición del ácido sulfúrico diluido en SO_2 gaseoso, O_2 y H_2O , exige la evaporación de 30 moles de

409481



agua por mol de H₂SO₄.

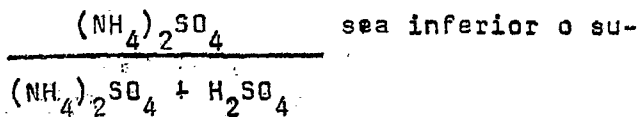
Con objeto de poder reducir la cantidad de agua que ha de evaporarse en la descomposición del ácido residual que queda después de la extracción de la lactama, se ha propuesto que la mezcla de lactama y ácido sulfúrico que ha de extraerse, se neutralice par
5 cialmente con agua amoniacal, en particular hasta un grado tal que la proporción molar



10

en la solución a extraer, alcance un valor de 0,30 : 1 a 0,65 : 1, y que se tomen además las precauciones necesarias para que el contenido de agua de la solución a extraer se limite a no más de 10 moles de agua por
15 cada mol de trióxido de azufre libre y combinado, primitivamente presente en la mezcla de transposición que contiene la lactama (Solicitud de Patente española Nº 402.473)

De esta forma, una vez extraída la lactama, quedan soluciones concentradas de 50-65% en peso, junto con sulfato amónico principalmente, pueden contener una pequeña cantidad de ácido sulfúrico libre o de sulfato amonico, por ejemplo en aquellos casos en que la proporción molar



25



5 perior a 0,5 : 1. Sin embargo, una solución concentrada de este tipo, contiene todavía demasiada agua para producir, cuando se quema, una mezcla gaseosa que contiene SO_2 que, - después de haber condensado parte del vapor de agua con agua de refrigeración- sea adecuada sin desecación ulterior para ser tratada para obtener óleum. El tratamiento hasta óleum es posible si la solución a quemar se concentra además mediante evaporación, o si se retira una cierta cantidad de agua, por desecación, 10 de la mezcla gaseosa que contiene dióxido de azufre, cuya mezcla gaseosa ha sido obtenida por combustión de la solución.

15 La presente invención hace posible evitar concentrar más la solución a someter a combustión o secar la mezcla gaseosa obtenida después de la combustión de la solución.

20 A este fin, según la invención, el ácido sulfúrico y/o el trióxido de azufre presentes en la mezcla de lactama, ácido sulfúrico y/o trióxido de azufre - cuya mezcla queda después de la transposición y después de la posible separación por evaporación del SO_2 líquido utilizado como disolvente en la transposición- es/son neutralizado(s) para obtener una masa fundida 25 de hidrogenosulfato amónico que contiene lactama, utilizando amoníaco y/o sulfato amónico, y, si se encuen-

409481



5 tra presente SO_3 , también agua en la proporción de 1 mol de H_2O por cada mol de SO_3 libre y con un aumento adecuado de la temperatura, después de lo cual se extrae la lactama de dicha masa fundida con ayuda de un disolvente orgánico.

10 Para separar la lactama por extracción, se ha propuesto que la mezcla de lactama y ácido sulfúrico se neutralice completamente con NH_3 gaseoso o líquido en primer lugar y que, por extracción de la masa neutralizada, se separe seguidamente la lactama del sulfato amónico sólido que queda.

15 Al contrario que en este procedimiento conocido, en el procedimiento presente según la invención; el ácido sulfúrico y el trióxido de azufre existentes en la mezcla de transposición que contiene lactama, no se neutralizan en su totalidad sino sólo la mitad aproximadamente, con formación de una masa fundida de hidrogenosulfato amónico; la lactama se separa de esta masa fundida mediante extracción.

