

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

⑩ ES	⑪ NUMERO 439.985	⑩ A 1
	⑫ FECHA DE PRESENTACION 2-8-75	

P.- 61.039
2701 ES

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO 7410450	5-8-74	Holanda

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL C07D	④⑧ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

⑤④ TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR ϵ -CAPROLACTAMA DE UNA MEZCLA DE REACCION DE ϵ -CAPROLACTAMA Y ACIDO SULFURICO".

⑦① SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.

CONCEDIDA
25 FEB. 1977

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Geleen, Holanda.

⑦② INVENTOR (ES)

Abraham Hermanus De Rooij y Jan Elmendorp.

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento para recuperar ϵ -caprolactama de una mezcla de
reacción de ϵ -caprolactama y ácido sulfúrico, en el
que el ácido sulfúrico se fija en presencia de agua me-
5 diante amoniaco.

Una mezcla de reacción de este tipo se obtiene,
por ejemplo, en la transposición de Beckmann de ciclohe-
xanona oxima a ϵ -caprolactama mediante ácido sulfúri-
co, oleum o trióxido de azufre, y en la preparación de
10 ϵ -caprolactama por reacción de ácido ciclohexano-car-
boxílico, o un derivado del mismo, con un agente de ni-
trosación en presencia de ácido sulfúrico. Para recupe-
rar la caprolactama (material de partida para la prepa-
ración de nylon-6) de dicha mezcla de reacción, la mez-
15 cla se puede tratar con agua amoniacal en un neutraliza-
dor, de manera conocida, para formar una capa de lactama
que sobrenada y una capa inferior consistente en una so-
lución concentrada de sulfato amónico, tras lo cual las
dos capas se separan y se siguen tratando (véase, por e-
20 jemplo, la memoria descriptiva de la patente de los Es-
tados Unidos 2.605.261). También se puede efectuar esa
neutralización a presión, en presencia de cristales de
sulfato amónico y un flujo recirculado de aguas madres
que contienen sulfato amónico y que ha sido obtenido tras
25 eliminar sulfato amónico sólido de la capa inferior que
contiene sulfato amónico, como se describe en la solici-
tud de patente española número 427.627. El calor de neu-
tralización desprendido se puede utilizar luego para con-
vertir agua en vapor de agua. De preferencia, esta con-
30 versión se efectúa a una presión entre 1 y 2 atmósferas,

1 ya que el uso de una presión mayor requeriría una temperatura mayor, y entonces serían mayores las pérdidas de lactama debidas a hidrólisis.

5 Se ha hallado ahora que la neutralización a presión, pero en ausencia de aguas madres recirculadas que contienen sulfato amónico y/o de cristales de sulfato amónico, se puede efectuar con un tiempo de permanencia más corto de la lactama en el neutralizador, de manera que también se puede hacer uso de temperaturas que pertenecen al intervalo de presión mayor de 2 atmósferas, por ejemplo 2-5 atmósferas, para producir vapor de agua, con solo muy ligeras pérdidas debidas a la hidrólisis de la lactama.

10 El procedimiento según la invención, para la recuperación de ϵ -caprolactama a partir de una mezcla de reacción de ϵ -caprolactama y ácido sulfúrico, donde el ácido sulfúrico se neutraliza mediante amoniaco en presencia de agua, se caracteriza porque la neutralización se efectúa bajo presión superatmosférica en ausencia de cristales de sulfato amónico y/o de aguas madres recirculadas que contienen sulfato amónico, el calor de neutralización se elimina por evaporación de agua para formar vapor de agua, y la mezcla neutralizada se divide en una capa de lactama y una capa de sulfato amónico acuoso.

15 El procedimiento según la invención tiene las siguientes ventajas respecto a la neutralización conocida a presión atmosférica:

20 a. El calor de neutralización se puede eliminar sin cambiador de calor.

25

30

- 1 b. El calor de neutralización se utiliza para producir vapor de agua.
- c. Se obtiene mejor mezcla, debido a fenómenos de ebullición en la mezcla de reacción.
- 5 d. La eliminación del calor de neutralización se efectúa a una temperatura casi constante, lo que asegura un control de temperatura apropiado, mucho más que cuando este calor se elimina mediante agua de refrigeración y un cambiador de calor, en el que se pueden depositar
- 10 cristales.

