

13 AGO. 1974

427627

P.- 57.982

2606 ES

F.C. 5-3-76

CO7D
------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años

a nombre de STAMICARBON B.V.

entidad holandesa

establecida en P.O. Box 10, Geleen, Holanda

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE E-CAPRO  
LACTAMA Y CRISTALES DE SULFATO DE AMONIO A PARTIR  
DE UNA MEZCLA DE REACCION QUE CONTIENE LA LACTAMA  
Y ACIDO SULFURICO"  
(Clase Internacional CO7d)

3-8-74

Esta invención se refiere a la recuperación de  $\epsilon$ -caprolactama y cristales de sulfato de amonio a partir de una mezcla de reacción que contiene ácido sulfúrico.

Un método de preparación de lactamas es el de la denominada transposición de Beckmann, en el que la lactama se obtiene a partir de una oxima cíclica en presencia de un ácido. Una tal reacción es particularmente adecuada para la preparación en gran escala de  $\epsilon$ -caprolactama a partir de la ciclohexanona oxima con ayuda de ácido sulfúrico, óleum o  $\text{SO}_3$ , conteniendo la mezcla de reacción resultante caprolactama y ácido sulfúrico.

Otro método de preparación de  $\epsilon$ -caprolactama es aquél en el que se hace reaccionar ácido ciclohexanocarboxílico o un derivado del mismo con un agente que introduce el grupo nitroso, en presencia de ácido sulfúrico. Análogamente, la mezcla de reacción comprende la lactama y ácido sulfúrico.

Con objeto de separar la lactama de tales mezclas de reacción que contienen ácido sulfúrico, por regla general la mezcla se neutraliza con una solución acuosa de amoníaco para formar una capa sobrenadante de solución rica en lactama que contiene, por ejemplo, aproximadamente 70% en peso de lactama disuelta en agua, y una capa inferior constituida por una solución concentrada de sulfato de amonio en agua. Después de la separación

de estas capas, se efectúa la transformación ulterior en lactama y sulfato de amonio sólido, separándose el sulfato de amonio por cristalización de la solución concentrada de sulfato de amonio por evaporación del agua de la misma.

5 En un tal procedimiento, la neutralización del ácido sulfúrico para formar sulfato de amonio se mantiene por regla general separadamente de la cristalización del sulfato de amonio a partir de la solución concentrada resultante.

10 Se ha propuesto, sin embargo, que la etapa de neutralización y la etapa de cristalización coincidan. Por ejemplo, la mezcla de lactama que contiene ácido sulfúrico puede introducirse en una solución concentrada de solución de sulfato de amonio y neutralizarse en ella preferiblemente con amoníaco gaseoso, separándose por cristalización el sulfato de amonio sólido y dese-

15 chándose, en tanto que el residuo se separa en una capa sobrenadante rica en lactama y una capa de una solución saturada de sulfato de amonio, solución ésta que puede recircularse.

20 Con un tal procedimiento, la neutralización tiene lugar a una temperatura relativamente baja, dado que en este tratamiento el calor de neutralización se elimina por enfriamiento directo.

Tales procedimientos tienen la desventaja de que el sulfato de amonio que cristaliza durante el enfriamiento se depositará sobre las superficies de refrigeración, como resultado de lo cual se deteriora rápidamente la eficiencia de intercambio de calor.

En otro procedimiento conocido, la neutralización y la cristalización tienen lugar también en una sola etapa haciendo pasar la mezcla de la transposición y el amoniaco de una solución de sulfato de amonio. En este procedimiento, el calor de neutralización no se elimina por enfriamiento sino por evaporación de agua a una temperatura baja a fin de evitar la hidrólisis de la lactama.

Sin embargo, un tal procedimiento tiene la desventaja de que la neutralización y la cristalización a temperatura baja requieren una presión comprendida entre 0,055 y 0,095 atmósferas absolutas.

Tales desventajas se evitan por el procedimiento de la presente invención, por el hecho de que no se emplean superficies de enfriamiento sobre las cuales se puedan depositar cristales, y por el hecho de que no es necesario adaptar el equipo para operar a presión reducida, no consumiéndose energía alguna para mantener la condición de presión reducida.

