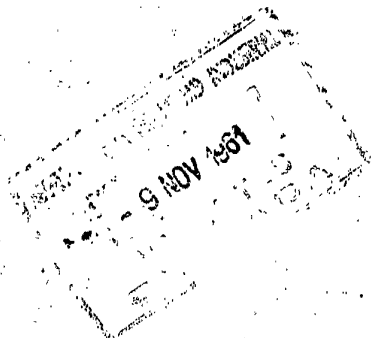


271860

PATENTE DE INVENCION

Br. 38433/60.



## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de caprolactam "

=====

*Solicitante:*

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

=====

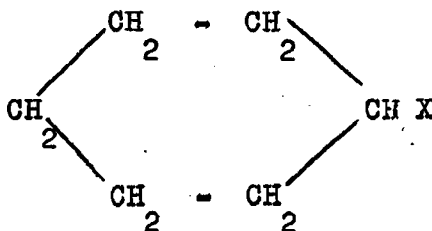
Este invento se refiere a la fabricación de productos químicos y se relaciona, especialmente, con la fabricación de caprolactam.

Las Memorias de las solicitudes de  
5. Patente Británica núms. 31956/59, 31957/59 y

271860



- 10351/60 describen procedimientos para la fabricación de caprolactam, en los que un compuesto que contiene un grupo ciclohexilo con un átomo de carbono terciario en el anillo, en especial
5. el ácido hexahidrobenczoico o un derivado del mismo, se hace reaccionar con un agente de nitrosilación en presencia de ácido sulfúrico y, con preferencia, también en presencia de trióxido de azufre libre. Con el ácido hexahidrobenczoico,
10. la reacción de nitrosilación dá por resultado la formación de caprolactam con la evolución simultánea de dióxido de carbono. El ácido nitrosil sulfúrico (NO.O.SO<sub>3</sub> H) es un ejemplo de un agente de nitrosilación susceptible de empleo.
15. Los compuestos que reaccionan con agentes de nitrosilación para formar caprolactam, son los que se ajustan a la fórmula general,



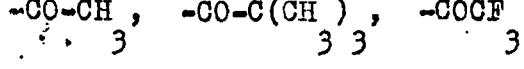
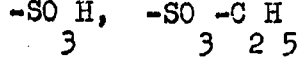
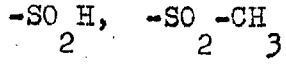
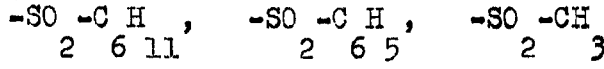
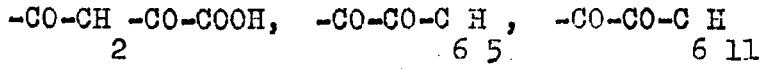
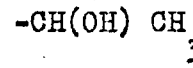
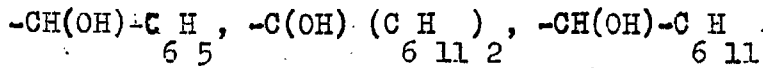
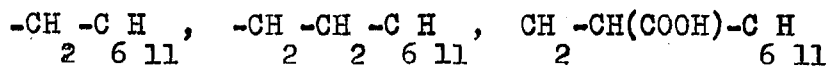
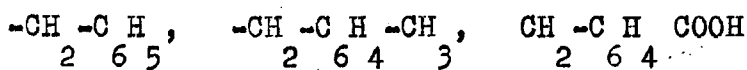
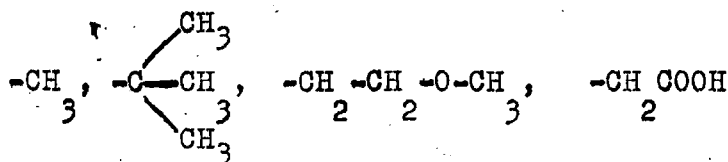
20. en la que X puede ser una variedad de grupos sustituyentes monovalentes que comprenden (a) un grupo aril ketónico que puede representarse por -CO-Ar, siendo Ar un grupo arilo tal como se describe y reivindica en la Memoria de la mencionada

271 860



5. Solicitud nº 31.956/59, (b) un grupo carboxilo tal como en el ácido hexahidrobenczoico, y también derivados de este ácido, tal como una sal, éster, cloruro ácido, anhídrido, nitrilo o amida de ácido hexahidrobenczoico, como se describe y reivindica en la Memoria de la mencionada solicitud nº 31.957/59, y (c) los grupos siguientes, como se describen y reivindican en la mencionada Solicitud 10.351/60.

