

4-1-1 1973

P.- 55.236
2527 S

Int. Cl. ² C07D

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

con domicilio en Geleen, Holanda

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N° 409.481, SOLICITADA EL 9 DE DICIEMBRE DE 1972 POR: "Procedimiento para la recuperación de lactamas de una mezcla obtenida por conversión de las oximas correspondientes".
(Clase Internacional C07d)

12.9.73

A 55236

2527

La invención se refiere a la separación de lactamas, en particular ϵ -caprolactama, del medio de reacción de ácido sulfúrico, obtenidas mediante conversión de las oximas correspondientes.

La invención se refiere más en particular a una adición a la invención descrita en la Solicitud de Patente No. 409.481. Esta Solicitud anterior se refiere a un procedimiento para separar lactamas de una mezcla obtenida por conversión de las oximas correspondientes, por medio de ácido sulfúrico, oleum o trióxido de azufre, extrayendo la mezcla con un disolvente orgánico, en cuyo procedimiento se reduce en primer lugar la acidez de la mezcla, en presencia del disolvente orgánico, por medio de uno o más agentes

neutralizantes del grupo de amoniaco, sulfato amónico o hidrogeno-
sulfato triamónico, y la lactama se extrae después de la masa
fundida que resulta de hidrogenosulfato de amonio, mientras se
descargan una masa fundida de hidrogenosulfato de amonio desprovista
5 de lactama y una solución que consta de lactama en el disolvente
orgánico y que contiene todavía ácido sulfúrico libre, se separa
dicho ácido sulfúrico libre como sulfato amónico sólido por
neutralización posterior, el sulfato amónico sólido separado se
utiliza también para disminuir la acidez de la mezcla de partida
10 que contiene lactama, y la solución de lactama en el disolvente
orgánico que ha sido desprovista de ácido sulfúrico se separa en
lactama y disolvente por evaporación y extracción con agua de un
modo conocido, este disolvente se devuelve para volver a utilizarlo
y la solución de lactama cruda separada se descarga para su
15 purificación posterior.

Este procedimiento tiene la ventaja de que no se obtiene
sulfato amónico indeseable como subproducto; la masa fundida de
hidrogenosulfato amónico que ha de descargarse, puede hacerse arder
obteniendo una mezcla gaseosa que contiene N_2 , H_2O y SO_2 de un modo
20 conocido, siendo adecuada esta mezcla gaseosa, de nuevo, para la
preparación de la cantidad de óleum necesaria para la conversión de
la oxima en lactama.

Sin embargo, el procedimiento anterior presenta dificultades
para separar la sal sólida de la suspensión de los cristales de sal
25 en la solución de lactama en el disolvente orgánico, preferiblemente

un hidrocarburo clorado, tal como cloroformo, 1,2-dicloroetano ó 1,1,2,2-tetracloroetano, cuya suspensión se obtiene en la neutralización posterior del ácido sulfúrico libre.

Presumiblemente, debido a la gran diferencia en polaridad entre la sal y el disolvente orgánico, se forman cristales muy finos que se depositan inmediatamente sobre las paredes del equipo, de modo que la separación por medio de un dispositivo de filtración se ve gravemente perjudicada.

La presente invención supera estas dificultades puesto que - en lugar de efectuar la formación de sulfato amónico sólido - se forma una solución de hidrogenosulfato amónico en la neutralización posterior del ácido sulfúrico libre en el disolvente orgánico que contiene lactama, añadiendo agua al lado del agente de neutralización, se separa esta solución de la solución de lactama mediante la diferencia en peso específico, y la solución de hidrogenosulfato amónico se descarga entonces, si así se desea, después de haber sido evaporada hasta un contenido de 80 % en peso, por ejemplo, o más elevado. La adición de agua puede ser reemplazada mediante la adición de condensados diluidos que contienen ácido sulfúrico que se obtienen como subproductos en la fabricación de ácido sulfúrico y óleum a partir de una corriente gaseosa que contiene SO_2 y vapor de agua.

Una realización del procedimiento según la invención, se muestra esquemáticamente en la figura.

