

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



20 SET. 1978 ES

NUMERO	466.424
FECHA DE PRESENTACION	27-1-1978

10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	77/00882	28-1-1977	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04D	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ϵ -CAPROLACTAMA DE UNA MEZCLA DE REACCION DE ϵ -CAPROLACTAMA Y ACIDO SULFURICO"

71 SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V. (2879 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Willem Joseph WASSEN y Rudolf Lambertus ZWART

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.976)

Jg^u

POOR
QUALITY

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la recuperación de ϵ -caprolactama a partir de una mezcla
de reacción de ϵ -caprolactama y ácido sulfúrico, como la que
se obtiene, por ejemplo, en la transposición de Beckmann de
5 la ciclohexanona-oxima por medio de ácido sulfúrico, óleum
o trióxido de azufre, o en la preparación de caprolactama
por reacción del ácido ciclohexanocarboxílico con un agente
de nitrosación en presencia de ácido sulfúrico.

La lactama puede ser recuperada a partir de la mez
10 cla de reacción resultante de lactama y ácido sulfúrico de
un modo conocido (véase, por ejemplo la Memoria Descriptiva
de la Patente de Estados Unidos Nº 2.993.889) neutralizando
el ácido sulfúrico existente en la mezcla de reacción trans-
formándole en sulfato de amonio por medio de agua amoniacal,
15 después de lo cual la lactama puede ser separada del sulfa-
to de amonio resultante. Este método tiene el inconveniente
de que se obtiene como subproducto una gran cantidad de sul-
fato de amonio, que no siempre encuentra un mercado fácil.
Según la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos
20 3.336.298, este inconveniente puede ser evitado omitiendo
la neutralización del ácido sulfúrico de la mezcla de reac-
ción transformándole en sulfato de amonio por medio de agua
amoniacal y, en su lugar, convirtiendo el ácido sulfúrico
en hidrogenosulfato de amonio mediante la adición de sulfa-
25 to de amonio y separando la lactama del hidrogenosulfato de
amonio por extracción. El producto restante será una solu-
ción acuosa concentrada de hidrogenosulfato de amonio, que
puede ser usada, por ejemplo, en la descomposición de fosfa-
to mineral. Es cierto que no se obtiene sulfato de amonio
30 como sub-producto en tal método de retratamiento, pero la

1 recuperación de la lactama está asociada siempre con la pre-
paración de otro producto.

5 Un método para la recuperación de la lactama sin
la formación de sub-productos ha sido descrito en la Memo-
ria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.852.272
en el que el ácido sulfúrico es parcialmente neutralizado
con agua amoniacal y, después de extracción de la lactama
de la mezcla parcialmente neutralizada, queda una solución
acuosa que contiene hidrogenosulfato de amonio que se some-
10 te a un tratamiento de descomposición en el que se forma
dióxido de azufre a partir del cual puede ser obtenido el
ácido sulfúrico necesitado para la formación de la mezcla
de reacción de lactama y ácido sulfúrico. Un inconveniente
de este método es la pérdida de amoniaco en la descomposi-
15 ción de hidrogenosulfato de amonio, ya que el amoniaco del
hidrogenosulfato de amonio se quema completamente dando ni-
trógeno y agua.

20 La Memoria Descriptiva de la Patente de Estados
Unidos 3.879.380 describe un método para la recuperación de
lactama en que no se obtienen sub-productos y no se quema
amoniaco. En este método el ácido sulfúrico es parcialmente
neutralizado, formando, entre otros productos, una masa fun-
dida de hidrogenosulfato de amonio, después de lo cual se
recuperan por separado amoniaco y trióxido de azufre par-
25 tiendo de esta masa fundida por medio de un óxido metálico
adecuado, por ejemplo, óxido de zinc. No obstante, la recu-
peración de amoniaco y trióxido de azufre de este modo es
muy costosa.