10.



Los agentes de nitrosilación que pueden emplearse son el ácido nitrosil sulfúrico, co-

271 860



- mo antes se indicó, y su anhídrido; sales del ácido nitroso, tales como los nitritos sódico, potásico y amónico; nitritos alifáticos tales como los nitritos etílico, propílico, butílico o amílico; anhídrido nitroso ( $\text{N O}_{23}$ ) u óxido nítrico en presencia de oxígeno, y haluros de nitrosilo tales como cloruro o bromuro de nitrosilo. Como antes se indica, todos los agentes de nitrosilación requieren la presencia de ácido sulfúrico y, además, en el caso de sales de ácido nitroso, los nitrilos alifáticos y el anhídrido nitroso, se precisa trióxido de azufre libre para la reacción, y en todos los demás, casos, se prefiere la presencia de trióxido de azufre libre, aunque no es esencial.
- 5.
- 10.
- 15.

Al aplicar el procedimiento para la fabricación de caprolactam, por los procedimientos antes descritos, se ha propuesto usar un solvente, por ejemplo ciclohexano, que sirve además como agente de transmisión de calor.

20.

Se ha comprobado que el tetracloruro de carbono es un solvente transmisor de calor especialmente ventajoso, para usarse en la obtención de caprolactam por los procedimientos citados anteriormente y especialmente para la reacción en la que el ácido hexahidrobenzoico se trata con un reactivo de nitrosilación.

25.

El resultado de hacer reaccionar el ácido hexahidrobenzoico con ácido nitrosil sulfúrico, en presencia de un solvente de transmi-

30.



2719

sión térmica, es el producir una mezcla de reacción de dos fases que comprende en las dos capas el solvente, el caprolactam, formado, el ácido sulfúrico y el ácido hexahidrobenczoico inalterado.

5. La primera etapa en la recuperación del caprolactam, consiste generalmente en eliminar el ácido hexahidrobenczoico inalterado, la mayor parte del cual se encuentra ya en la capa de solvente, pero parte del cual se halla disuelto en la capa acuosa y se extrae por tanto utilizando una nueva aportación de solvente. La etapa inmediata es la neutralización del ácido sulfúrico, y ésta vá seguida por la recuperación del caprolactam, utilizando un solvente de extracción. Estas etapas pueden llevarse a cabo del modo descrito en la solicitud de Patente presentada con esta misma fecha, a nombre de la misma razón social y bajo el nº
- 10.
- 15.
20. Constituye una ventaja acusada del empleo de tetracloruro de carbono, como solvente de transmisión térmica, el que puede utilizarse como solvente de extracción para el ácido hexahidrobenczoico y a la vez para el caprolactam, limitando así a uno el número de solventes precisos para todo el procedimiento. Esto se hace posible por el hecho de que el coeficiente de división en el tetracloruro de carbono entre el ácido hexahidrobenczoico y el caprolactam, tal como
- 25.
30. se halla presente en la mezcla de reacción, es



271900

tal que, virtualmente, el tetracloruro de carbono no arrastre caprolactam alguno en la primera etapa de extracción mediante solvente.

5. Después de la neutralización del ácido sulfúrico, el tetracloruro de carbono se utiliza nuevamente para recuperar el caprolactam, y el ácido hexahidrobenczoico se recupera prácticamente por completo y libre de caprolactam.
10. Constituye una nueva ventaja el que con el tetracloruro de carbono, las densidades de las dos capas de la mezcla de reacción son aproximadamente iguales de tal modo que la mezcla de las dos capas (la de solvente y la de ácido sulfúrico impuro) por agitación, se simplifica considerablemente.
- 15.

