

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 438.

263204



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de ciclohexanona".

=====

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, Nueva York 16, (N.Y.).EE. UU.
de A.

=====

Este invento se refiere a perfeccionamientos en la producción de ciclohexanona y, se refiere más especialmente, a la obtención de ciclohexanona por deshidrogenación catalítica de los productos de oxidación parcial derivados del ciclohexano.

5.



Con anterioridad, se ha acostumbrado a deshidrogenar el ciclohexanol para convertirlo en ciclohexanona utilizando como catalizadores, latón o bronce, u otros metales. De acuerdo con el estado actual de la técnica, el bronce o latón rojo es el agente catalítico preferido para la obtención de ciclohexanona por deshidrogenación,

Los ensayos comprueban que el latón o bronce es un catalizador muy superior al óxido de cinc en la deshidrogenación del ciclohexanol puro. Además, la actividad del latón o bronce no se menoscaba cuando se deshidrogena una mezcla de ciclohexanona pura y ciclohexanol puro. Por el contrario, cuando se utiliza el óxido de cinc para catalizar la deshidrogenación de dicha mezcla, su eficiencia catalítica se afecta adversamente.

Sin embargo, un catalizador de latón o bronce no es completamente satisfactorio en la deshidrogenación de una mezcla que contenga ciclohexanol "impuro", tal como el aceite producto resultante de la oxidación parcial de la ciclohexanona con oxígeno molecular. Cuando se pasa por encima de latón o cobre rojo una mezcla que contenga ciclohexanol y ciclohexanona, derivados del ciclohexano, o no se presenta la deshidrogenación, o si esta se inicia, el catalizador pierde rápidamente su actividad, se deteriora y no puede restablecerse luego la actividad del mismo.

Constituye por tanto un objeto importante de este invento, el proporcionar un procedimiento perfeccionado para la obtención de ciclohexanona, que comprenda las etapas de deshidrogenar una mezcla rica en ciclohexanol, en fase de vapor, en presencia de un catalizador de óxido de cinc para formar ciclohexanona, y recuperar ésta.



Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para deshidrogenar ciclohexanol, que comprenda las etapas de deshidrogenar un suministro impuro de ciclohexanol en fase de vapor, en presencia de catalizador de óxido de cinc, para producir ciclohexanona en buen rendimiento y recuperarla.

Otro objeto de este invento es proporcionar, en la deshidrogenación de ciclohexanol para obtener la ciclohexanona, un método perfeccionado de aumentar el rendimiento de ciclohexanona, que comprenda las etapas de deshidrogenar un suministro impuro de ciclohexanol en fase de vapor, en presencia de óxido de cinc como catalizador, y de recuperar el producto de deshidrogenación de la ciclohexanona, obtenido de este modo.

Todavía otro objeto de este invento es proporcionar un método perfeccionado de deshidrogenar catalíticamente el ciclohexanol, utilizando ciclohexanol impuro, como material a deshidrogenar, y óxido de cinc como catalizador, y en el que se consigan rendimientos más elevados de ciclohexanona y una mayor duración del catalizador.

Otros objetos, características y ventajas de este invento resultarán evidentes para los peritos en la materia, de la descripción detallada siguiente de algunos tipos preferidos de aquél.

Los objetos de este invento pueden lograrse proporcionando un catalizador de deshidrogenación que contenga óxido de cinc. Se ha comprobado que puede obtenerse un rendimiento sorprendentemente bueno de ciclohexanol, partiendo de un suministro "impuro" de ciclohexanol, por el procedimiento de deshidrogenación catalizado mediante óxi-



do de cinc, a que este invento se refiere.

La denominación "ciclohexanol impuro" tal como se emplea en esta memoria, está destinada a aplicarse en general a una fracción obtenida oxidando ciclohexano con un

5. gas que contenga oxígeno molecular, tal como el aire, y desprendiendo o eliminando el ciclohexano sin reaccionar, del producto de oxidación del ciclohexano, y separando por destilación una fracción que contenga una mezcla de ciclohexanol, ciclohexanona, e impurezas incidentales. Sin embargo, el "ciclohexanol impuro" a utilizar en la aplicación práctica de este invento, puede comprender también una mezcla, libre de ciclohexanona, de ciclohexanol e impurezas incidentales. Las impurezas pueden contener productos oxigenados tales como aldehídos, esterés, ácidos y éteres.
10. Con preferencia, la fracción "ciclohexanol impuro" como antes se ha definido, es tal que antes de la deshidrogenación se ha tratado con una solución acuosa diluida cáustica o alcalina, tal como hidróxido potásico o sódico, prefiriéndose una solución al 10% de hidróxido sódico acuoso. El tratamiento alcalino es eficaz para retirar de la fracción destilada las impurezas tales como los esterés y ácidos fácilmente saponificables, y los materiales solubles en agua.
- 15.
- 20.