30 Para mejorar estos procedimientos conocidos, se ha
propuesto ya (véase la Solicitud de Patente Holandesa

1 7601061 no publicada con anterioridad) descomponer térmica-
mente la sal amónica obtenida en la neutralización total o
parcial del ácido sulfúrico, de modo que se forma una mezcla
gaseosa que contiene amoniaco y dióxido de azufre, y poner
5 esta mezcla gaseosa en contacto con la mezcla de reacción
de lactama y ácido sulfúrico. El amoniaco se unirá entonces
al ácido sulfúrico, al tiempo que se descarga un gas que con-
tiene azufre.

Según otra propuesta para mejorar los procedimien-
10 tos conocidos (véase la Solicitud de Patente Holandesa
7607047 no publicada con anterioridad) parte del hidrogeno-
sulfato de amonio obtenido en la neutralización parcial de
la mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico se seme-
te a descomposición térmica, mientras se forma una mezcla
15 gaseosa que contiene amoniaco y dióxido de azufre, y esta
mezcla gaseosa se pone en contacto con la parte restante de
dicho hidrogenosulfato de amonio, al tiempo que se fija amo-
niaco y se descarga un gas que contiene dióxido de azufre.
El sulfato de amonio formado cuando se fija amoniaco se usa
20 después para la neutralización parcial de la mezcla de reac-
ción de lactama y ácido sulfúrico.

El gas que contiene dióxido de azufre obtenido en
las mejoras propuestas puede ser usado para la preparación
del ácido sulfúrico, óleum o trióxido de azufre requerido
25 para la transposición de la ciclohexanona-oxima a caprolac-
tama.

Se ha encontrado ahora que el gas resultante que
contiene dióxido de azufre como tal es menos adecuado para
la oxidación catalítica a trióxido de azufre. Por ello, de-
bido al agente reductor que ha de estar presente en dicha
30
24018

1 descomposición térmica, por ejemplo, los productos de com-
bustión de petróleo o gas natural, el gas que contiene dió-
xido de azufre es bastante diluido y además contiene compues-
tos que poseen un efecto adverso sobre el catalizador para
5 la oxidación de dióxido de azufre a trióxido de azufre.

La invención proporciona un procedimiento en el que
se obtiene un gas que contiene dióxido de azufre que es más
adecuado para la conversión catalítica a trióxido de azufre.

10 El procedimiento según la invención para la recupe-
ración de ϵ -caprolactama de una mezcla de reacción de ϵ -ca-
prolactama y ácido sulfúrico, en el que el ácido sulfúrico,
después de neutralización total o parcial con formación si-
multánea de una sal de amonio, se separa de la lactama y se
15 usa un disolvente orgánico para formar una solución de lac-
tama en el disolvente orgánico a partir del cual se recupe-
ra la lactama, se caracteriza porque la totalidad o parte
del ácido sulfúrico total o parcialmente neutralizado, se
somete a descomposición térmica formando una mezcla gaseosa
20 que contiene amoníaco y dióxido de azufre, esta mezcla gaseo-
sa se pone en contacto con agua en un dispositivo de absor-
ción formando una solución acuosa que contiene sulfito de
amonio y/o hidrogenosulfito de amonio, y esta solución acuo-
sa, bien como tal o después de ser mezclada con ácido sulfú-
rico parcialmente neutralizado que no ha sido sometido a la
25 descomposición térmica, se usa en la neutralización de la
mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico al tiempo
que se descarga el dióxido de azufre formado en esta neutra-
lización y/o dicha mezcla.

El gas resultante que contiene dióxido de azufre
30 está apenas diluido con otros gases y es muy adecuado para

1 La oxidación catalítica a trióxido de azufre.

Las sales amónicas que pueden formarse en la neutralización total o parcial de la mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico, son sulfato de amonio, hidrogenosulfato de amonio, e hidrogenosulfato tri-amónico (compuesto equimolar de sulfato de amonio e hidrogenosulfato de amonio).

