

9 NOV 1960

271059



PATENTE DE INVENCION

Br. 38.432/60.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de recuperación de caprolactam
" y sulfato amónico "

=====

Solicitante:

COURTAULDS LIMITED, entidad inglesa residente en:
16, St.Martin's-leGrand, LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la recuperación de compuestos químicos y en especial a la recuperación de caprolactam y sulfato amónico de mezclas que contengan caprolactam y ácido sulfúrico concentrado.

5.



271 359

Las Memorias de las Solicitudes de Patente Británica nº 31.956 /59, 31.957 /59 y

10.351 /60 describen procedimientos para la fabricación de caprolactam, en los que un compues-

5. to que contenga un grupo ciclohexilo con un átomo de carbono terciario en el anillo, en especial áci- do hexahidrobenczoico o un derivado del mismo, se

hace reaccionar con un agente de nitrosilación, en presencia de ácido sulfúrico concentrado, y,

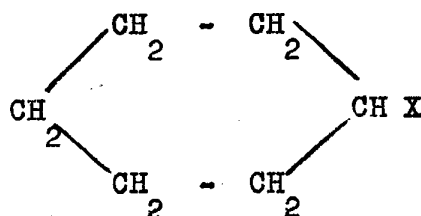
10. con preferencia, en presencia también de trióxido de azufre libre. Con el ácido hexahidrobenczoico, la reacción de nitrosilación dá por resul-

tado la formación de caprolactam con la consi- guiente evolución o desprendimiento de dióxido

15. de carbono. El ácido nitrosil sulfúrico (NO.O.SO₃ H) es un ejemplo de un agente de nitrosilación que puede emplearse.

Los compuestos que reaccionan con agen- tes de nitrosilación para formar caprolactam, son

20. los que se ajustan a la fórmula general

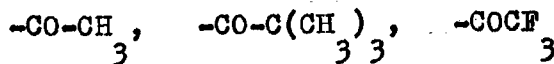
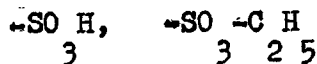
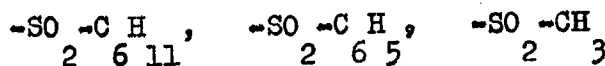
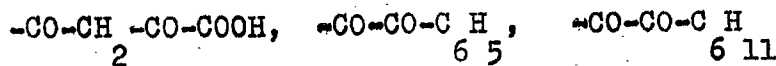
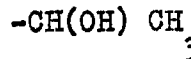
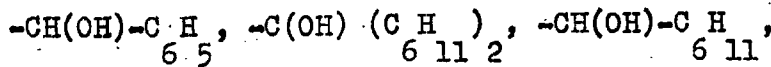
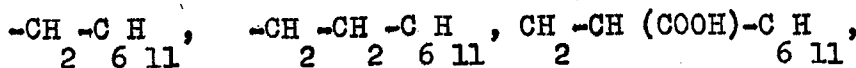
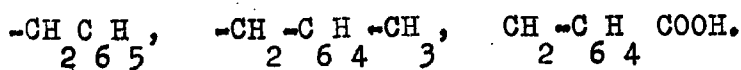
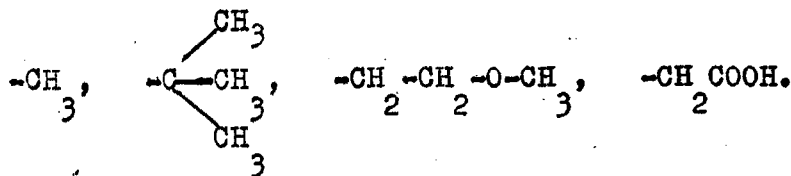


en la que X puede ser una serie de grupos sus- tituyentes monovalentes que comprende (a) un gru- po aril ketónico que puede representarse por



271859

- CO-Ar, siendo Ar un grupo arilo tal como se describe y reivindica en la Memoria de la Solicitud mencionada nº 31.956/ 59, (b) un grupo carboxilo, tal como en el ácido hexahidrobenczoico, y también
5. derivados de este ácido, tales como una sal, éster cloruro de ácido, anhídrido, nitrilo o amida de ácido hexahidrobenczoico, como se describe y reivindica en la Memoria de la Solicitud indicada nº 31.957 /59, y (c) los grupos siguiente como
10. se describen y reivindican en la citada Memoria nº 10.351/60.