El procedimiento según la invención se puede efectuar a diversas presiones superatmosféricas. Cuanto mayor es la presión, se obtiene un vapor de agua a mayor presión, pero aumenta el riesgo de pérdidas de lactama

15 demasiado altas debido a hidrólisis. Hasta una presión de aproximadamente 10 atmósferas, esas pérdidas parecen ser aún aceptables. En la práctica se halla que una presión de 2-5 atmósferas es la más adecuada. Usualmente la mezcla de reacción a neutralizar contiene 1,3 - 1,7

20 mol de ácido sulfúrico por mol de caprolactama. De preferencia, el amoníaco se añade so forma de gas. Es posible añadir el amoníaco en forma de una solución acuosa, con por ejemplo 20 - 25 % de peso de NH_3 , pero es menos apropiado.

25 La capa de sulfato amónico acuoso y la capa de lactama que se obtienen en el procedimiento según la invención se pueden tratar de manera conocida.

Según la invención, la capa de sulfato amónico acuoso se puede tratar de manera particularmente adecuada añadiendo esa capa, si se desea después de inter-

30

1 cambio de calor con el agua requerida para la formación
de vapor de agua, a una nueva tanda de mezcla de reac-
ción de lactama y ácido sulfúrico, y recuperando lacta-
ma y sulfato amónico de la mezcla de reacción resultan-
5 te, por neutralización del ácido sulfúrico con amoniaco
en presencia de una cantidad en recirculación de solu-
ción de sulfato amónico, con formación simultánea de
cristales de sulfato amónico, y a una presión más baja
que aquella a la que se efectúa la neutralización de la
10 cantidad original de mezcla de reacción de lactama y á-
cido sulfúrico, de preferencia a presión atmosférica,
y eliminando el calor de neutralización por evaporación
de agua de la solución. Si se trata así la capa de sul-
fato amónico acuoso obtenida en la neutralización de la
15 cantidad original de mezcla de reacción de lactama y á-
cido sulfúrico, no se requiere equipo de cristalización
separado.

Según la invención, la capa de sulfato amóni-
co acuoso se puede tratar también añadiendo esa capa,
20 también, a una nueva tanda de mezcla de reacción de
lactama y ácido sulfúrico, pero sometiendo luego la mez-
cla de reacción resultante a una extracción con, por e-
jemplo, cloroformo, para formar una capa acuosa y una
solución de lactama en el agente de extracción, y recu-
25 perar la lactama a partir de esta solución. Este método
de tratamiento ofrece la ventaja de que el sulfato amó-
nico formado en la neutralización de la cantidad origi-
nal de mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico
se puede usar en la recuperación de lactama de la nueva
30 tanda de mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúri-

1 co, formando una solución acuosa que contiene hidrogeno-
sulfato amónico, y, en consecuencia, que no es necesario
5 producir sulfato amónico al lado de la lactama. La solu-
ción resultante, que contiene hidrogenosulfato amónico,
se puede quemar, por ejemplo, produciendo dióxido de a-
zufre. En este método de tratamiento, la capa de lacta-
ma obtenida de la cantidad original de mezcla de reac-
10 ción de lactama y ácido sulfúrico se puede añadir, si se
desea, a la mezcla a someter a extracción.

10 El procedimiento según la invención se expli-
cará más mediante las figuras adjuntas en las que se
muestran diagramáticamente dos realizaciones.

15 La Figura 1 muestra la realización del proce-
dimiento en la que la capa resultante de sulfato amóni-
co se añade a una tanda de mezcla de reacción de lacta-
ma y ácido sulfúrico, y se recuperan lactama y sulfato
amónico sólido de la mezcla, a baja presión.

20 La Figura 2 muestra un diagrama de la realiza-
ción del procedimiento en la que la capa de sulfato amó-
nico se usa para disminuir la acidez de otra tanda de
mezcla de transposición.

Las referencias de la figura 1 indican:

- A: un primer reactor de neutralización
- B: un separador
- 25 C: un segundo reactor de neutralización
- D: una caldera
- E: un condensador
- F: un depósito de sedimentación
- G: una centrífuga

30 El primer reactor A de neutralización consis-

1 te en un neutralizador 1 y una sección 2 de lavado. La
parte superior del segundo reactor C de neutralización
comunica por una conexión lateral con la caldera D esfé-
rica, en la que la conexión lateral desemboca tangencial-
5 mente. Un condensador E provisto de una camisa 20 de re-
frigeración está dispuesto en la parte superior de la
caldera D.