5 Si la cantidad total de ácido sulfúrico se convierte en sulfato de amonio, éste recibe el nombre de neutralización total. En todos los otros casos de neutralización, tal como
10 cuando están contenidos en la mezcla neutralizada menos de 2 moles de iones NH_4 por mol de iones SO_4 , la neutralización se denomina parcial. En la neutralización parcial, la proporción entre las sustancias reaccionantes se escoge habitualmente de modo que la mezcla de lactama neutralizada resultante contenga 0,7 - 1,4 moles de iones NH_4 por mol de iones SO_4 .

15 Las sales de amonio del ácido sulfúrico pueden descomponerse en amoníaco y dióxido de azufre de diversos modos conocidos. La sal puede hacerse reaccionar con un agente reductor, tal como, por ejemplo, azufre y monóxido de carbono,
20 a una temperatura de 150-400°C (véase la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.810.968). También es posible usar carbón como agente reductor a una temperatura de 370-390°C (véase Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos 3.275.407), o los productos de combustión de
25 un quemador de aceite o gas, a una temperatura de 400-600°C (véase Memoria Descriptiva de la Patente Británica 1.014.945).

La absorción de agua de la mezcla gaseosa obtenida en la descomposición térmica puede efectuarse muy bien en una columna de placas a través de la cual se bombea agua en
30 contracorriente respecto a la mezcla gaseosa. También pueden
24018

1 usarse para esta absorción otros métodos que son conocidos
por sí mismos. Si la solución acuosa que se obtiene en la
absorción y que contiene sulfito de amonio y/o hidrogenosul-
5 fito de amonio se pone en contacto con la mezcla de reacción
de lactama y ácido sulfúrico, se formará entonces dióxido
de azufre gaseoso que puede ser usado para la preparación
de trióxido de azufre. Si la solución acuosa obtenida en es-
ta absorción se mezcla en primer lugar con ácido sulfúrico
parcialmente neutralizado que no ha sido sometido a descom-
10 posición térmica y la mezcla resultante se pone en contacto
después con la mezcla de lactama y ácido sulfúrico, se for-
ma dióxido de azufre en dicha mezcla, que puede ser descar-
gado como gas y puede ser usado también para la preparación
de trióxido de azufre.

15 La sal de amonio a descomponer térmicamente en el
procedimiento según la invención puede ser tratada, si se
desea, junto con la sal de amonio obtenida en otro proceso,
por ejemplo sulfato de amonio obtenido en la llamada sínte-
sis de Raschig, para la preparación de sulfato de hidroxil-
20 amonio a partir de nitrito de amonio (véase, por ejemplo,
la Memoria Descriptiva de la Patente de Estados Unidos
2.785.954) y la conversión del sulfato de hidroxil-amonio
en ciclohexanona-oxima por medio de ciclohexanona. Parte de
la solución acuosa que contiene sulfito de amonio y/o hidro-
25 genosulfito de amonio y que se obtiene en la absorción de
la mezcla gaseosa con amoniaco y dióxido de azufre proceden-
te de la descomposición térmica, puede ser usada para otros
fines, por ejemplo la preparación de sulfato de hidroxil-am-
nio mediante dicha síntesis de Raschig.

1 rencia a las figuras que se acompañan y los ejemplos.

En la Figura 1, que muestra una instalación para preparar ϵ -caprolactama al tiempo que la mezcla de la transposición se neutraliza a hidrogenosulfato de amonio, A indica un reactor de transposición, B un dispositivo de neutralización, C un dispositivo de extracción para extraer la lactama formada, D un aparato para la evaporación y la descomposición de hidrogenosulfato de amonio y/o sulfato de amonio, E una instalación para preparar ácido sulfúrico u óleum, y F un dispositivo de absorción para la absorción en agua de gas que contiene NH_3 y SO_2 .

