

2671218



Memoria Descriptiva

para

una patente de INVENCIÓN, por veinte años,

a favor de

la r.s. Inventa A.G. für Forschung und
Patentverwertung
-sociedad suiza-

residente en

Zürich -22- (Suiza)

Tiefenhöfe, 10

por:

"Procedimiento para la obtención de ciclohexanona
a partir de ciclohexanol".

Inventor/ Dr. Heinz Füeg; suizo.

Prioridad/ (Sol.pte. Suiza No. 8596/60
del día 28 Julio 1960.



26 72 13

5 Por la patente de Estados Unidos 2338445 es conocido que puede obtenerse cetonas alicíclicas por deshidratación de alcoholes alicíclicos en la fase gaseosa a temperaturas por debajo de 500° C, conduciendo los vapores de los alcoholes por encima de aleaciones de zinc-cobre con un contenido de hasta 20% de cobre.

10 Este procedimiento hace posibles resultados generalmente satisfactorios en la obtención de ciclohexanona a partir de ciclohexanol, obteniéndose una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona, con un rendimiento de 78 % al deshidratar el así llamado ciclohexanol crudo, que se obtuvo por hidratación de fenol y que al lado de 0,8 - 1 % de agua, contiene 6 % de fenol, estando contenido en la mezcla 80 % de ciclohexanona. Este rendimiento y la reacción pueden ser aumentados todavía.
15 más, si en lugar de ciclohexanol crudo se utiliza puro.

20 Es inconveniente en el procedimiento descrito que desciende esencialmente la reacción, al introducir ciclohexanol, que se obtuvo, no por hidratación de fenol, sino por oxidación de ciclohexano mediante oxígeno o mediante gases conteniendo oxígeno a temperatura elevada y presión aumentada, en una mezcla con otros productos de oxidación. No puede indicarse con seguridad a qué se debe este descenso de la reacción; sin embargo, debe suponerse que son responsables de ello los productos secundarios existentes en el ciclohexanol como
25 ácido fórmico, ácido valerianico, ácido butírico, ciclohexil -



267213

valeriano, ácido acético, etc.

5 Se ha hallado ahora que puede transformarse en buen rendimiento en ciclohexanona a temperaturas aumentadas a partir de ciclohexanol impurificado con otros productos de oxidación, que se obtuvo por oxidación de ciclohexano median-
te oxígeno o gases conteniendo oxígeno, si se utiliza como ca-
talizador óxido de zinc-carbonato o una mezcla de óxido de
zinc con óxidos de elementos alcalino terrosos carbonatos. Co-
mo otros óxidos de elementos alcalino terrosos pueden utilizar-
se ventajosamente óxido de calcio u óxido de magnesio. Igual-
mente puede añadirse al catalizador para su mejor posibilidad
de moldeo grafito como lubricante.

15 El ciclohexanol que se obtiene bajo las condicio- nes indicadas por oxidación de ciclohexano, contiene una pe-
queña cantidad de ácidos orgánicos que no pueden eliminarse
por destilación. Cuando tal ciclohexanol se deshidrata según
el procedimiento descrito inicialmente, desciende la reacción
aproximadamente a 50 - 20 %. Por el contrario, si la deshidra-
tación se efectúa según el procedimiento del invento, la reac-
ción importa, como en la deshidratación de ciclohexanol obte-
nido de fenol, aproximadamente 80 % y el rendimiento asciende
aproximadamente a 90 - 96 %.

20 Para comprobar ulteriormente la actividad del ca-
talizador según el invento, se mezcló ciclohexanol puro, obte-
nido de fenol, con los ácidos presentes en la oxidación de ci-
25



26 72 13

5 clohexanona. En ello se comprobó que una adición de ácido fórmico, ácido valerianico, ácido butírico, ciclohexilvaleriano y ácido acético en una cantidad hasta 3 % prácticamente no ocasiona ninguna reducción de actividad del catalizador, mientras que al utilizar un catalizador de zinc la actividad, en las mismas condiciones, desciende a 50 % de la original y todavía menos.