La caldera D desemboca por la parte inferior
en el depósito F de sedimentación, por un tubo 22 de in-
10 mersión. El depósito de sedimentación, a su vez, comuni-
ca con el extremo inferior del segundo reactor C de neu-
tralización. Cuando el aparato está en funcionamiento,
el neutralizador 1, que se hace trabajar a presión su-
peratmosférica, está alimentado con una mezcla de lacta-
15 ma y ácido sulfúrico, por el conducto 3, y con amoniaco
por el conducto 4. Una mezcla de lactama y solución de
sulfato amónico se pasa desde el reactor, por el conduc-
to 6, al separador B.

Si se desea, se puede disponer un cilindro 5
20 de guía en el neutralizador 1, para efectuar la mejor
mezcla posible en el reactor. Para ello se puede también
recircular por el conducto 13 una parte de la solución
de sulfato amónico que se obtiene como capa inferior en
el separador B, y que se pasa al segundo reactor de neu-
25 tralización por un conducto 12, provisto de una válvula
11 de expansión. El vapor de agua producido en el neu-
tralizador por el calor de reacción desorendido se recu-
pera mediante la sección 2 de lavado provista de platos
7, y por el conducto 10, provisto de una válvula 9. Para
30 separar por lavado cualquier lactama y amoniaco arrea-

1 trados por el vapor de agua, se pasa el agua requerida
a la parte superior de la sección 2 de lavado por el con-
ducto 8.

5 La mezcla neutralizada fluye por el conducto
6 al separador B, donde se forman dos capas, una capa
de lactama que sobrenada y una capa inferior consisten-
te en solución de sulfato amónico.

10 La capa de lactama se descarga como producto
por el conducto 14. La solución de sulfato amónico se
introduce en un segundo reactor C de neutralización,
por el conducto 12. Este reactor está alimentado tam-
bién con una segunda tanda de mezcla de transposición,
por el conducto 17, con amoníaco por el conducto 15 y,
15 si se desea, con agua por el conducto 16. El segundo
reactor C de neutralización se hace trabajar a una pre-
sión menor que el reactor A, por ejemplo a presión at-
mosférica.

20 La mezcla en ebullición, una suspensión de
cristales de sulfato amónico en una solución de lacta-
ma saturada de sulfato amónico, fluye por la caldera D
y el depósito F de sedimentación al extremo inferior de
la columna C. La alimentación, fuertemente ácida, se di-
luye considerablemente por esta masa líquida en recir-
culación, lo que elimina el riesgo de que la concentra-
25 ción de ácido sea demasiado grande en algún punto, lo
que originaría la hidrólisis de la lactama.

30 En el aparato de laboratorio que se muestra,
el flujo de recirculación se mantiene alimentando nitró-
geno junto con el NH_3 gaseoso, por el conducto 15, de
manera que las burbujas de aire que se elevan producen

1 la circulación deseada. En realizaciones a escala industrial, el flujo de recirculación se puede mantener mediante una bomba.

5 Una parte del vapor de agua producido en la caldera D se descarga por el condensador E y el conducto 21. El enfriamiento requerido del condensador E se obtiene mediante un refrigerador 20, al que se introduce agua de refrigeración por el conducto 18, y del que se descarga el agua de refrigeración por el conducto 19.

10 Si se desea, también se puede introducir agua en el sistema por el conducto 21. Se disponen algunos platos 23 en el extremo inferior del condensador E, para separar por lavado la lactama arrastrada por el vapor de agua.

15 En el depósito F de sedimentación, el espacio entre la pared y el exterior del tubo 22 de inmersión se usa como espacio de sedimentación; aquí se separa una capa superior de "aceite de lactama", que se descarga por el conducto 24.

20 Una suspensión de cristales se descarga por el conducto 25 a una centrifuga G, en la que se introduce agua de lavado por el conducto 26. Las aguas madres y el agua de lavado se recirculan por el conducto 27; una parte del flujo de recirculación se purga periódicamente por el conducto 28. Los cristales de sulfato amónico lavados se descargan como producto por el

25 conducto 29.

