

309392

1965 FEB 16

P - 28.633

1679 S/ARV



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 16 de Febrero de 1.965, con el nº 309.392

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de STAMICARBON N.V., entidad holandesa, establecida en 2 van der Maesenstraat, Heerlen, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR UN ACIDO CICLOALCANO CARBOXILICO EN LA CORRESPONDIENTE CICLOALCANONA"

La presente invención se refiere a la conversión de un ácido cicloalcano carboxílico en una ciclo-alcanona por oxidación pirolítica y descarboxilación del ácido carboxílico por medio de gases que contienen oxígeno molecular.

5

Es común el conocimiento de que los fenoles pueden ser obtenidos a partir de ácidos monocarboxílicos aromáticos por oxidación pirolítica y descarboxilación, por medio de gases que contienen oxígeno molecular, si la reac -



ción se realiza en fase líquida y en presencia de un compuesto de cobre disuelto en la mezcla de reacción, como catalizador.

5 Si de una manera similar, se convierte un ácido ciclo-alcano carboxílico por medio de gases que contienen oxígeno molecular en presencia de un compuesto de cobre e de otro compuesto metálico, la reacción proporciona productos de los cuales la ciclo-alcanona, el ciclo-alqueno y el ácido ciclo-alqueno carboxílico correspondientes, están formados como los principales constituyentes de los productos
10 de reacción.

Se ha descubierto ahora que, de una manera bastante curiosa, sino se añade ningún catalizador, se obtiene en esta reacción substancialmente sólo ciclo-alcanona.

15 Por consiguiente, esta invención se refiere a un procedimiento para convertir un ácido ciclo-alcano carboxílico en la correspondiente ciclo-alcanona por pirolisis del ácido carboxílico en fase líquida con un gas que contiene oxígeno molecular, a una temperatura de 150°C por lo menos,
20 en ausencia de cualquier catalizador añadido.

En contraste con los resultados de la oxidación pirolítica y descarboxilación en presencia del catalizador, el procedimiento de acuerdo con la invención, en el cual no se añade ningún catalizador, proporciona la correspondiente cicloalcanona como el principal constituyente en esencia de los productos de reacción, sin que se forme apenas
25 nada de ciclo-alqueno o de ácido ciclo-alqueno carboxílico.

Como explicación de este curioso resultado -aun que el invento no está vinculado de ningún modo a una explicación - puede ser posible que el átomo de carbono ter-
30

3 0 9 3 9 2



ciario de la molécula del ácido ciclo-alcano carboxílico sea más reactivo que el átomo de carbono vecino en la posición orto, y que esta diferencia de capacidad de reacción sea variada por la presencia de los catalizadores.

5 Cuando se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención, el producto de cicloalcanona resultante puede ser recuperado del producto de reacción por destilación, de tal manera que se puede realizar un proceso continuo de una manera sencilla.

10 Durante la conversión, es importante que la temperatura se mantenga por encima de los 150°C. A temperaturas más bajas, apenas tiene lugar ninguna reacción. Se pueden utilizar temperaturas de reacción superiores al punto de ebullición del ácido ciclo-alcano carboxílico y la reacción puede realizarse a una presión elevada, por ejemplo
15 de 20, 40, 100 ó 150 atmósferas. La temperatura de reacción no debe exceder del punto de descomposición del producto de cicloalcanona y, preferiblemente, no debe ser superior a unos 450°C. La aplicación de una presión elevada en este
20 margen favorece la reacción con gases oxigenados.

 La reacción con oxígeno es favorecida también por la presencia de agua, la cual se opone a la formación de esterres. El agua puede ser añadida al ácido carboxílico, pudiéndose utilizar por ejemplo una solución acuosa del ácido
25 carboxílico, aunque, además, se puede añadir vapor de agua al gas oxigenado.

 El procedimiento de esta invención será mejor entendido con referencia al siguiente ejemplo fundamental de una realización del mismo actualmente preferida.

30

3 093 82



Ejemplo

5 En un recipiente de reacción de 0,5 litros, que
contiene 205 g de ácido ciclohexano carboxílico, se hace pa-
sar continuamente a través del líquido, a una temperatura
de 205°C, por medio de un dispositivo distribuidor, un gas
consistente en aire, nitrógeno y vapor de agua (en una rela-
ción en volumen de 1:1:1). El caudal o velocidad de circu-
lación del gas es de 240 litros por hora. La reacción se rea-
liza a la presión atmosférica.

10 Además, se introdujo continuamente ácido ciclohe-
xano carboxílico en el recipiente de reacción a la veloci-
dad de 12 g por hora, como resultado de lo cual se mantiene
un nivel constante.

15 Los gases que salen del recipiente de reacción se
hacen pasar a través de una columna de fraccionamiento, en
la cual se mantiene la temperatura a unos 80°C de tal manera
que la mayor parte del ácido ciclohexano carboxílico arras-
trado por los gases refluya al recipiente de reacción. El
20 producto de ciclohexanona arrastrado en la corriente gaseo-
sa, es entonces subsiguientemente condensado de ésta y sepa-
rado, por ejemplo por destilación, de la pequeña cantidad
de ácido ciclohexano carboxílico que pueda haber sido arras-
trada también,

25 Se recuperan 6,5 g de ciclohexanona por hora (efi-
cacia del 80%), mientras que se reciclan 1,5 g de ácido ci-
clohexano carboxílico separados.