Se hace pasar ciclohexanona-oxima a través del conducto 1 al reactor de transposición A, que se carga también con óleum a través del conducto 10. La mezcla resultante de lactama y ácido sulfúrico circula a través del conducto 2 al dispositivo de neutralización B que se carga también, a través del conducto 16, con la solución acuosa obtenida mediante la absorción en agua, en el dispositivo de absorción F, de la mezcla gaseosa de amoniaco y dióxido de azufre procedente de la descomposición del hidrogenosulfato de amonio. Si se desea, puede añadirse más amoniaco a través del conducto 3. La mezcla neutralizada circula a través del conducto 4 al dispositivo de extracción C, donde la lactama se extrae con disolvente orgánico suministrado a través del conducto 5 y después se descarga en forma de una solución de lactama en el disolvente a través del conducto 6 a un dispositivo para la recuperación de lactama (no mostrado). La fase acuosa procedente del dispositivo de extracción C se hace pasar a través del conducto 7 al aparato para la descomposición de hidrogenosulfato de amonio D, efectuándose esta

1 descomposición por medio de un agente reductor, por ejemplo,
gas natural, suministrado a través del conducto de alimenta-
ción 13.

5 La mezcla gaseosa resultante que contiene NH_3 y SO_2
se hace pasar a través del conducto 8 al dispositivo de ab-
sorción F, donde el NH_3 y el SO_2 son absorbidos en agua su-
ministrada a través del conducto 17 y agua formada por con-
densación de vapor de agua en la mezcla gaseosa, y el gas
no absorbido se descarga a través del conducto 18.

10 El SO_2 formado en el dispositivo de neutralización
B se hace pasar a través del conducto 9 a la instalación pa-
ra la preparación de óleum E, que también se alimenta con
oxígeno a través del conducto 15, con vapor de agua a través
del conducto 14, siendo obtenido este vapor de agua en D por
15 evaporación de la solución cargada a través del conducto 7,
y, si se necesita, con azufre líquido a través del conducto
11. Los componentes líquidos dejados en D son descargados
del sistema a través del conducto 12.

20 En la Figura 2, A denota un reactor para la transpo-
sición de la ciclohexanona-oxima a ϵ -caprolactama, B un
neutralizador para la neutralización de la mezcla de lacta-
ma y ácido sulfúrico, C un dispositivo de extracción para
la extracción de lactama de la mezcla de lactama e hidrogeno-
sulfato de amonio formado en la neutralización parcial, D
25 un neutralizador para la neutralización de hidrogenosulfa-
to de amonio, E una instalación para la evaporación y la des-
composición por reducción del hidrogenosulfato de amonio, F
una instalación de ácido sulfúrico u óleum, y G un absorbe-
dor para la absorción en agua de gas que contiene NH_3 y SO_2 .
Puede cargarse NH_3 adicional a G a través del conducto 5.

1 Se carga ciclohexanona-oxima a través del conduc-
to 1 al reactor de transposición A, por ejemplo, un reactor
de mezclado provisto de agitador o un recipiente con un ci-
5 clón de mezclado, que, a través del conducto 2, se carga
también con ácido sulfúrico u óleum procedente de la insta-
lación F de ácido sulfúrico u óleum.

La mezcla circula a través del conducto 3 al neu-
tralizador B, que se carga a través del conducto 4 con una
solución de sulfato de amonio procedente del neutralizador
10 D de hidrogenosulfato de amonio.

La mezcla de transposición parcialmente neutraliza-
da fluye a través del conducto 6 al dispositivo de extrac-
ción C, a través del conducto 7, que se carga con un agente
de extracción para la caprolactama, en el que el ácido sul-
fúrico, sulfato de amonio e hidrogenosulfato de amonio son
15 poco solubles, por ejemplo benceno, tolueno, 1,2-dicloroeta-
no, cloroformo ó 1,1,2,2-tetracloroetano. La caprolactama
disuelta en el agente de extracción se descarga desde el sis-
tema a través del conducto 13 y se hace pasar a un disposi-
20 tivo para la recuperación de lactama (que no se indica).
La solución acuosa resultante de hidrogenosulfato de amonio
se descarga a través del conducto 8. Parte de la solución
de hidrogenosulfato de amonio descargada a través del con-
ducto 8 se hace pasar a través del conducto 10 al dispositi-
25 vo de descomposición E, donde, bajo condiciones reductoras,
se descompone por medio de gas natural cargado a través del
conducto 17 para formar una mezcla gaseosa que contiene amo-
niaco y dióxido de azufre.