Conforme a la figura, la mezcla de partida de lactama y

ácido sulfúrico se hace pasar a través del conducto 1 al recipiente de neutralización A, donde se mezcla con el disolvente orgánico para la lactama alimentada, a través de los conductos 4 y 26 y se disminuye la acidez del ácido sulfúrico con una cantidad de NH_3 ,

5 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ó $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, suministrada a través del conducto 2. El contenido del recipiente de neutralización A circula a través del conducto 6 al separador B, donde se forman dos capas, a saber una capa inferior que consta de una masa fundida de hidrogenosulfato amónico con 1 % en peso, aproximadamente, de lactama disuelta, y una
10 capa superior que consta del disolvente orgánico cargado de lactama y ácido sulfúrico. Se ha encontrado que si ha de descargarse una masa fundida de hidrogenosulfato amónico, el disolvente orgánico retiene aproximadamente 1/3 de la cantidad primitiva de ácido sulfúrico.

15 La capa inferior circula a través del conducto 8 a una columna de extracción C, donde la masa fundida se extrae con el disolvente alimentada a contracorriente a través del conducto 12 y se descarga a través del conducto 4. Una masa fundida de hidrogenosulfato amónico desprovista de lactama, se descarga a
20 través del conducto 11 para su tratamiento posterior. La capa superior formada en el separador B se hace pasar a través del conducto 7 a un recipiente de neutralización D, donde el ácido sulfúrico se transforma en hidrogenosulfato amónico con un agente de neutralización (NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ó $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) alimentado a
25 través del conducto 3. Además, se alimenta a través del conducto 5

agua suficiente, o bien como tal o en forma de condensados diluidos que contienen ácido sulfúrico, para mantener en solución el NH_4HSO_4 resultante.

Una emulsión de la solución de hidrogenosulfato amónico en agua y la solución de lactama en el disolvente orgánico circular a través del conducto 9 al separador líquido-líquido E.

La cantidad de solución cargada de lactama descargada del separador E circula a través del conducto 10 y un recipiente de neutralización H, donde el ácido sulfúrico disuelto residual se neutraliza a sulfato amónico con solución acuosa de amoníaco, al evaporador J, en el que parte del disolvente es separado por destilación. Después de condensación del disolvente en el condensador K, este disolvente se devuelve a la columna de extracción C y recipiente de neutralización A a través de los conductos 12 y 26.

La solución más concentrada de lactama en el disolvente orgánico que se obtiene como producto de la parte inferior del evaporador J se hace pasar a través del conducto 13 a la parte superior de la columna de extracción L, donde la solución se extrae con agua alimentada en contracorriente a través del conducto 14. Desde la parte superior de la columna L, se descarga una solución de lactama cruda en agua a través del conducto 15 para su tratamiento posterior, mientras que se hace pasar disolvente desprovisto de lactama desde la parte inferior de la columna a través del conducto 16, si así se necesita, después de purificación en un aparato de destilación (que no se muestra), a la columna de extracción F, donde

se usa para liberar una solución de hidrogenosulfato amónico de lactama disuelta, después de lo cual el disolvente que contiene lactama de nuevo circula a través del conducto 18 al conducto 10.

La solución de hidrogenosulfato amónico en agua que ha de 5 descargarse del separador E se hace pasar a través del conducto 19 a la columna de extracción F, donde se libera de lactama disuelta y luego se hace pasar el evaporador G a través del conducto 21.

Se hace pasar una solución concentrada a través del conducto 21 al recipiente de mezclado M, donde se combina con la 10 masa fundida descargada a través del conducto 11 y después se suministra a través del conducto 22 para el tratamiento de la masa fundida de hidrogenosulfato amónico (no mostrado). El agua evaporada en el vaporador G escapa a través del conducto 23.

Se alimenta solución acuosa de amoniaco al recipiente de 15 neutralización H a través del conducto 24, y se descarga una solución de sulfato amónico a través del conducto 25.

No es necesario que la totalidad del disolvente recirculado pase a través de la columna de extracción C; parte de él puede hacerse pasar directamente al recipiente de neutralización A a través 20 del conducto 26. El procedimiento será aclarado por medio del ejemplo numérico siguiente.