Así pues, sin correrse riesgo alguno de que se

5 produzcan pérdidas por hidrólisis de la lactama, la neutralización y la cristalización pueden tener lugar en una sola etapa a la presión atmosférica a la temperatura relativamente alta del punto de ebullición (aproximadamente 108°C) de la mezcla de reacción, con evaporación de agua. Se ha encontrado además que son permisibles también temperaturas superiores, por ejemplo de 140°C (las cuales se corresponden con una presión de aproximadamente 4 atmósferas), por lo que también pueden aplicarse 10 presiones mayores de 1 atmósfera y el agua que se evapora puede recuperarse en estado de vapor de agua con una presión de, por ejemplo, 4 atmósferas. Hasta una temperatura correspondiente a una presión de aproximadamente 5 atmósferas, se ha encontrado que se producen únicamente 15 pequeñas pérdidas como resultado de la hidrólisis de la lactama.

La invención proporciona un procedimiento para la recuperación de  $\epsilon$ -caprolactama y cristales de sulfato de amonio a partir de una mezcla de reacción que contiene la lactama y ácido sulfúrico, que comprende neutralizar dicha mezcla de reacción en una zona de neutralización a una presión de 1 a 5 atmósferas con amoníaco en un volumen circulante de solución de sulfato de amonio para, simultáneamente, formar cristales de sulfato de amonio, 20 separar la solución neutralizada en una solución acuosa 25

sa rica en lactama que constituye una capa sobrenadante y una suspensión de cristales de sulfato de amonio en solución de sulfato de amonio, recuperar dicha capa rica en lactama, separar dichos cristales de la suspensión de los mismos, y recircular las aguas madres separadas a dicha zona de neutralización, en el cual el calor de neutralización se elimina por evaporación de agua a partir de la solución neutralizada.

La neutralización se lleva a cabo preferiblemente a una presión comprendida entre 1 y aproximadamente 2 atmósferas, porque en tales condiciones prácticamente no se producen pérdidas de lactama.

En comparación con los procedimientos previamente conocidos en una sola etapa, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta las ventajas siguientes:

- a) No se requiere energía alguna para mantener una presión reducida;
- b) no se requiere equipo alguno de vacío;
- c) por aplicación de una presión mayor de 1 atmósfera, se puede recuperar al mismo tiempo vapor de agua. Por tonelada de lactama, por ejemplo, puede recuperarse 1 tonelada de vapor de agua de 2 atmósferas.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el calor de neutralización liberado se elimina por evaporación del disolvente (agua), recirculándose el condensado

do, si se desea, a la zona de neutralización. Por consi-  
guiente, no es preciso tomar medidas a fin de que se man-  
tega la temperatura de la suspensión en un valor bajo, da-  
do que la neutralización y la cristalización tienen lugar  
5 en un volumen de solución saturada circulante de sulfato  
de amonio. El agua evaporada por el calor de la reacción  
puede condensarse y hacerse volver como tal, o bien pue-  
de convertirse en vapor de agua. Con objeto de que se man-  
tenga en equilibrio el balance de agua, se hace volver pre-  
10 feriblemente una cantidad de agua al sistema durante la  
neutralización tal como la que se descarga con la capa  
sobrenadante de solución rica en lactama o como la canti-  
dad de vapor de agua producida.

En lo que sigue, la invención se describe e ilus-  
15 tra particularmente en los dibujos que se adjuntan, de los  
cuales la Fig. 1 es una ilustración esquemática del apara-  
to que puede utilizarse, y la Fig. 2 es un gráfico de los  
resultados obtenidos.

Haciendo referencia a la Fig. 1, A representa una  
20 columna de neutralización empalmada en su parte superior  
con un tubo lateral que entra tangencialmente en una cáma-  
ra de ebullición esférica B. Sobre la cámara de ebullición  
B está provisto un condensador C, estando comunicado el  
fondo de la cámara de ebullición B con un recipiente de  
25 decantación D por un tubo de inmersión 12, y estando comu

nicado dicho recipiente D con el extremo inferior de la columna A.