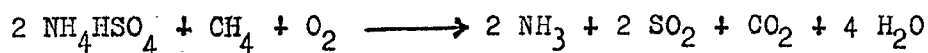
Esta mezcla gaseosa se hace pasar a través del con-
ducto 11 al absorbedor G, donde el NH_3 y el SO_2 son absorbi-

1 dos en agua suministrada a través del conducto 14 y agua for-
mada por condensación del vapor de agua en la mezcla gaseo-
sa y el gas no absorbido se descarga a través del conducto
5 15. En el neutralizador D se convierte hidrogenosulfato de
amonio en sulfato de amonio, por medio de hidrogenosulfito
de amonio formado en G y cargado a través del conducto 16.
Una mezcla gaseosa que contiene principalmente dióxido de
azufre escapa del neutralizador D y se hace pasar a través
del conducto 12 a la instalación F de ácido sulfúrico u
10 óleum.

Ejemplo I

15 Se preparan 36,9 kilomoles de ϵ -caprolactama
por hora según el diagrama de la Figura 1. La neutraliza-
ción de la mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico
se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura
de 40°C. La lactama resultante se extrae con cloroformo.

20 La descomposición térmica del hidrogenosulfato de
amonio se lleva a cabo a 550°C con adición de gas natural y
aire del modo descrito en la Memoria Descriptiva de la Pa-
tente Británica 1.014.945. Esta descomposición puede ser re-
presentada por la ecuación de reacción:



25 La composición de las diversas corrientes de produc-
to se muestra en la Tabla 1. Se supone que el rendimiento
de la producción de SO_2 es del 100% y el de la producción
de NH_3 de 80%. La transposición de la oxima a la lactama se
lleva a cabo con óleum. El SO_3 en el óleum ha sido calcula-
do como ácido sulfúrico.

Tabla 1

Corriente	oxima	lactama	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	(NH ₄) ₂ S	O ₃	H ₂ O	SO ₂	NH ₃	CO ₂	N ₂	CHCl ₃	CH ₄
1	36,9													
2		36,9	56											
3							11,8							
4		36,9	26,5	29,5				551						
5													105	
6		36,9											105	
7			26,5	19,5				551						
8								444	56	47,2	71	479		
9								3	56					
10														
13														71
16					26,5	29,5		498						
17								143						
18								33			71	479		

En esta tabla 2 moles de NH₄H₂SO₄ son igualados con 1 mol de (NH₄)₂SO₄ + 1 mol de H₂SO₄ y 2 moles de NH₄H₂SO₃ son igualados con 1 mol de (NH₄)₂SO₃ + 1 mol de H₂SO₃

1 Tabla 1

Corriente	oxima	lactama	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	(NH ₄) ₂ S	O ₃
5	1	36,9					
	2		36,9	56			
	3						
	4		36,9	26,5	29,5		
	5						
10	6		36,9				
	7			26,5	19,5		
	8						
	9						
15	10			56			
	13						
	16					26,5	29,5
	17						
	18						

20 En esta tabla 2 moles de NH₄HSO₄ son igualados con 1 mol de (NH₄)₂SO₄ +
 2 moles de NH₄HSO₃ son igualados con 1 mol de (NH₄)₂SO₃ + 1 mol de H₂SO₃

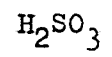
25

30

24018

O ₃	H ₂ O	SO ₂	NH ₃	CO ₂	N ₂	CHCl ₃	CH ₄
			11,8				
551						105	
						105	
551							
444	56		47,2	71	479		
3	56						
							71
498							
143							
33				71	479		

SO₄ + 1 mol de H₂SO₄ y



1 Ejemplo II

5 Se preparan 36,9 kilomoles de ϵ -caprolactama por hora según el diagrama de la Figura 2. La neutralización de la mezcla de lactama y ácido sulfúrico se efectúa a presión atmosférica y 40°C por medio de sulfato de amonio obtenido por reacción de hidrogenosulfato de amonio con hidrogenosulfito de amonio, al tiempo que se separa dióxido de azufre. Las otras etapas del procedimiento se llevan a cabo del mismo modo que en el Ejemplo I. La composición de las diversas corrientes de producto, en kilomoles por hora, se muestran en la Tabla 2, donde han sido supuestos los mismos rendimientos que en el Ejemplo I.