30 La Figura 2 muestra un diagrama de un procedimiento en el que la capa resultante de sulfato amónico se usa para disminuir la acidez de una segunda tanda de mezcla de transposición, y la mezcla resultante se so-

1 mete a una extracción. En esta figura A indica el dispo-
sitivo de neutralización que trabaja a presión superatmos-
férica, B un recipiente de dilución que trabaja a pre-
sión atmosférica, y C un dispositivo de extracción. El
5 neutralizador A a presión se alimenta con una mezcla de
lactama y ácido sulfúrico por el conducto 1, y con amoniaco por el conducto 2. El vapor de agua producido se
descarga por el conducto 4, tras haber separado por la-
vado la lactama y el amoniaco arrestrados, introduciendo
10 agua por el conducto 3. La lactama formada se descar-
ga por el conducto 5, y la solución de sulfato amónico
se pasa por el conducto 6 y válvula 7 de expansión al
recipiente B de dilución, en el que también se intro-
duce una tanda nueva de mezcla de lactama y ácido sulfú-
15 rico, por el conducto 8, y, si se desea, agua por el
conducto 9. El contenido de calor de la solución de sul-
fato amónico se puede usar, por ejemplo, para precalen-
tar el agua introducida por el conducto 3. La temperatu-
ra en el recipiente de dilución se mantiene a aproxima-
20 damente 30°C. Las cantidades de solución de sulfato amó-
nico y mezcla de transposición de lactama y ácido sulfú-
rico que se introducen en el recipiente B de dilución
son tales que la proporción molar entre sulfato amónico
y la suma de sulfato amónico y ácido sulfúrico en la
25 mezcla resultante esté comprendida entre los límites
0,4:1 y 0,6:1.

Tras ser diluida en el recipiente B de dilu-
ción, la mezcla fluye por el conducto 10 al dispositivo
C de extracción, que se alimenta con un disolvente or-
30 gánico de la lactama, por ejemplo cloroformo, por el

1 conducto 11. Si se desea, la lactama descargada del dis-
positivo A de neutralización por el conducto 5 se puede
introducir también en el dispositivo C de extracción.
Por el conducto 12 se descarga una solución de lactama
5 en el disolvente orgánico.

La lactama se puede recuperar de esa solución
de manera conocida. Por el conducto 13 se retira del sis-
tema una solución acuosa de hidrogenosulfato amónico. Es-
ta solución se puede tratar de manera conocida, por ejem-
10 plo por conversión en sulfato amónico sólido por neutra-
lización y cristalización. El hidrogenosulfato amónico
de esta solución se puede también descomponer térmicamen-
te, para recuperar amoniaco y trióxido de azufre, o que-
mar para formar una mezcla de nitrógeno, dióxido de azu-
15 fre y vapor de agua. El dióxido de azufre y trióxido de
azufre formados en estos procedimientos se pueden tratar
luego a ácido sulfúrico u oleum, compuestos que se pue-
den usar de nuevo en la preparación de lactama.

20 Ejemplo I

En una realización del tipo que se muestra
diagramáticamente en la figura 1, una mezcla de transpo-
sición consistente en 1 Kg de lactama y 1,3 Kg de ácido
25 sulfúrico se introduce, por hora, en el primer reactor A
de neutralización, que se hace funcionar a 150°C y 3,4
atmósferas, por el conducto 3, y 0,45 Kg de amoniaco por
el conducto 4. Se introducen 2,51 Kg de agua por el con-
ducto 8. El tiempo de permanencia de la lactama en el
30 neutralizador es de unos 20 minutos. En estas circuns-

1 tancias la hidrólisis de la lactama es de menos de 0,5 %
de peso de lactama. Por el conducto 10 se recuperan por
hora 0,86 Kg de vapor de agua a 3,4 atm.

5 El segundo neutralizador C, que se hace fun-
cionar a presión atmosférica y 180°C, se alimenta, por
hora, con 1,75 Kg de sulfato amónico y 1,43 Kg de agua
por el conducto 12, con 0,93 Kg de lactama y 1,21 Kg de
ácido sulfúrico por el conducto 17, y con 0,42 Kg de a-
moniacco por el conducto 15. La cantidad de agua alimen-
10 tada al sistema por los conductos 16 y 26 asciende a
0,26 Kg. Por el conducto 21 escapan 1,33 Kg de vapor de
agua. El flujo 28 de purga contiene 0,1 Kg de agua y
0,1 Kg de sulfato amónico. La cantidad de cristales de
sulfato amónico descargada por el conducto 29 es 3,28
15 Kg.

Ejemplo II

20 El reactor A del dispositivo según la figura
2, que se hace funcionar a 150°C y 3,4 atmósferas, se
alimenta, por hora, con 1 Kg de lactama y 1,3 Kg de á-
cido sulfúrico por el conducto 1, con 0,45 Kg de amonia-
co por el conducto 2, y con 2,51 Kg de agua por el con-
ducto 3. Por el conducto 4 se recuperan 0,86 Kg de vapor
25 de agua a 3,4 atm.