20 En la neutralización el ácido sulfúrico y el SO_3 libre presente no necesitan ser exactamente neutralizados hasta hidrogenosulfato amónico, el compuesto en el cual la proporción molar

25

40948



$$\eta = \frac{(NH_4)_2SO_4}{(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4} = \frac{0,5}{1} \quad \text{Son posibles des-}$$

5
 en la práctica, puede extraerse lactama de una masa fundida en la que la proporción molar η varía de 0,40 : 1 a 0,55 : 1. Asimismo si la proporción molar en la masa fundida no es exactamente 0,5 : 1 sino que se desvía de ésta hasta un límite inferior de 0,40 : 1 y hasta un límite superior de 0,55 : 1, la masa fundida se indicará
 10 más adelante y en las reivindicaciones como una "masa fundida de hidrogenosulfato amónico". Al objeto de mantener la masa en estado fundido durante la neutralización del ácido sulfúrico y el trióxido de azufre para
 15 obtener hidrogenosulfato amónico, la temperatura debe elevarse hasta un valor mucho más alto que el punto de fusión del hidrogenosulfato amónico (147°C), lo que ocasiona pérdidas sustanciales por descomposición de la lactama. Según la invención, el estado fundido puede
 20 mantenerse ahora a una temperatura que excede del punto de fusión del hidrogenosulfato amónico sólo ligeramente, llevando a cabo la neutralización del ácido libre en presencia una cantidad tal del agente de extracción de la lactama, que la lactama se disuelva completamente
 25 en dicho agente.

489481

75



Entonces se forman dos fases: una fase orgánica que consta del agente de extracción en el que se ha disuelto la lactama, y una fase inorgánica que consta de la masa fundida de hidrogenosulfato amónico.

La separación conseguida mediante la formación de las fases no es completa; la fase orgánica contendrá invariablemente ácido sulfúrico libre, mientras que la fase inorgánica contendrá una pequeña cantidad de lactama. Una vez separadas las fases pueden tratarse ulteriormente de manera adecuada, por ejemplo por neutralización del ácido sulfúrico y separación de la sal de amonio formada de la fase orgánica y por una segunda extracción de la masa fundida, con objeto de recuperar la lactama disuelta en esta masa fundida. Como agente de extracción de la lactama han de ser considerados, en principio, todos los disolventes orgánicos de lactamas que resistan al ácido sulfúrico a la temperatura relativamente elevada de unos 150°C, tales como xileno, 1,3,5-trimetilbenzeno, α -clorotolueno y otros hidrocarburos clorados.

Se da preferencia a hidrocarburos clorados tales como cloroformo, 1,2-dicloroetano y 1,1,2,2-tetracloroetano. En el caso en que la temperatura de la masa fundida de hidrogenosulfato amónico a extraer,

409481

15



exceda de la del punto de ebullición del agente de extracción, la extracción habrá de ser llevada a cabo bajo presión. La masa fundida de hidrogenosulfato amónico que queda después de la separación de la lactama puede someterse a combustión de modo conocido para obtener una mezcla gaseosa que contiene N_2 , H_2O y SO_2 , cuya mezcla gaseosa a su vez forma un material de partida adecuado para la preparación de la cantidad de óleum necesaria para la transposición de oxima a lactama.

En lugar de recuperar SO_2 por combustión, también es posible recuperar, por pirólisis, SO_3 y NH_3 de la masa fundida, convirtiendo primeramente la masa fundida, a una temperatura medianamente elevada, en agua amoniacal y sulfato metálico en una forma conocida, por ejemplo con ayuda de un óxido metálico adecuado, tal como el ZnO , y haciendo que este sulfato metálico se descomponga seguidamente otra vez en óxido metálico y trióxido de azufre a temperatura elevada. De esta forma se recupera directamente trióxido de azufre, que puede usarse otra vez en la transposición de Beckmann. La recuperación de trióxido de azufre es particularmente interesante si la transposición de Beckmann de la oxima se lleva a cabo en dióxido de azufre líquido como disolvente, utilizando

1400431

15



5 trióxido de azufre como agente de reacción ácido, y el dióxido de azufre se separa por evaporación después de la transposición, mientras que la mezcla de lactama y trióxido de azufre que queda se transfiere con agua a una mezcla de lactama y ácido sulfúrico, a partir de cuya mezcla se extrae la lactama, después de neutralización con amoníaco. De este modo se consigue un proceso en el que se recupera la lactama sin la producción simultánea del sulfato amónico indeseable.