15
20
25
30
24018

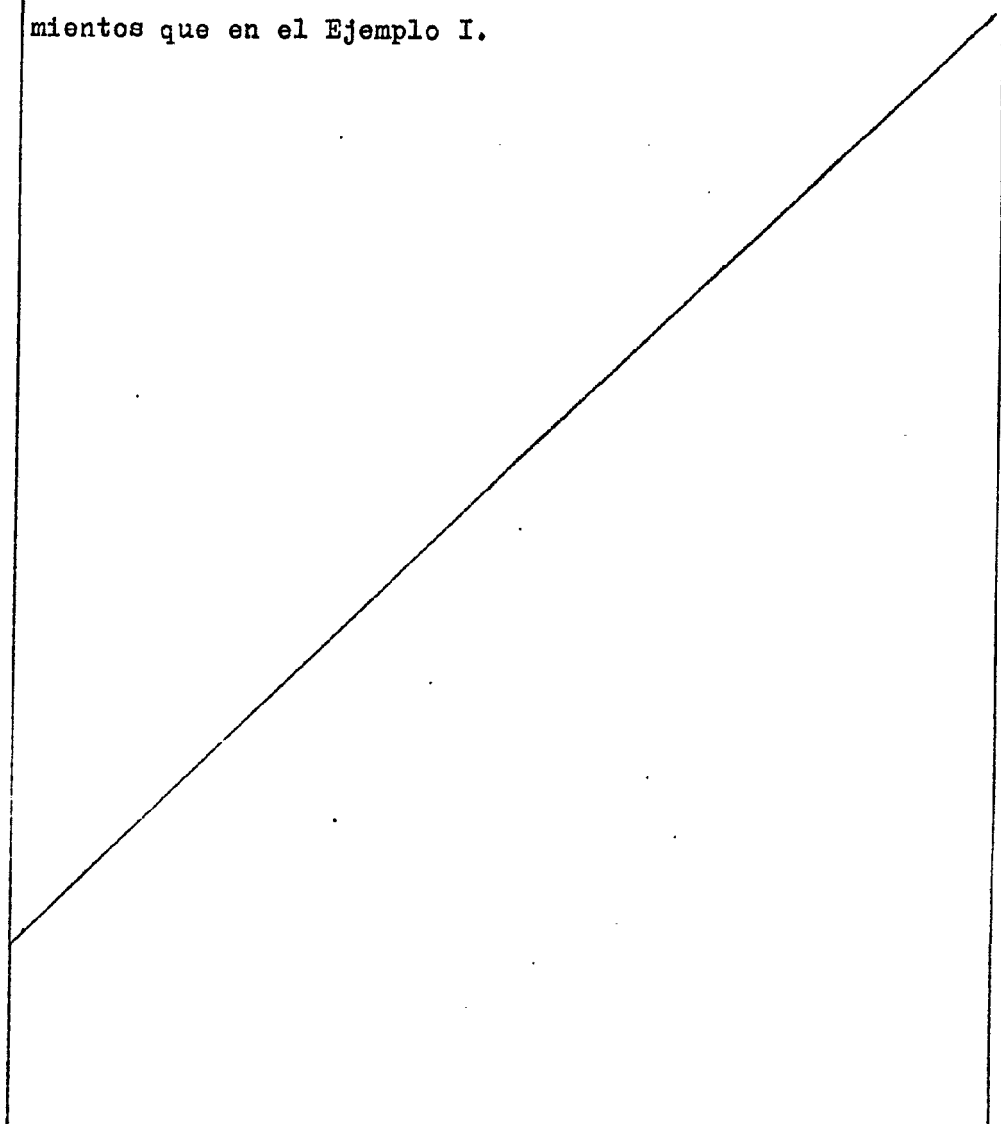


Tabla 2

corriente	oxima	lactama	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₃	SO ₂	H ₂ O	SO ₂	NH ₃	CO ₂	N ₂	CHCl ₃	CH ₄
1	36,9													
2			56											
3	36,9		56											
4				62,3			1164							
5									11,8					
6		36,9	56	62,3			1164							
7													105	
8			56	62,3			1164							
9			29,5	32,8			61,3							
10			26,5	29,5			551							
11							444	56	47,2	71	479			
12							3	56					105	
13		36,9												
14							143							
15							33				71	479		
16					26,5	29,5	498							
17														71