Una segunda tanda de mezcla de transposición,
consistente en 1 Kg de lactama y 1,3 Kg de ácido sulfú-
rico, se alimenta al recipiente B de dilución por el con-
ducto 8, y 1,75 Kg de sulfato amónico y 1,43 Kg de agua
30 por el conducto 6. La mezcla se pasa por el conducto 10

1 al dispositivo C de extracción, en el que la lactama se
extrae con 3 Kg de cloroformo suministrados por el con-
ducto 11. Por el conducto 13 se descarga una solución
de bisulfato amónico que contiene 3,05 Kg de NH_4HSO_4 y
5 3,05 Kg de agua.

- REIVINDICACIONES -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15 1ª.- Procedimiento para recuperar ϵ -capro-
lactama de una mezcla de reacción de ϵ -caprolactama y
ácido sulfúrico, en el que el ácido sulfúrico se neutra-
liza mediante amoníaco en presencia de agua, caracteri-
zado porque la neutralización se efectúa bajo presión
20 superatmosférica, en ausencia de cristales de sulfato
amónico y/o de aguas madres recirculadas que contengan
sulfato amónico, el calor de neutralización se elimina
por evaporación de agua para formar vapor de agua, y la
mezcla neutralizada se divide en una capa de lactama y
25 una capa de sulfato amónico acuoso.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque se usa una presión de 2-5 atmósfe-
ras.

30 3ª.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1-2, caracterizado porque la capa re-

1 sultante de sulfato amónico acuoso se añade a una segun-
da tanda de mezcla de reacción de ϵ -caprolactama y áci-
do sulfúrico, y la lactama y el sulfato amónico sólido
5 se recuperan de la mezcla así obtenida por neutraliza-
ción del ácido sulfúrico mediante amoniaco, en presencia
de una cantidad en recirculación de solución de sulfato
amónico, con formación simultánea de cristales de sulfa-
to amónico, y a una presión menor que aquella a la que
10 se efectúa la neutralización de la cantidad original de
mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico, y el
calor de neutralización se elimina evaporando agua de la
solución.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,
caracterizado porque la presión menor es la presión at-
mosférica.

20 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las rei-
vindicações 1ª-2ª, caracterizado porque la capa resul-
tante de sulfato amónico acuoso se añade a una segunda
tanda de mezcla de reacción de ϵ -caprolactama y ácido
sulfúrico, y la mezcla de reacción así obtenida se some-
te a una extracción para formar una capa acuosa y una
solución de lactama en el agente de extracción usado, y
la lactama se recupera a partir de esta solución.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
caracterizado porque la capa de lactama obtenida de la
cantidad original de mezcla de reacción de lactama y á-
cido sulfúrico se añade a la mezcla de reacción a some-
ter a extracción.

30 7ª.- Procedimiento para recuperar ϵ -caprolac-
tama de una mezcla de reacción de ϵ -caprolactama y áci-

1 do sulfúrico.

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.

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

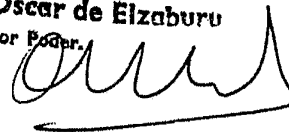
Madrid, 05.ENE.1977

10

P.A.

15

Oscar de Elizaburu
Por Poder.