10 Al mismo tiempo se comprobó que es ventajoso cuando el ciclohexanol, que debe deshidratarse, el ácido valerianico y el ácido butírico juntos no importan más de aproximadamente 2 % en peso.

La proporción de óxido de zinc-carbonato respecto a los otros óxidos de elementos alcalino térreos-carbonatos puede elegirse prácticamente a voluntad.

15 Ya se ha propuesto utilizar como catalizadores en la deshidratación de alcoholes secundarios en la fase gaseosa, óxido de zinc o éste junto con óxido de bismuto (patente EE.UU. 2472493); óxido de zinc y óxido de bismuto sobre espirales de bronce o coque como soportes (patente EE.UU. 2794053);
20 óxidos del segundo grupo del sistema periódico sobre óxido de zinc (2633475) como catalizadores en la deshidratación de alcoholes secundarios en la fase gaseosa. El procedimiento según el invento, sin embargo, no se refiere, como todos los procedimientos hasta ahora existentes, a la deshidratación de ciclohexanol, sino a la deshidratación de ciclohexanol impurificado
25

267213



por ácidos y esteres inorgánicos.

5 La obtención de un catalizador puede efectuarse por ejemplo incluyendo solución de nitrato de zinc ($ZnNO_3 \cdot 6H_2O$) y solución de nitrato de calcio ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) molarmente 1 : 1 en solución de sosa con constante agitación. El precipitado a modo de gel ($ZnCO_3$ y $CaCO_3$) se lava con agua destilada para librarle de nitrato y se filtra. El precipitado casi seco se elabora seguidamente para obtener una pasta (máquina amasadora). Esta pasta se almacena durante un tiempo prolongado 10 y se seca lentamente. El polvo seco se mezcla con poco grafito (0,5 - 1,0 %) y se comprime en píldoras. ($\phi = 10$ mm h = 5 mm). Las píldoras contienen 29 - 30 % de Zn. Peso vertido = 0,95.

15 Para los siguientes ejemplos se comparará el procedimiento según el invento con el procedimiento hasta ahora conocido para la deshidratación de ciclohexanol que se había obtenido de fenol y que se deshidratava en un catalizador de zinc.

20 La instalación de aparatos se compone de un tubo de cobre (1) (ϕ 30 mm), que está rodeado por un horno de envuelta (2) (3'000 W). La calefacción (3) se compone de alambres en espiral, que calientan al tubo en toda su longitud regularmente. La temperatura se mide con un termoelemento (4) dispuesto en el centro del espacio de contacto. El ciclohexanol que llega para la deshidratación se lleva con una bomba 25



26 72 13

centrífuga (5) de cristal por medio de un rotámetro (6) de modo líquido en el recinto de contacto. La anona formada se condensa por un separador (7) enfriado con agua. El hidrógeno pasa por el separador (7) y un refrigerador de reflujo (8) con subsiguiente sumersión (agua 2 cm) hasta el aire libre. El espacio eficaz de contacto importa 500 ccm.

Ejemplos.

1.- Deshidratación de ciclohexanol, que se obtuvo por hidratación de fenol en presencia de un catalizador de zinc.

Las espirales de zinc empleadas para la deshidratación de ciclohexanol consistían en banda de hierro enrollada de 1 cm de ancho, que se recubren de zinc al fuego con un método especial. Este catalizador se monta en el espacio de contacto de la instalación de aparatos arriba descrita. Antes del comienzo de la deshidratación se calienta el catalizador bajo nitrógeno a una temperatura debida (425 - 435° C). El ciclohexanol (hidratado a partir de fenol sobre catalizador de Ni) se lleva ahora con aproximadamente 30° C por medio de bomba y rotámetro al recinto de contacto. La ciclohexanona formada puede extraerse continuamente analizándose.

Ensayos

Producto	Carga	Temp. °C	Rendimiento %	Análisis de la anona cruda		
				H ₂ O	fenol	anona



207213

Anol puro de explotación

0,5 425 83 0,2 -- 83

Anol crudo

0,5 430 78 1,0 6,5 80

5

Análisis del producto de partida

- a) Anol puro H₂O = 0,1 % Fenol - % EP 23° C
- b) Anol crudo H₂O = 0,8-1 % Fenol 6 % EP / 20° C

10

En la deshidratación de anol crudo sobre espirales de zinc se obtienen como productos secundarios adicionalmente H₂O aproximadamente 0,5 % fenol aproximadamente 0,5 - 1 % y hexeno (por deshidratación).