30 Se observará que el procedimiento de este ejemplo
puede ser realizado de manera continua, como se ha indicado,
o que el procedimiento puede ser realizado de manera discon-

3 0 9 3 9 2



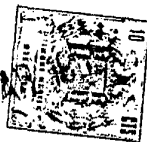
tínua, aunque este último procedimiento es de ordinario menos atrayente desde el punto de vista comercial.

5 Como se ha indicado arriba, el procedimiento de este invento se realiza, preferiblemente, utilizando ácido ciclohexano carboxílico como material de partida, para producir productos de ciclohexanona. El proceso no está limitado, sin embargo, a este material de partida particular, pudiéndose emplear también con ácido ciclopentano carboxílico o con ácido cicloheptano carboxílico para formar ciclopentanona o cicloheptanona, respectivamente.

10 A pesar de la suposición precedente en cuanto a la posible razón de los resultados particulares del procedimiento de esta invención en comparación con las técnicas catalíticas anteriormente practicadas, se ha descubierto también que el procedimiento de esta invención puede ser empleado con ácidos cicloalcano carboxílicos sustituidos. En particular, con ácidos cicloalcano carboxílicos sustituidos por alcoholos inferiores siempre que el átomo de carbono del anillo al cual está unido el sustituyente del ácido carboxílico lleve también un átomo de hidrógeno. Por ejemplo, el procedimiento de esta invención puede ser llevado a cabo utilizando ácido ciclohexano carboxílico sustituido por metilo en las posiciones 2, 3 ó 4, o el correspondiente ácido ciclohexano carboxílico sustituido por etilo, o similares.

25 Se comprenderá, además, que esta invención puede ser practicada de otras formas distintas que las descritas e ilustradas específicamente aquí, y que está limitada únicamente por el espíritu de alcance de las reivindicaciones siguientes.

30 La presente solicitud, que corresponde a la pre-



sentada en Holanda el 17 de Febrero de 1.964, bajo el número 6401389, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º. - Un procedimiento para convertir ácido cicloalcano carboxílico en la correspondiente cicloalcanona, que comprende pirolizar dicho ácido carboxílico en la fase líquida con una corriente gaseosa que contiene oxígeno molecular en ausencia de un catalizador adicionado y a una temperatura de al menos 150°C, formándose así la cicloalcanona correspondiente al ácido cicloalcanocarboxílico sustancialmente exenta de productos secundarios de cicloalqueno y ácido cicloalqueno carboxílico.

20

2º. - El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción no excede del punto de descomposición del producto de cicloalcanona.

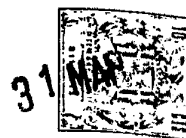
25 3º. - El procedimiento de la reivindicación 2, en el que dicha temperatura no excede de aproximadamente 450°C.

25

30 4º. - Un procedimiento para convertir ácido ciclohexano carboxílico en ciclohexanona sustancialmente exenta de ciclohexano y ácido ciclohexeno carboxílico, cuyo procedimiento comprende hacer reaccionar el ácido ciclohexano carboxílico en la fase líquida con una corriente gaseosa

30

3 0 9 3 9 2



que contiene oxígeno molecular a una temperatura entre aproximadamente 150°C y 450°C, y destilar de la mezcla de reacción el producto de ciclohexanona que se forma.

5 5º. - El procedimiento de la reivindicación 4, en el que dicha reacción es conducida a elevada temperatura entre la presión atmosférica y 150 atmósferas.

10 6º. - Un procedimiento continuo para producir ciclohexanona a partir de ácido ciclohexano carboxílico, que comprende introducir continuamente en un recipiente de reacción ácido ciclohexanocarboxílico en la fase líquida, pa-
15 sar continuamente a través de dicha fase líquida en dicho recipiente de reacción una corriente gaseosa que contiene oxígeno molecular, al tiempo que se mantiene la temperatura de dicha fase líquida por encima de aproximadamente 150°C
20 y por debajo de la temperatura de descomposición de la ciclohexanona, y separar continuamente de dicho recipiente de reacción una corriente gaseosa que contiene vapores de ciclohexanona arrastrados, y después condensar y recuperar dichos vapores de ciclohexanona arrastrados.

25 7º. - El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha corriente gaseosa que sale de dicho recipiente de reacción es hecha pasar primeramente a través de una columna de fraccionamiento mantenida a una temperatura de aproximadamente 80°C para separar de ella el ácido ciclohexanocarboxílico arrastrado, y retener dicho ácido separado en
30 dicho recipiente de reacción antes de dicha condensación y recuperación del producto de ciclohexanona.

8º. - El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho producto de ciclohexanona es, después de dicha condensación, destilado para separar el mismo del ácido

3 093 92



ciclohexanocarboxílico que queda en dicha ciclohexanona condensada.

5 9º. - El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha corriente gaseosa consiste esencialmente en aire, nitrógeno y vapor de agua a una relación en volumen de 1:1:1.

10º. - El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicha fase líquida se mantiene a una temperatura de aproximadamente 205°C y a presión atmosférica.

10 11º. - Un procedimiento para convertir un ácido cicloalcano carboxílico en la correspondiente cicloalcanona.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

31 MAR

P. A.

Alfredo de Echeburu
Por Poder.

AC. M. O.