Lo que se indica acerca del NH₄HSO₄ y el NH₄H₂SO₃ en la tabla 1 se aplica aquí también.

1

Tabla 2

5

10

15

20

25

corriente	oxima	lactama	H ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₃
1	36,9					
2			56			
3		36,9	56			
4				62,3		
5						
6		36,9	56	62,3		
7						
8			56	62,3		
9			29,5	32,8		
10			26,5	29,5		
11						
12						
13		36,9				
14						
15						
16					26,5	29,5
17						

Lo que se indica acerca del NH₄HSO₄ y el NH₄HSO₃ en la tabla 1 se aplica

$2SO_3$	H_2O	SO_2	NH_3	CO_2	N_2	$CHCl_3$	CH_4
1164							
			11,8				
1164						105	
1164							
613							
551							
444	56		47,2	71	479		
3	56						
						105	
143							
33				71	479		
498							
							71

aplica aquí también.

REIVINDICACIONES

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:

1ª.- Un procedimiento para la recuperación de ϵ -caprolactama a partir de una mezcla de reacción de ϵ -caprolactama y ácido sulfúrico, en que el ácido sulfúrico, después de neutralización total o parcial con formación simultánea de una sal de amonio, se separa de la lactama y se usa un disolvente orgánico para formar una solución de lactama en el disolvente orgánico a partir de la cual se recupera la lactama, caracterizado porque la totalidad o parte del ácido sulfúrico neutralizado total o parcialmente, es sometido a descomposición térmica para formar una mezcla gaseosa que contiene amoniaco y dióxido de azufre, se pone en contacto con agua esta mezcla gaseosa en un dispositivo de absorción para formar una solución acuosa que contiene sulfito de amonio y/o hidrogenosulfito de amonio, y esta solución acuosa, bien como tal o después de ser mezclada con ácido sulfúrico parcialmente neutralizado que no ha sido sometido a descomposición térmica, se usa en la neutralización de la mezcla de reacción de lactama y ácido sulfúrico al tiempo que se descarga el dióxido de azufre formado en esta neutralización y/o dicha mezcla.

2ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ϵ -CAPROLACTAMA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para

1 los fines que se han especificado.