15

La anona producida contiene, de acuerdo con el producto de partida, los productos secundarios, los que, sin embargo, pueden separarse por destilación.

Los rendimientos de ciclohexanona importan 98-98,5% para anol puro

y

94-96 %

20

para anol crudo.

2. Deshidratación de ciclohexanol, que se había obtenido por hidratación de Fenol, en un catalizador de óxido de zinc-óxido de calcio.

25

Análogamente al ensayo bajo el número 1 se deshidrataron con catalizador nuevo (ZnO-CaO) anol puro y anol cru-



267213

5 de. Antes del comienzo de la deshidratación se calienta de nuevo con N₂ resultando H₂O en este catalizador. La cantidad se rige según la desecación de las píldoras. El catalizador contiene, después de la preparación de las píldoras, todavía una cierta humedad (2,5 - 3%). A una temperatura de deshidratación de 425 - 435° se lleva el ciclohexanol sobre el catalizador de la misma manera que bajo 1. La deshidratación transcurre de igual manera, los rendimientos de reacción son algo más elevados.

10 Ensayos

Producto	Carga	Temp. °C	Rendimiento %	Análisis de la anona cruda		
				H ₂ O %	Fenol %	Anona %
Anol puro	0,5	425	87	0,66	--	86-88
Anol crudo	0,5	429	88	1,1	4	88-89

15 3.- Deshidratación de ciclohexanol, que se había obtenido por destilación a partir de la mezcla de oxidación del ciclohexano, en presencia de un catalizador de zinc.

20 A partir de la oxidación de ciclohexanona se obtuvo un producto compuesto supuestamente de ciclohexanol y ciclohexanona se destiló en el laboratorio con una columna de cuerpos de relleno y seguidamente se deshidrató sobre espirales de zinc como catalizador. Para la deshidratación se utilizó la fracción de ciclohexanol. EP = 21,6°G, Temp. = 81,5° C a 28 mm Hg.

25 Las condiciones y el modo de proceder se dejaron de la misma manera que en los ensayos con ciclohexanol proce -



26 72 13

dente de la hidratación de fenol.

Ensayos.

	Carga	Temp. °C	Rendimiento %	H ₂ O %	Anona %
5	Anol pro- cedente de mezcla de oxidación de ciclo- hexano	0,5 435	20-21	0,67	18-19
		0,5 435-438	47-53	0,80	48

10

4.- Deshidratación de ciclohexanol, que se había obtenido por destilación a partir de la mezcla de oxidación del ciclohexano en un catalizador de óxido de zinc-óxido de calcio.

15

Ensayos

	Carga	Temp. °C	Rendimiento %	H ₂ O %	Anona %
20	Ciclohexa- nol proce- dente de mezcla de oxidación de ciclohe- xano	0,5 436	80-82	--	86,1
		0,5 429	78-80	--	83,5



26 72 13

N O T A

Este registro consta de las siguientes reivindicaciones:

5 1.- Procedimiento para la obtención de ciclohexanona a partir de ciclohexanol impurificado con ácidos y esteres orgánicos, que se había obtenido por oxidación de ciclohexanona a temperatura aumentada mediante oxígeno o gases conteniendo oxígeno, en presencia de un catalizador, caracterizado porque se emplea como catalizador óxido de zinc-carbonato o mezclas de óxido de zinc-carbonato con óxidos de elementos alcalino-térreos-carbonatos.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplean como óxidos-carbonatos de elementos alcalino-térreos, óxido-carbonato de calcio y óxido-carbonato de magnesio.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación se efectúa a temperaturas de 400 - 450° C.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ciclohexanol, que debe deshidratarse, contiene ácidos orgánicos, como ácido fórmico, valerianico, butírico y ácido acético y sus esteres de ciclohexilo en una cantidad de hasta 5 % en peso.

25 5.- Procedimiento para la obtención de ciclohexanona a partir de ciclohexanol.