Ejemplo

Con el uso del equipo conforme a la figura, se hizo pasar una mezcla de conversión constituida por 1000 kg de ϵ -caprolactama y

1301 kg de ácido sulfúrico, al recipiente de neutralización A a través del conducto 1 y 151 kg de NH_3 a través del conducto 2, por unidad de tiempo. Además, se suministran al recipiente de neutralización A 1030 kg de tetracloroetano, junto con 10 kg de lactama, a través del conducto 4, y 1540 kg de tetracloroetano a través del conducto 26.

La temperatura en el recipiente de neutralización se mantuvo en 150°C . Desde el recipiente de neutralización A, circula una mezcla de acidez disminuida, a través del conducto 6 al separador B, donde se forman 2 capas.

La capa superior, que consta de la fase orgánica (257C kg de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ en la que se encuentran disueltos 100 kg de lactama y 434 kg de H_2SO_4), se hace pasar a través del conducto 7 al recipiente de reneutralización D, que también se alimenta con NH_3 (56 kg) a través del conducto 3, con agua en forma de un condensado que contiene ácido sulfúrico (37 kg de H_2SO_4 y 693 kg de H_2O) a través del conducto 5, y con una solución de sulfato amónico desde el recipiente de neutralización H (101 kg de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 167 kg de H_2O) a través del conducto 25.

La capa inferior formada en el separador B y que consta de una masa fundida de hidrogenosulfato amónico y un poco de lactama, se extrae en la columna de extracción C con tetracloroetano (1030 kg) suministrado a través del conducto 12, después de lo cual se descarga a través del conducto 11 una masa fundida de hidrogenosulfato amónico (1018 kg) libre de lactama.

El contenido del recipiente de reneutralización D circula a través del conducto 9 al separador E, donde también se forman 2 capas; una fase orgánica (823 kg de lactama y 66 kg de H_2SO_4 en 2570 kg de $C_2H_2Cl_4$) que contiene una pequeña cantidad de agua 5 (aproximadamente 1-2 % en peso) se hace pasar a través del conducto 10 a un recipiente de neutralización y separación H, en el que el ácido sulfúrico se separa, mediante neutralización a sulfato amónico, mientras que además se efectúa una separación entre la solución neutralizada de lactama en el disolvente orgánico 10 y la solución de sulfato amónico en agua formada en la neutralización, haciéndose pasar esta última solución, que todavía contiene una pequeña cantidad de lactama, a través del conducto 25 al recipiente de mezclado D para recuperar esta lactama.

La capa acuosa formada en el separador E, 1599 kg en total, 15 compuesta de 177 kg de lactama, 553 kg de NH_4HSO_4 , 9 kg de H_2SO_4 y 860 kg de H_2O , se hace pasar a través del conducto 19 a la columna de extracción F, donde se libera de lactama por medio de $C_2H_2Cl_4$ (880 kg) suministrados a través del conducto 17.

Una solución de hidrogenosulfato amónico de aproximadamente 20 39 % en peso (553 kg disueltos en 860 kg de agua) se descarga desde la parte superior de la columna F a través del conducto 20. Esta solución se concentra posteriormente en el evaporador G y se combina entonces en el recipiente de mezclado M con la masa fundida descargada a través del conducto 11, formando una masa acuosa de hidrogenosulfato 25 amónico con un contenido de 90 % en peso, por ejemplo.

Una fase orgánica (177 kg de lactama, 9 kg de H_2SO_4 disueltos en 880 kg de $C_2H_2Cl_4$) que contiene una pequeña cantidad de agua (0,5-1 % en peso) circula desde la parte inferior de la columna F a través del conducto 18 y se neutraliza en el recipiente 5 de neutralización H junto con la cantidad descargada a través del conducto 10. La fase orgánica neutralizada se hace pasar a la columna de evaporación J; desde esta columna, una solución de lactama de 60 % en peso aproximadamente, en $C_2H_2Cl_4$ (en total 1667) se descarga como producto de la parte inferior, a través del conducto 13, 10 siendo extraída después esta solución de lactama en la columna de lavado L con agua (2333 kg) alimentada a contracorriente a través del conducto 14. A través del conducto 15, se descarga una solución de lactama en agua, aproximadamente de 30 % en peso, como producto recuperado. El disolvente orgánico libre de lactama - si así se 15 desea, después de destilación - vuelve a usarse haciéndole pasar a la columna F, por ejemplo a través del conducto 16.