Los agentes de nitrosilación que pueden emplearse son el ácido nitrosil sulfúrico como se mencionó, y su anhídrido, sales de ácido nitroso tal como el nitrito sódico, potásico y amónico; nitritos alquílicos tales como los nitritos etílico, propílico, butílico o amílico; el anhídrido nitroso (N O) u óxido nítrico, en presencia de O_2 , y los haluros de nitrosilo tales como el cloruro o el bromuro de nitrosilo.

10. Como antes se indica, todos los agentes de nitrosilación requieren la presencia de ácido sulfúrico, y en el caso de sales de ácido nitroso, los nitritos alquílicos y el anhídrido nitroso, es necesario el trióxido de azufre para la reacción, y en todos los demás casos, aunque no es esencial, se prefiere la presencia del trióxido de azufre libre, aunque no es esencial.

La mezcla de reacción obtenida de la nitrosilación del compuesto ciclohexílico, contiene el caprolactam disuelto en el ácido sulfúrico concentrado y, para recuperar aquél cuerpo, es corriente neutralizar el ácido con un álcali tal como sosa cáustica o carbonato sódico, o, más corrientemente amoníaco, y luego extraer el caprolactam del líquido neutralizado, con un disolvente adecuado tal como cloroformo o cloruro de metileno.

25. A continuación, el sulfato amónico o el sulfato sódico pueden obtenerse como subproducto. La neutralización de la mezcla de reac-



271859

ción, especialmente cuando se utiliza amoníaco, se ha comprobado que dá lugar a dificultades por formarse materiales bituminosos y resinosos en cierto grado, durante la nitrosilación y que
5. tienden a separarse con el sulfato amónico, con el resultado de que el subproducto se decolora.

Este invento proporciona un procedimiento perfeccionado para la recuperación del caprolactam, en el que el sulfato amónico se recupera también en una forma prácticamente exenta de materiales bituminosos.
10.

De acuerdo con este invento, la neutralización de la mezcla de reacción caprolactam-ácido sulfúrico, con amoníaco, se lleva a la etapa en que el valor del pH de la mezcla es del orden de 6 a 6,5.
15.

La mezcla se deja reposar a continuación para que se separen dos capas, la más ligera de las cuales contiene la mayor parte del caprolactam y casi todo el material bituminoso, y la más densa de ambas contiene la mayor parte del sulfato amónico. Las capas se separan y después de un nuevo ajuste de los valores del pH por encima de 7, para asegurar la neutralización completa del ácido, el caprolactam de ambas capas se recupera por un tratamiento con un disolvente adecuado, y el sulfato amónico de la capa más densa, se recupera por cristalización. Por conveniencia se denominará la capa más ligera, capa de caprolactam, y la capa más densa, capa de sul-
20.
25.
30.



fato amónico.

271 859

5. Este invento se funda en la observación de que a un pH de 6 a 6,5 la solubilidad del material bituminoso en la solución de sulfato amónico, es tan reducida que prácticamente todo el material se disuelve en la capa de caprolactam; como resultado, la capa de sulfato amónico solo se colorea ligeramente.

10. El material bituminoso de la capa de caprolactam tiene un efecto muy pequeño o nulo en la extracción del caprolactam o en su pureza y rendimiento y, consiguientemente, permanece figurando como capa semilíquida que puede desecharse. Después de la extracción del caprolactam de la capa de sulfato amónico, el agua presente se evapora y el sulfato amónico obtenido, como máximo, es de color amarillo, y puede obtenerse cristales blancos, con buen rendimiento por cristalización.