10 Dado que, en esencia, el procedimiento según la invención se refiere a la extracción de lactama de una masa fundida de hidrogenosulfato amónico, la extracción ha de tener lugar, teóricamente, a una temperatura de 147°C como mínimo, lo que significa que en la práctica la temperatura se mantendrá algunos grados por encima de este valor. Sin embargo, si la masa fundida contuviera una pequeña cantidad de ácido sulfúrico libre, como ocurre a proporciones molares de

20
$$\frac{(NH_4)_2SO_4}{(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4}$$
 inferiores a 0,5 : 1, la tempera-

tura podría ser considerablemente inferior y, por ejemplo, disminuir a 110°C-120°C, como resultado de lo cual podría combatirse la descomposición de la lactama en la extracción. Sin embargo una desventaja es, en tal

400481



caso, que deben mantenerse en circulación cantidades mucho mayores de agente de extracción, ya que es mucho más difícil extraer la lactama de la masa fundida de hidrogenosulfato amónico que contiene ácido sulfúrico libre.

5 Una realización del procedimiento según la invención se muestra esquemáticamente en la Figura. Según esta Figura, la mezcla de partida de lactama y ácido sulfúrico se conduce a través de la tubería 1 al recipiente de neutralización A, donde se mezcla con un disolvente orgánico para la lactama suministrado a través de la tubería 4, neutralizándose la mezcla con una cantidad de NH_3 suministrada por la tubería 2 y con sal amónica recirculada a través de la tubería 5.

10 El contenido del recipiente de neutralización A circula a través de la tubería 6 al separador B donde se forman dos capas, en particular una capa inferior que consta de una masa fundida de hidrogenosulfato amónico con 1% en peso aproximadamente de lactama disuelta,

15 y una capa superior que consta del disolvente orgánico cargado con lactama y ácido sulfúrico.

20

La capa inferior circula por la tubería 8 a la columna de extracción C, donde se extrae la masa fundida a contracorriente con disolvente suministrado a través de la tubería 12 y se descarga a través de la

25

400481



1973

tubería 4.

Una masa fundida de hidrogenosulfato amónico desprovista de lactama se descarga para su tratamiento ulterior, por la tubería 11.

5 La capa superior que se forma en el se-
parador B se introduce en el recipiente de neutraliza-
ción posterior D por la tubería 7, en cuyo recipiente
se convierte el ácido sulfúrico, con NH_3 suministrado
a través de la tubería 3, respectivamente en sulfato
10 amónico sólido, en la sal doble hidrogenosulfato tria-
mónico, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ó, si se utiliza como neutrali-
zante sulfato amónico, en la sal doble.

Una suspensión de la sal amónica sólida en el disolvente que está cargado con lactama, cir-
15 cula por la tubería 9 al separador sólido-líquido E.
Los cristales de sal amónica separados se devuelven
a través de la tubería 5 al recipiente de neutraliza-
ción A. La cantidad de disolvente cargado con lactama
a descargar del separador E circula a través de la tu-
20 bería 10 a un evaporador F, donde se separa el disol-
vente de la lactama disuelta mediante destilación.
Una vez que se ha hecho condensar el disolvente evap-
rado se conduce por la tubería 12 a la columna de ex-
tracción C, mientras la lactama cruda se separa del
25 sistema por la tubería 13 para ser sometida a purifi-

1409481



cación ulterior en otro lugar, de manera conocida.

En lugar de utilizar el evaporador F, podría también reextraerse la lactama del disolvente utilizando agua y empleando una columna de extracción, y purificar posteriormente de forma conocida la solución de lactama cruda en agua obtenida de este modo. En tal caso el disolvente libre de lactama puede utilizarse de nuevo para la extracción de la masa fundida de hidrogenosulfato amónico, del mismo modo que si se emplea un evaporador.

Para explicar la invención con mayor detalle se proporcionan dos ejemplos numéricos, profundizando en las composiciones y cantidades de las diversas corrientes del proceso.

Ambos ejemplos se refieren a la separación de ϵ -caprolactama de una mezcla de lactama y ácido sulfúrico, cuya mezcla contiene 1000 kg de lactama. La extracción se lleva a cabo con 1,1,2,2-tetracloroetano. En la realización del primer ejemplo se obtiene un extracto, en el primer caso, que contiene 10% en peso de ácido sulfúrico junto con 22% en peso de lactama; dicho ácido sulfúrico se neutraliza hasta sulfato amónico en la neutralización posterior.