El disolvente orgánico recuperado como producto de la parte superior en la columna J se devuelve sustancialmente a través del conducto 12 al recipiente de mezclado A y la columna de extracción C; 20 el resto (213 kg) se hace pasar a través del conducto 17 para completar la cantidad de agente de extracción necesaria para la columna F.

Por tanto, el procedimiento conforme a la invención hace posible recuperar lactama de una mezcla de ácido sulfúrico-lactama 25 por extracción, mientras que además 2/3 del ácido sulfúrico presente

se convierten en una masa fundida de hidrogenosulfato amónico y 1/3 parte en una solución de hidrogenosulfato amónico de 39 % en peso aproximadamente.

La masa fundida y la solución pueden quemarse y el SO_2 liberado entonces puede volver a utilizarse para la producción de ácido sulfúrico u óleum, de modo que el ácido sulfúrico u óleum utilizados en la preparación de lactama se recircula y se evita la producción indeseable de sulfato amónico.

Antes de que la solución de hidrogenosulfato amónico se haga pasar para ser quemada, es deseable, - con objeto de obtener una proporción de $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ en los gases de combustión que sea adecuada para la preparación de ácido sulfúrico - concentrar primeramente la solución por evaporación hasta un contenido de 80-90 % en peso, por ejemplo.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 3 de Agosto de 1972, bajo el N^o 72 10626, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

5

REIVINDICACIONES

102

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15
20
25

1^a.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n^o 409.481 solicitada el 9 de Diciembre de 1972 por: "Procedimiento para la recuperación de lactamas de una mezcla obtenida por conversión de las oximas correspondientes" por medio de ácido sulfúrico, óleum o trióxido de azufre, extrayendo la mezcla con un disolvente orgánico, en cuyo procedimiento se reduce en primer lugar la acidez de la mezcla en

12.9.73

presencia del disolvente orgánico por medio de uno o más agentes de neutralización del grupo de amoniaco, sulfato amónico o hidrogenosulfato triamónico, se extrae luego la lactama a partir de la masa fundida que
5 resulta de hidrogenosulfato amónico, mientras se descargan una masa fundida de hidrogenosulfato amónico desprovisto de lactama y una solución que consta de lacta en el disolvente orgánico y que todavía contiene ácido sulfúrico libre, se convierte dicho ácido sulfúrico libre en sulfato amónico mediante neutralización
10 posterior, se separa el sulfato amónico que resulta, del disolvente orgánico cargado de lactama, y, seguidamente, se separa la lactama del disolvente orgánico por evaporación y extracción con agua de un modo conocido, estando diversas etapas en concordancia con el
15 procedimiento de la Solicitud de Patente principal Nº 409.481 estando caracterizadas dichas mejoras porque, en lugar de la formación de una sal sólida, se forma una solución de hidrogenosulfato amónico en la neutralización posterior del ácido sulfúrico libre
20 presente en la solución de lactama en el disolvente orgánico añadiendo agua al lado del agente de neutralización, y esta solución de sal se separa de la solución de lactama en el disolvente orgánico y luego
25 se descarga, si así se desea, después de ser concen-

trada posteriormente por evaporación.

5 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque se añade agua en la neutralización posterior en forma de un condensado que contiene ácido sulfúrico procedente de trabajos con ácido sulfúrico u óleum.

10 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la solución de hidrogenosulfato amónico se evapora hasta 80% en peso aproximadamente y está solución concentrada se añade a la masa fundida de hidrogenosulfato amónico que ha de descargarse para su tratamiento posterior.

15 4ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 409.481, SOLICITADA EL 9 DE DIJEM BRE DE 1972 POR: "Procedimiento para la recuperación de lactamas de una mezcla obtenida por conversión de las oximas correspondientes".

20 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.

25

12.9.73

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

Madrid,

P.A.

[Handwritten signature]

12.9.73
MCM