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

Madrid, 01.FEB.1978

5

P. A.

Alberto de Eizaburu
For Power,

10

15

20

25

24018
LBG.

32118

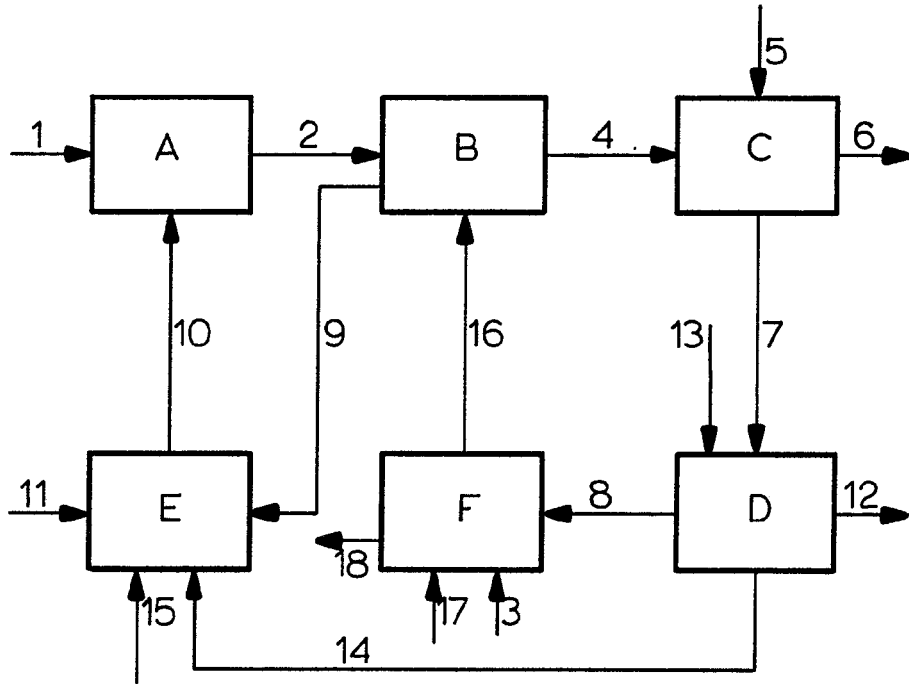


FIG.1

Alberto de Kabanus
1970-1971

6 7 9 7 6

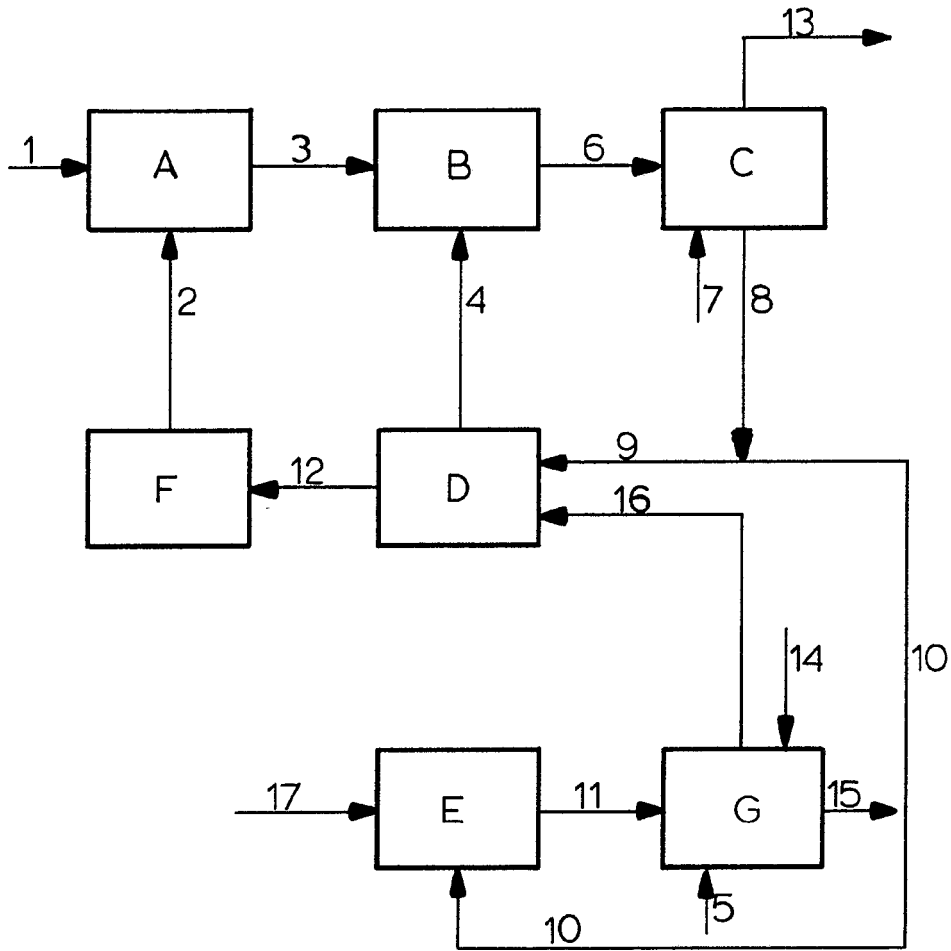


FIG.2

Albergo & F. Zamboni
Per Fidia