En la realización del segundo ejemplo, se obtiene una solución de lactama en tetracloroetano

1409487



al 9% en peso, empleando una mayor cantidad de agente de extracción, cuya solución contiene además 2,6% en peso de ácido sulfúrico, que se neutraliza hasta obtener la sal doble $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ en la neutralización posterior.

Ejemplo 1

Empleando la instalación según la Figura, se suministra al recipiente de neutralización A por unidad de tiempo, una mezcla de transposición que consta de 1000 kg de ϵ -caprolactama y 1301 kg de ácido sulfúrico por la tubería 1, con 75 kg de NH_3 por la tubería 2 y con sulfato amónico en la proporción de 584 kg por la tubería 5.

Al mismo tiempo, se suministra a través de la tubería 4, una solución que consta de 2973 kg de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ y 10 kg de lactama. Se mantiene la temperatura en el recipiente de neutralización en 150°C. Desde el recipiente de neutralización circula, a través de la tubería 6, una mezcla neutralizada al separador B, donde se forman dos capas.

La capa superior, que consta de la fase orgánica (2973 kg de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 434 kg de H_2SO_4 y 940 kg de lactama), se lleva por la tubería 7 al neutralizador

409487

15



posterior D, donde se neutraliza con ayuda de 150 kg de NH_3 , con separación de 584 kg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, que se devuelven al recipiente de neutralización por la tubería 5 después de filtrar. La capa inferior que consiste en una masa fundida de hidrogenosulfato amónico con una pequeña cantidad de lactama, se extrae en la columna de extracción C con tetracloroetano (2973 kg) suministrados por la tubería 12, después de lo cual se descarga por la tubería 11 una masa fundida de hidrogenosulfato amónico libre de lactama. Se obtiene una solución de 940 kg de lactama en 2973 kg de tetracloroetano, como aguas madres, procedente del dispositivo de filtración E, de cuyo líquido puede obtenerse lactama por evaporación del disolvente o por extracción de la solución con agua.

15

Ejemplo 2

Al contrario que en el ejemplo 1, el agente de extracción se hace circular ahora en la cantidad de 8930 kg. Se introducen en el recipiente de neutralización A, por la tubería 2, 158 de NH_3 y por la tubería 5 la sal doble en la cantidad de 327 kg, como neutralizador.

Eventualmente, se descarga de nuevo una masa fundida de hidrogenosulfato amónico de la columna de extracción C en cantidad de 1526 kg, mientras

25

5.1.73

400481



que el dispositivo de filtración E produce unas aguas
madres constituidas por 8930 kg de tetracloroetano en
los que están disueltos 940 kg de ϵ -caprolactama.

La presente solicitud, que corresponde
5 a la presentada en Holanda, el 11 de Diciembre de
1971, bajo el Nº 71 17 035 se acoge a los beneficios
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

10

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
20 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Un procedimiento para la recupera-
ción de lactamas de una mezcla obtenida por conversión
de las oximas correspondientes con ayuda de ácido sul-
fúrico, óleum o trióxido de azufre, por extracción de
25 la mezcla con un disolvente orgánico, habiéndose neutra

5.1.73

400481

15 ENE 1973

lizado en primer lugar el ácido sulfúrico y el trióxido de azufre contenidos en la mezcla hasta obtener hidrogenosulfato amónico, estando caracterizado este procedimiento porque se neutraliza la mezcla en presencia del disolvente orgánico hasta obtener una masa fundida de hidrogenosulfato amónico que contiene lactama, con ayuda de uno o más agentes neutralizantes del grupo de amoniaco, sulfato amónico o hidrogenosulfato tri-amónico porque se extrae la lactama de la masa fundida de hidrogenosulfato amónico descargando una masa fundida de hidrogenosulfato amónico libre de lactama y una solución de la lactama en el disolvente orgánico, cuya solución contiene todavía ácido sulfúrico libre, porque este ácido sulfúrico libre se separa y retira como sulfato amónico sólido mediante neutralización posterior, y además porque la solución de lactama en el disolvente orgánico, cuya solución está libre de ácido sulfúrico, se separa de forma conocida en lactama y disolvente por evaporación o extracción con agua y porque este disolvente se hace circular para efectuar nuevas extracciones y la lactama cruda separada se descarga para purificación posterior.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la extracción de lactama tiene lugar a una temperatura de 150°C aproximadamente