25. Una característica de este invento, implica la deshidrogenación de una mezcla que contenga ciclohexanol "impuro" sometiéndola a la deshidrogenación en presencia de un catalizador de óxido de cinc, para formar ciclohexanona. Este procedimiento, no solo elimina la necesidad de utilizar un suministro de material a base de ciclohexanol de elevada pureza, sino que además proporciona más
- 30.

263204



ciclohexanona de la que puede obtenerse por la deshidrogenación de ciclohexanol prácticamente puro, catalizado con óxido de cinc.

5. Con objeto de indicar todavía más completamente la naturaleza de este invento, los ejemplos siguientes pueden tomarse como ejemplos típicos del procedimiento, debiendo entenderse que estos ejemplos se facilitan como aclaratorios solamente, sin que deban tomarse como límite del alcance de dicho invento.

10. En los ejemplos que figuran a continuación, se describen ensayos típicos de deshidrogenación de mezclas de ciclohexanol realizados de acuerdo con el procedimiento antes indicado. En estos ensayos, se deshidrogenan en condiciones análogas, suministros de ciclohexanol prácticamente puros e impuros. Se observa que la deshidrogenación catalítica del material de ciclohexanol impuro, de acuerdo con este invento, dá por resultado una conversión notablemente superior y una selectividad para la ciclohexanona mucho más elevada que cuando se utiliza un material de alimentación de ciclohexanol puro.

EJEMPLO 1.

25. Se llena con 60 cc (65 g.) de bolitas de óxido de cinc (1/16") un tubo reactor de vidrio de 30" de longitud y de 7/8" de diámetro interior. La parte del tubo no ocupada por el catalizador, se llena con bolitas de vidrio pyrex de 6 mm. de diámetro. El reactor se calienta a 400°C. Se introduce en el reactor una fracción destilada de un aceite obtenido por una destilación de ciclohexano con aire, empleando para dicha introducción una bomba de impulsión

30, con un caudal de 60 cc/hora, o una velocidad especial de l.

263204



- La composición de este suministro es 90,5% de ciclohexanol 3.1% de ciclohexanona y 6,4% de impurezas. La temperatura de reacción se mantiene a 400°C. durante un período de 3-1/2 horas. Al final de este tiempo la conversión es del 99% y la selectividad para la ciclohexanona es de 88, 2%.
- 5.

EJEMPLO 2.

Se repite el ejemplo 1 utilizando latón o bronce como catalizador. La conversión es inferior al 5% y la selectividad, si existe, es insignificante.

10. EJEMPLO 3.

Se repite el ejemplo 1, en idénticas condiciones, utilizando ciclohexanol puro. La conversión al final de las 3-1/2 horas es de 98,8% y la selectividad para la ciclohexanona, es de 70,1%.

15. EJEMPLO 4.

Se repite el ejemplo 3 utilizando latón o bronce como catalizador, la conversión es del 90% y la selectividad, del 95%.

EJEMPLO 5.

20. Se repite el ejemplo 1 utilizando una fracción destilada de un aceite obtenido por oxidación del ciclohexano con aire, y lavando la fracción con una solución acuosa de hidróxido sódico al 10%, antes de la deshidrogenación. La conversión es de 99%, y la selectividad para la ciclohexanona es de 92.1%.
- 25.

De lo anterior se desprende que una mezcla que contenga ciclohexanol impuro, obtenida de la destilación de un producto de oxidación del ciclohexano con aire, proporciona mayores selectividades y rendimientos de ciclohexano cuando se somete a la deshidrogenación con un catali-

30.



zador de óxido de cinc, que en el caso de ciclohexanol prácticamente puro. Analogamente, el ciclohexanol obtenido de la oxidación del ciclohexano y tratado con un agua de lavado alcalina, proporciona mayores salestividades y rendimientos de ciclohexanona que el ciclohexanol prácticamente puro cuando se deshidrogena en presencia de un catalizador de óxido de cinc.