20. Antes de extraer el caprolactam de la mezcla de reacción, se prefiere separar el material de partida inalterado, por ejemplo ácido hexahidrobenczoico, por un disolvente de extracción apropiado, tal como el ciclohexano.

25. Este invento se aclara por el ejemplo siguiente; todas las partes son en peso.

E J E M P L O

30. Una mezcla de reacción obtenida haciendo reaccionar ácido hexahidrobenczoico sin reaccionar, mediante ciclohexano, tenía la composición



271810

siguiente:

	Caprolactam	40 partes
	Acido sulfúrico	160 "
	Agua	322 "
5.	Material bituminoso	6,8 "
	Otras impurezas	4,0 "

Esta mezcla se neutralizó para un pH de 6, con 55,6 partes de gas amoníaco y se dejó reposar. Las dos capas que se formaron, se separaron a continuación. La capa de caprolactam superior, contenía 35 partes de caprolactam, 2 partes de sulfato amónico y todas las 6,8 partes de material bituminoso.

Se trató con amoníaco para elevar el pH a 8 - 9, y se extrajo el caprolactam con cloruro de metileno.

La capa inferior de sulfato amónico, que contenía 5 partes de caprolactam, 210 partes de sulfato amónico y 303 partes de agua, se neutralizó también para un pH de 8 - 9 con amoníaco, y el caprolactam se extrajo con cloruro de metileno.

Los dos extractos de cloruro de metileno, se mezclaron a continuación y se evaporaron a sequedad, para dar 40,6 partes de caprolactam con una pureza del 98%. La capa de sulfato amónico se evaporó a sequedad para obtener 210 partes de sulfato amónico de una pureza del 98 % color de ante. Con el material de desecho bituminoso, solamente se perdieron 2 partes de sulfato



271 859

amónico.

N O T A
=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que este invento se refiere a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra nº 38.432 /60 con fecha de 9 de noviembre de 1.960, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España : " PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE CAPROLACTAM Y SULFATO AMONICO "; caracterizándose por lo siguiente.
- 1ª.- Procedimiento de recuperación de caprolactam y sulfato amónico, caracterizado por partirse de una mezcla de reacción obtenida por nitrosilación, en presencia de ácido sulfúrico, de un compuesto que contenga un grupo ciclohexilo con un átomo de carbono terciario en el anillo, y además, por comprender el neutralizar la citada mezcla de reacción con amoníaco hasta una fase en la que el valor del pH de la mezcla es del orden de 6 a 6,5; el dejar

271 859



- la mezcla en reposo para que se separe en dos capas; el separar éstas; el añadir más amoníaco a la capa más ligera y a la más pesada, para completar la neutralización del ácido en ambas capas; el extraer el caprolactam de las dos capas con un disolvente para dicho cuerpo, y el recuperar el sulfato amónico de la capa más densa.
- 5.
10. 2^a.- Procedimiento de recuperación de caprolactam y sulfato amónico, caracterizado por partirse de una mezcla de reacción obtenida nitrosilando ácido hexahidrobenczoico en presencia de ácido sulfúrico, y además por comprender el neutralizar la mezcla de reacción citada, con amoníaco, hasta una fase en la que el valor del pH de la mezcla es del orden de 6 a 6,5; el dejar que la mezcla repose para que se separe en dos capas; el separar las dos capas resultantes añadiendo más amoníaco a la capa más ligera y a la más densa para completar la neutralización del ácido en las dos; el extraer caprolactam de ambas capas con un disolvente para el mismo, y el recuperar el sulfato amónico de la capa más densa.
- 15.
- 20.
25. 3^a.- Procedimiento de recuperación de caprolactam y sulfato amónico, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado por comprender la etapa adicional de extraer ácido hexahidrobenczoico inalterado, de la mezcla de reacción, antes de su neutralización con amoníaco.
- 30.



2718

co.

4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3^a, caracterizado por que el ácido hexahidrobenczoico inalterado, se extrae con ciclohexano.

5^a.- " Procedimiento de recuperación de caprolactam y sulfato amónico "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

1961

COERTAUDLS LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MOSES
P. E.