5.1.73

- 19 -

Ag

489481



te.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de partida que contiene lactama consta de ϵ -caprolactama y ácido sulfurico, respectivamente SO_3 , en una proporción de 1 mol de lactama a 1-1,5 mol(es) de ácido sulfúrico, respectivamente SO_3 .

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se extrae la lactama descargando una masa fundida de hidrogenosulfato amónico en la que la proporción molar
$$\frac{(NH_4)_2SO_4}{(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4}$$

tiene un valor comprendido entre 0,4 : 1 y 0,55: 1, y porque, dependiendo de dicha proporción, se hace que la extracción tenga lugar a una temperatura de 110°-150°C.

5ª.- Un procedimiento para la recuperación de lactamas según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la masa fundida de hidrogenosulfato amónico libre de lactama se somete a tratamiento posterior mediante descomposición térmica, con recuperación de SO_2 , respectivamente SO_3 .

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el sulfato amónico sólido

Rey

409451

15 ENE 1973

do separado se usa también para neutralizar la mezcla de partida que contiene lactama.

7ª.- Procedimiento para la recuperación de lactamas de una mezcla obtenida por conversión de las oximas correspondientes.

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

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

Madrid, 15 ENE. 1973

P.A.

15

Alberto de Eizaburo
Per Fedon

20

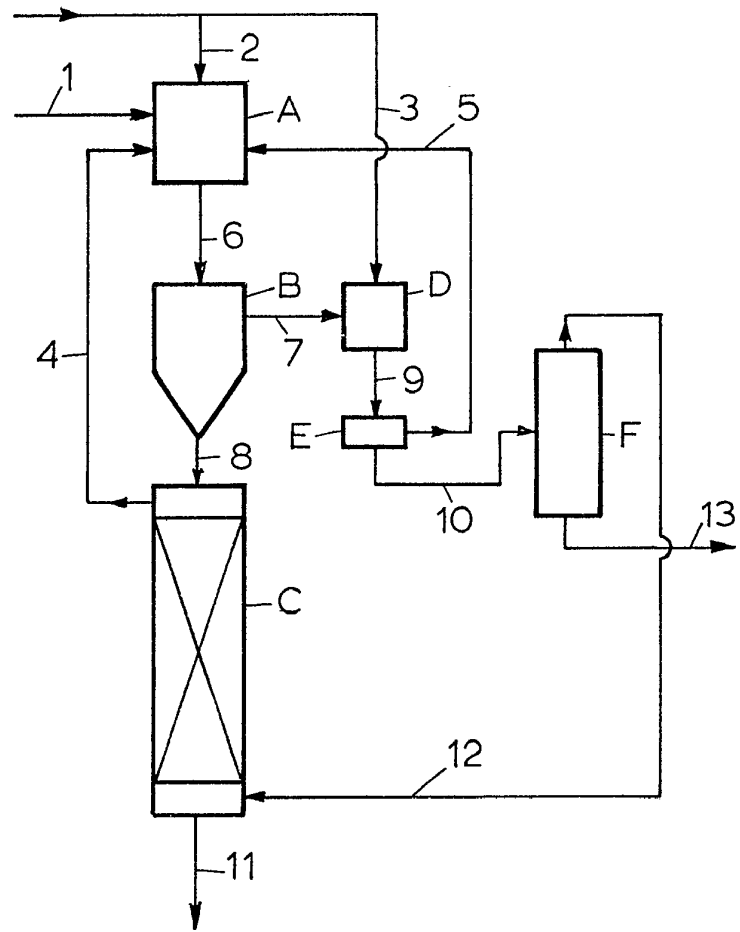
25

5.1.73

- 21 -

Ag

102834



Alberio de Elzaburu
Per Pooder