5 Cuando este equipo se encuentra en funcionamiento, se introduce una mezcla de reacción de transposición que contiene  $\epsilon$ -caprolactama y ácido sulfúrico en el recipiente A por la tubería 1, al mismo tiempo que se introduce  $\text{NH}_3$  gaseoso por la tubería 2 y agua por la tubería 3. La mezcla de ebullición que contiene una suspensión de cristales de sulfato de amonio en una solución de lactama saturada con sulfato de amonio, fluye hacia atrás a través del extremo inferior de la columna A pasando a la cámara de ebullición B y al recipiente de decantación D. Esta masa de líquido circulante diluye notablemente la mezcla de la reacción de transposición fuertemente ácida, como resultado de lo cual se evita el riesgo de que se produzcan concentraciones altamente ácidas, y por tanto la hidrólisis de la lactama.

10 En el equipo representado, la circulación se mantiene por admisión de nitrógeno con el  $\text{NH}_3$  gaseoso por la tubería 2, dando como resultado las burbujas de gas ascendentes la circulación requerida.

15 En escala industrial, puede mantenerse la circulación por medio de una bomba.

20 El vapor de agua producido en el recipiente de ebullición B se condensa en el condensador de reflujo C

que está provisto de una camisa de refrigeración 9 y de tuberías 10 y 11 de suministro y descarga para el agua de refrigeración.

5 En el recipiente de decantación D, el espacio comprendido entre la pared y la cara externa del tubo de inmersión 12 se utiliza como espacio de decantación en el que se separa y se descarga por la tubería 4 una capa sobrenadante de solución acuosa rica en lactama. Una capa inferior de suspensión de cristales de sulfato de amonio se descarga por la tubería 5 a una centrífuga 6, recirculándose las aguas madres y el agua de lavado al recipiente A por la tubería 7. Los cristales de sulfato de amonio lavados se descargan por la tubería 8. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la cantidad de agua descargada del sistema, agua que está presente principalmente en dicha capa sobrenadante de solución rica en lactama, y que comprende también el agua requerida para lavar los cristales, puede reponerse continuamente con agua de nuevo aporte suministrada por la tubería 3. En lugar de agua de nuevo aporte, dicho agua de reposición se puede suministrar en la forma de una solución de sulfato de amonio obtenida en otro procedimiento, producida por ejemplo como subproducto en la preparación de la ciclohexanona oxima. De este modo se logra un ahorro en los costes de la evaporación.

10

15

20

25

Si se introduce en el sistema más agua que la que se puede descargar en la forma de la capa sobrenadante de solución rica en lactama, la cantidad adicional de agua tiene que descargarse bien sea en forma de vapor, por condensación incompleta en el condensador C, o en forma de condensado por un reflujo incompleto desde el condensador C al recipiente de ebullición B.

En el caso de que el calor de neutralización no sea suficiente para la evaporación en una sola etapa de la cantidad total de agua, se puede emplear el principio de la evaporación de efecto múltiple.

Se proporciona el Ejemplo práctico siguiente:

Se suministra al aparato ilustrado en la Figura 1, una mezcla de transposición que comprende  $\epsilon$ -caprolactama y ácido sulfúrico por la tubería 1 a un caudal de 730 g/hora, estando constituida la mezcla de transposición citada por:

43,2% en peso de  $\epsilon$ -caprolactama,

56,4% en peso de  $H_2SO_4$  y

0,43% en peso de subproductos ("alquitrán").

La mezcla de transposición se neutraliza con 143 g/hora de  $NH_3$ , mientras que se introducen 357 g/hora de agua por la tubería 3, y se suministran 110 g de agua de lavado por la tubería 7, de la composición siguiente:

22,7% en peso de sulfato de amonio,  
74,6% en peso de H<sub>2</sub>O, y  
2,7% en peso de caprolactama.

5 El tiempo medio de permanencia de los fluidos en el aparato es de 45 minutos a 1 hora, siendo la temperatura de los cristales en circulación producidos a una velocidad de 500 g por hora de 108,5°C. Se descargan por la tubería 4,445 g/hora de solución rica en lactama, la  
10 cual tiene la composición siguiente:

71,09% en peso de lactama,  
27,6% en peso de H<sub>2</sub>O,  
0,7% en peso de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y  
0,7% en peso de "alquitrán".