5.

Debe tenerse presente que en los ejemplos anteriores, la oxidación catalítica del ciclohexanol puede realizarse utilizando el catalizador de óxido de cinc en gránulos, esferillas o en pastillas, prefiriéndose los gránulos. Analogamente, el catalizador de óxido de cinc puede revestirse o impregnarse en un soporte de catalizador adecuado, tal como carbón, alúmina, silice o piedra pómez, si se desea.

10.

15.

Las proporciones de la mezcla de ciclohexanol a deshidrogenar de acuerdo con este invento, varían aproximadamente como sigue.

	<u>Componente</u>	<u>Margen amplio%</u>	<u>margen estrecho%</u>
20.	Ciclohexanol	40-99	74-97
	Ciclohexanona	0-50	0-20
	Impurezas	1-10	3-6

Una mezcla especialmente conveniente, que se ha comprobado resulta admirablemente adecuada en el procedimiento de deshidrogenación de este invento, comprende 85%-95% de ciclohexanol, 0%-10% de ciclohexanona, y el resto de impurezas incidentales.

25.

La reacción de deshidrogenación de este invento, se realiza a temperaturas comprendidas entre 325°C. y 425°C. aproximadamente, y a una presión de entre 100 mm. y 3 atmos-

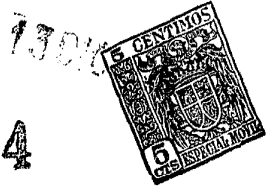
30.

263204



feras. Es conveniente sin embargo usar temperaturas de entre 350°C. y 400°C. con 375°C.-400°C. a 1 atmosfera de presión aproximadamente, como datos preferidos. Si se desea, pueden usarse temperaturas y presiones superiores e inferiores.

5. Aunque la deshidrogenación de la fracción ciclohexanol puede proceder por contacto de ésta en fase de vapor con el catalizador de óxido de cinc, el vapor de ciclohexanol puede diluirse bien con hidrógeno, dióxido de carbono o gases inertes, tales como nitrógeno.
10. Se comprendera también que en los ejemplos anteriores la velocidad horaria del material a deshidrogenar, variará. La velocidad espacial horaria del líquido es, generalmente, de 0,5 a 10 y, convenientemente, de 1 a 6, siendo preferida la de 2 a 4, sobre la base del volumen de líquido alimentado que se vaporiza por volumen de catalizador por hora.
15. Se comprendera que sin separarse del espíritu y alcance de este invento, pueden introducirse en el mismo modificaciones y variaciones.
20. N O T A
25. 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 el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en norteamérica con fecha 14 de diciembre de 1959 nº ser 859.155 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
- 30.



lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: " Procedimiento de obtención de ciclohexanona"; caracterizándose por lo siguiente.

5. 1º.- Procedimiento de obtención de ciclohexanona, caracterizado por comprender el poner en contacto una fracción de ciclohexanol obtenida de la destilación de un producto de oxidación de ciclohexano, con un catalizador de óxido de cinc.

10. 2º.- Procedimiento, caracterizado por comprender el tratar una fracción de ciclohexanol obtenida mediante la destilación de un producto de oxidación del ciclohexano, con una solución alcalina diluída; el separar la fracción tratada de ciclohexanol y el ponerlo en contacto con un catalizador de óxido de cinc.

15. 3º.- Procedimiento, caracterizado por el perfeccionamiento que comprende el oxidar dicho ciclohexano con un gas que contenga oxígeno molecular, para obtener un producto que contenga una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona; el separar del producto parcialmente oxidando una mezcla rica en hexanol y el poner en contacto esta mezcla con un catalizador de óxido de cinc a una temperatura comprendida entre 325º y 425º C.

20. 4º.- Procedimiento, caracterizado por el perfeccionamiento que comprende el oxidar dicho ciclohexano con un gas que contenga oxígeno molecular, para obtener un producto parcialmente oxidado que contenga una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona; el separar una mezcla rica en ciclohexanol del producto parcialmente oxidado anterior; el tratar la mezcla rica en ciclohexanol con un lavado alcalino,

25. 30. y el poner en contacto la mezcla rica en ciclohexanol, tra-



tada, con un catalizador de óxido de cinc.