267213

Según se describe y reivindica en esta memoria
descriptiva.

Se detalla e ilustra con los planos que a la mis-
ma se acompañan.

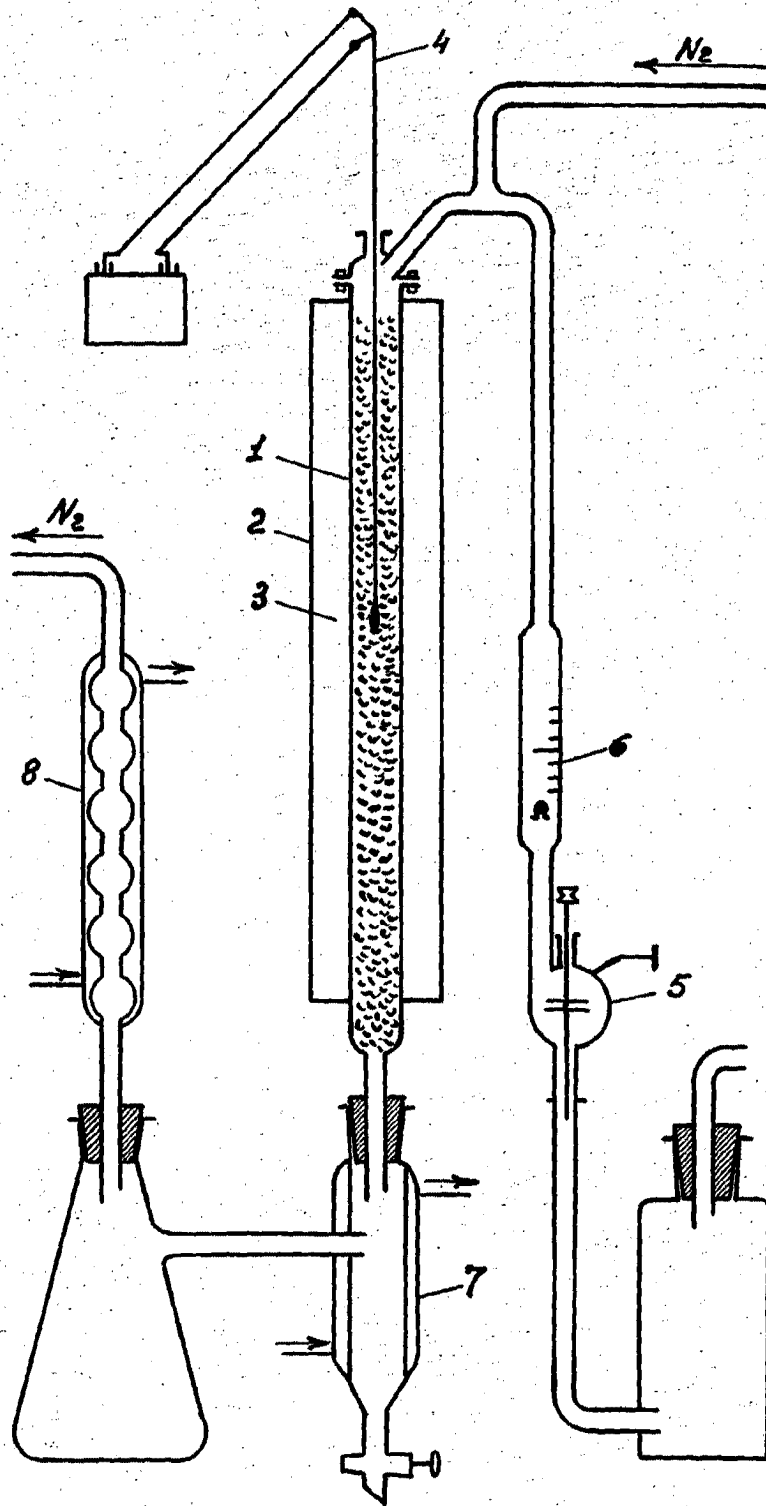
5

Y cuya memoria descriptiva consta de 11 hojas,
foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 6 Mayo 1961.

[Handwritten signature]

267213



ESCALA VARIABLE

Ullrich