15 Una vez que la masa de cristales descargada por la tubería 5 se ha lavado con 82 g de agua de lavado por hora, se recuperan 557 g/hora de cristales gruesos de sulfato de amonio, los cuales contienen todavía aproximadamente 1 a 2% en peso de agua pero que están exen-  
20 tos de lactama.

En una operación del procedimiento de acuerdo con la invención, el pH de la mezcla de circulación se fijó en 4,5, y en otra operación en 3,3. A estos valores de pH, la hidrólisis de la lactama para este tiempo de  
25 permanencia resulta ser tan pequeña que puede despreciar-

se, como se deduce claramente del gráfico de la Figura 2, en el que se representa la cantidad hidrolizada de lactama en % en peso sobre el total en ordenadas en función del tiempo de permanencia en horas (h) en abscisas.

5                    La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda, el 26 de Junio de 1.973, bajo el nº. 73 08834, 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 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1\*.- Un procedimiento para la recuperación de  $\epsilon$ -caprolactama y cristales de sulfato de amonio a partir de una mezcla de reacción que contiene la lactama y ácido sulfúrico, que comprende neutralizar dicha mezcla de reac-

25

ción en una zona de neutralización a una presión de 1 a 5 atmósferas con amoníaco en un volumen circulante de solución de sulfato de amonio para, simultáneamente, formar cristales de sulfato de amonio, separar la solución neutralizada en una solución acuosa rica en lactama que constituye una capa sobrenadante y una suspensión de cristales de sulfato de amonio en solución de sulfato de amonio, recuperar dicha capa rica en lactama, separar dichos cristales de la suspensión de los mismos, y recircular las aguas madres separadas a dicha zona de neutralización, en el cual el calor de neutralización se elimina por evaporación de agua a partir de la solución neutralizada.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1<sup>a</sup>, en el que la neutralización se efectúa a una presión de 1 a 2 atmósferas.

3<sup>a</sup>.-Un procedimiento para la recuperación de  $\epsilon$ -caprolactama y cristales de sulfato de amonio a partir de una mezcla de reacción que contiene la lactama y ácido sulfúrico.

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 catorce hojas escritas a  
máquina por una sola cara.

Madrid,

13 AGO. 1974

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Per Poder.





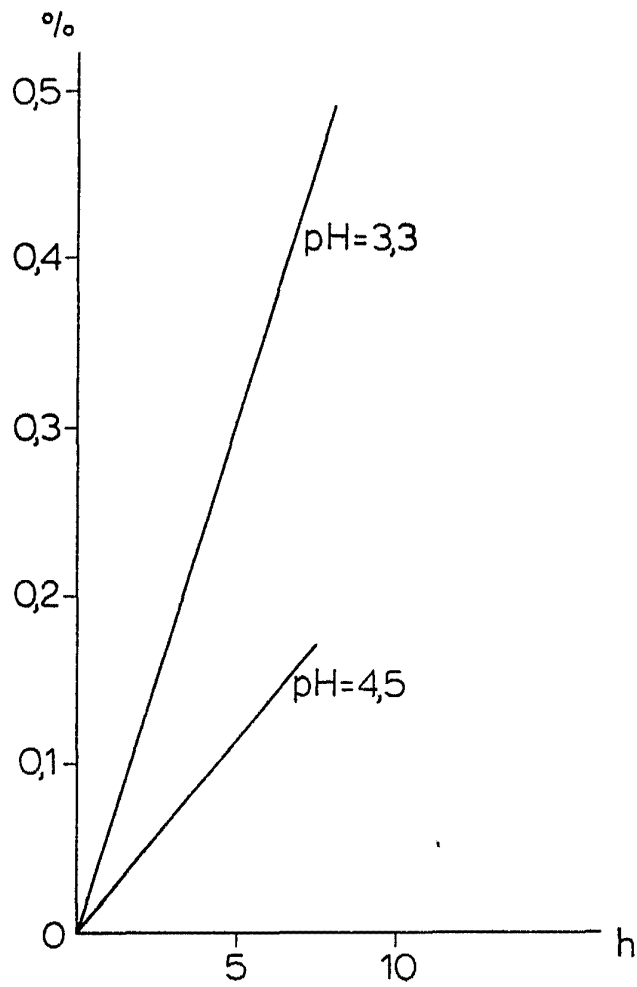


FIG.2

*Alta*