5. 5^a.- Procedimiento, caracterizado porque para la deshidrogenación del ciclohexanol al estado de ciclohexanona, comprende el perfeccionamiento de aumentar el rendimiento en ciclohexanona empleando como material a deshidrogenar una mezcla impura que contenga aproximadamente 40% á 90% de ciclohexanol, 0% á 50% de ciclohexanona, y 1% á 10% de impurezas, y el deshidrogenar dicha mezcla impura en presencia de un catalizador de óxido de cinc.
10. 6^a.- Procedimiento, caracterizado porque para la deshidrogenación del ciclohexanol al estado de ciclohexanona, comprende el perfeccionamiento de aumentar el rendimiento en ciclohexanona empleando como material a deshidrogenar una mezcla impura que contenga aproximadamente de 74% á 97% de ciclohexanol, de 0% á 20% de ciclohexanona, y de 3% á 6% de impurezas, y el deshidrogenar dicha mezcla impura en presencia de un catalizador de óxido de cinc.
15. 7^a.- Procedimiento, caracterizado porque para la deshidrogenación del ciclohexanol al estado de ciclohexanona, comprende el perfeccionamiento de aumentar el rendimiento de ciclohexanona empleando como material a deshidrogenar una mezcla impura que contenga aproximadamente de 85% á 95% de ciclohexanol, de 0% á 10% de ciclohexanona y el resto de impurezas incidentales, y el deshidrogenar dicha mezcla impura, en presencia de un catalizador de óxido de cinc.
20. 8^a.- Procedimiento, según reivindicación 7^a, caracterizado porque la deshidrogenación se realiza a una temperatura comprendida entre 325°C. y 425°C.
25. 9^a.- Procedimiento, caracterizado porque para la
- 30.



- deshidrogenación del ciclohexanol al estado de ciclohexanona, comprende el perfeccionamiento de aumentar el rendimiento en ciclohexanona empleando como material a deshidrogenar una mezcla impura previamente tratada con un lavado mediante agua alcalina y que contiene aproximadamente de 40% á 99% de ciclohexanol, de 0% á 50% de ciclohexanona, y de 1% á 10% de impurezas, y el deshidrogenar esta mezcla impura en presencia de un catalizador de óxido de cinc.
- 5.
10. 10º.- Procedimiento, caracterizado porque en la deshidrogenación del ciclohexanol al estado de ciclohexanona, comprende el perfeccionamiento de aumentar el rendimiento en ciclohexanona empleando como material a deshidrogenar una mezcla impura previamente tratada con una solución acuosa cáustica y que contenga aproximadamente de 74% á 97% de ciclohexanol, de 0% á 20% de ciclohexanona, y de 3% á 6% de impurezas, y el deshidrogenar dicha mezcla impura en presencia de un catalizador de óxido de cinc.
- 15.
20. 11º.- Procedimiento, caracterizado porque en la deshidrogenación del ciclohexanol al estado de ciclohexanona, comprende el perfeccionamiento de aumentar el rendimiento en ciclohexanona empleando como material a deshidrogenar una mezcla impura previamente tratada con una solución acuosa cáustica y que contiene aproximadamente de 85% á 95% de ciclohexanol, de 0% á 10% de ciclohexanona, y el resto impurezas incidentales, y el deshidrogenar dicha mezcla impura en presencia de un catalizador de óxido de cinc.
- 25.
30. 12º.- Procedimiento, según reivindicación 11ª,

263204



caracterizado porque la deshidrogenación se realiza a una temperatura comprendida entre 325°C. y 425°C. aproximadamente.

5. 13º.- Procedimiento caracterizado por comprender el poner en contacto ciclohexanol impuro con un catalizador de óxido de cinc, y por conseguirse mayores rendimientos de ciclohexanona y una mayor duración del catalizador.

10. 14º.- Procedimiento, caracterizado por comprender el tratar una fracción de ciclohexanol obtenida por la destilación de un producto de oxidación de ciclohexano, con una solución diluída de hidróxido sódico, el separar la fracción de ciclohexanol tratada, y el ponerla en contacto con un catalizador de óxido de cinc.

15. 15º.- Procedimiento de obtención de ciclohexanona; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria .

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

Madrid, 13 DIC 1960

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

J. GOMEZ ALBO Y MODER
R.R.