20

25

30

2 APR 1975

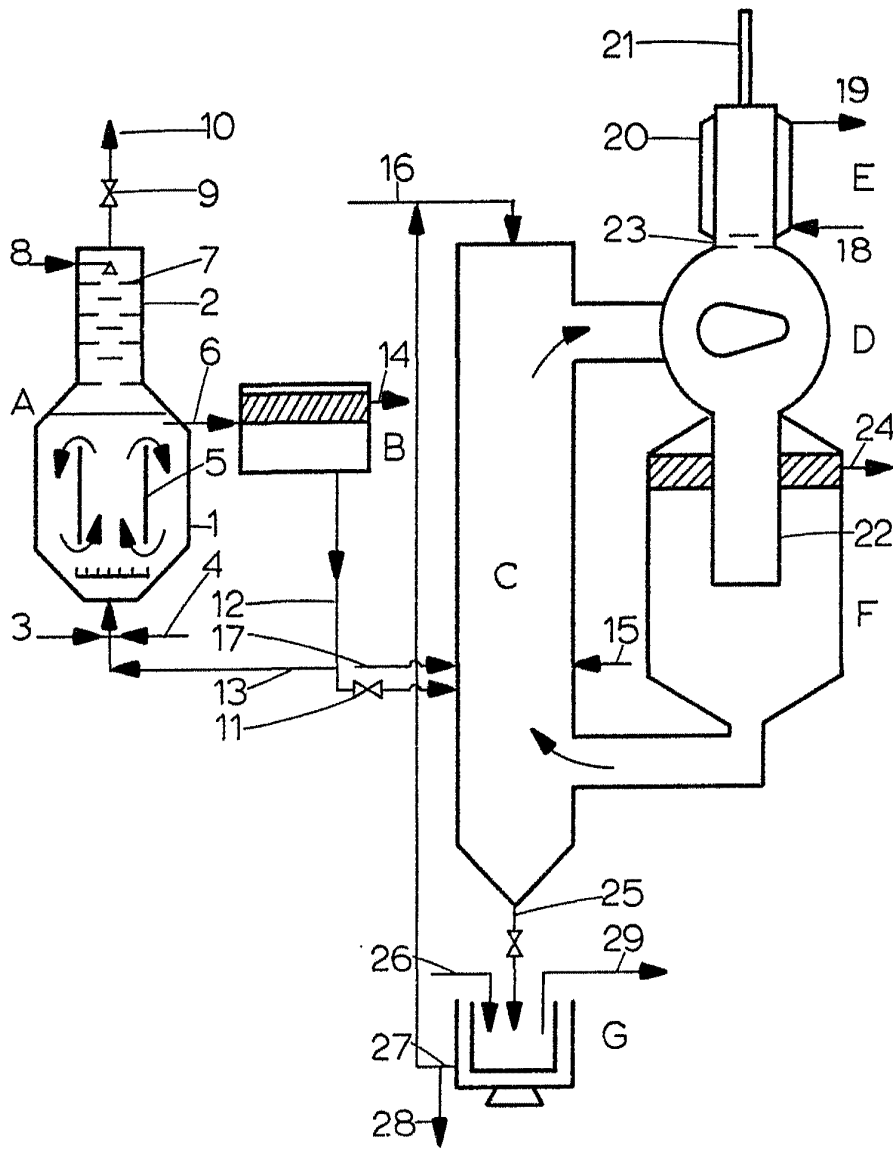


FIG.1

Oscar de Elzaburu
Por Poder.

2 AUG 1973
10 000 011
RIZA AIR

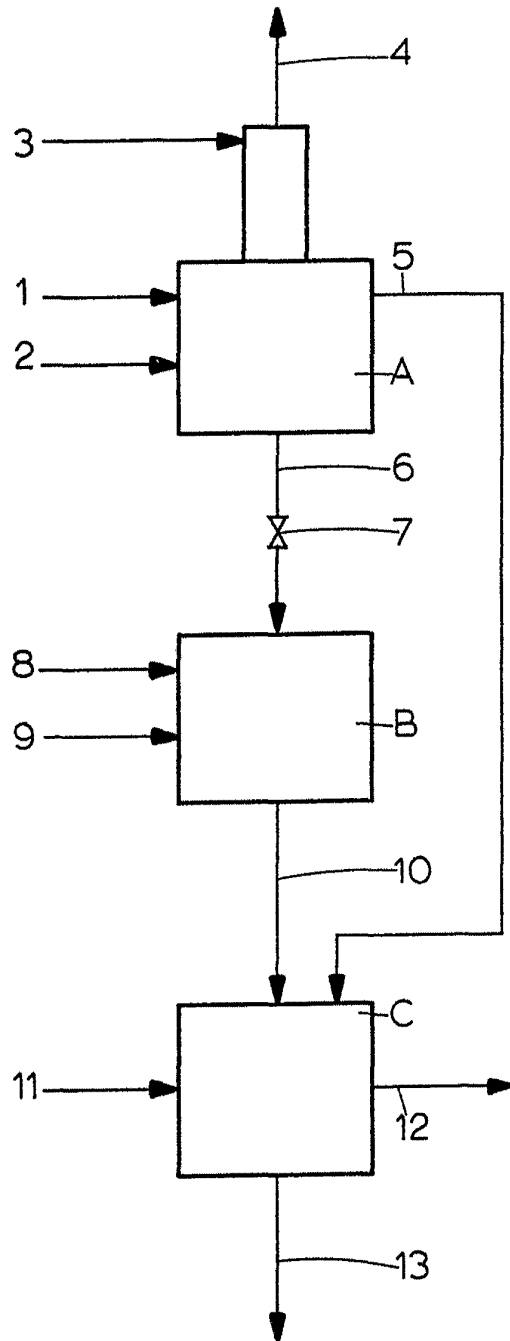


FIG.2

Oscar de Elzaburu
Por Poder
[Signature]