- Además, el tetracloruro de carbono a diferencia del cloruro de metileno, no se asocia con el caprolactam, de modo que la separación de las últimas trazas del solvente de extracción, por destilación, para recuperar el caprolactam, se simplifica también.
- 20.

Este invento se aclara por el ejemplo siguiente.

#### E J E M P L O

25. Se calentó con reflujo en un recipiente provisto de agitación y dotado de condensador de reflujo, una solución de ácido hexahidrobenczoico en tetracloruro de carbono constituida por 300 g. de tetracloruro de carbono y 65 g. de ácido hexahidrobenczoico puro y 43 g. de ese ácido ya
- 30.



271860

- utilizado. A la solución, sometida a reflujo, de tetracloruro de carbono, se le añadió lentamente, en el período de 5 minutos, una solución en ácido sulfúrico bruto, de sulfato de nitrosilo, constituida por 67,6 g. de  $\text{NOHSO}_4$ , 41,2 g. de  $\text{SO}_3$  y 8 g. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La mezcla se dejó reaccionar durante otros 15 minutos durante los cuales se desprendió dióxido de carbono. Durante la reacción, se obtuvo una buena mezcla entre el tetracloruro de carbono y la mezcla de reacción. Aún cuando el agitador se detuvo, la proporción de separación de tetracloruro de carbono y de la solución de ácido sulfúrico, fué muy lenta a causa de la analogía de densidades de las dos soluciones.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Cuando la reacción se completó, la mezcla de reacción se escurrió sobre 277 g. de hielo y el recipiente de reacción se lavó con 100 g. de agua. La mezcla, con el agua de lavado, se trasladó a un embudo de separación y se separó la capa de tetracloruro de carbono. La capa de ácido sulfúrico se extrajo dos veces con 50 g. de tetracloruro de carbono. Los extractos se combinaron y se evaporaron a sequedad. El rendimiento de ácido hexahidrobenczoico recuperado, que estaba prácticamente libre de caprolactam, fué de 53,2 g.

El ácido sulfúrico se neutralizó con amoniaco, y el caprolactam se extrajo utilizando tetracloruro de carbono de acuerdo con el proce-



271 860

dimiento descrito en la Solicitud antes citada  
nº :

El rendimiento de caprolactam final  
fué de 46 g.

5. Rendimiento sobre la base de ácido  
hexahidrobenczoico 93.9 %  
Rendimiento sobre la base de NOHSO 76.0 %  
Acido sulfúrico empleado por libra<sup>4</sup>  
de caprolactam bruto producido 4,00libras
10. Rendimiento de (NH ) SO en forma  
de cristales amarillo pálido pure-  
za 98,5 % 96 %

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturale-  
za del invento, así como la manera de realizarlo  
en la práctica, debe hacerse constar que las dis-  
posiciones anteriormente indicadas son suscepti-  
bles de detalle en cuanto no alteren su princi-  
pio fundamental. También se hace constar que el
20. invento corresponde a una solicitud de Patente  
presentada en Inglaterra nº 38.433 /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 consti-  
tuye la esencia del referido invento, y por lo
25. que se solicita Patente de Invención por 20 años  
en España : " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE CA-  
PROLACTAM "; caracterizándose por lo siguiente.



71890

5. 1ª.- Procedimiento de obtención de caprolactam, caracterizado por hacerse reaccionar un compuesto que contenga un grupo ciclohexilo dotado de un átomo de carbono terciario en el anillo, con un agente de nitrosilación, en presencia de ácido sulfúrico y porque la reacción se realiza en presencia de tetracloruro de carbono como solvente de transmisión térmica.

10. 2ª.- Procedimiento de obtención de caprolactam, caracterizado por hacerse reaccionar ácido hexahidrobenczoico con un agente de nitrosilación, en presencia de ácido sulfúrico, y porque la reacción se lleva a cabo en presencia de tetracloruro de carbono, como solvente de transmisión térmica.

3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de nitrosilación empleado es el ácido nitrosil, sulfúrico.

20. 4ª.- " Procedimiento de obtención de caprolactam "; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

COURTAULDS LIMITED.  
P. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO