

PATENTE DE INTRODUCCION

=====

O.Z. 21 582.

\_\_\_\_\_

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE  
CICLOHEXANONA Y METILCICLOHEXANONA  
PURAS".

\_\_\_\_\_

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,  
entidad alemana, residente en: Ludwigshafen/Rhein,  
República Federal Alemana.

*Inventor:* Dr. HEINRICH SPERBER, Dr. GUENTER POEHLER, y Dr. OTTO  
GOEHRE.

\_\_\_\_\_

Es de conocimiento general el hecho de  
que para la obtención de caprolactama se requiere  
una ciclohexanona de elevada pureza. Por regla  
general, la ciclohexanona obtenida, conforme a los

5. métodos conocidos hasta ahora, por deshidrogenación



de ciclohexanol y purificada por destilación, contiene pequeñas cantidades de cetonas no saturadas, por las cuales se explica la tendencia de la ciclohexanona a ponerse amarillenta y los índices de permanganato nada satisfactorios.

5.

En la patente estadounidense 2.218.457, en las patentes alemanas 1.108.221 y 1.082.591 y en Journal of the Society of Chemical Industry del Japón (Supl.), Tomo 37, 1934, página 212 B y 213 B, artículo referido en Chemisches Zentralblatt (Boletín Central Químico) 1934, Parte II, página 1369, se describen métodos para impedir, en la producción de ciclohexanona a partir de ciclohexanol, la formación de olefinas por deshidratación, o de fenoles por deshidrogenación.

10.

15.

Conforme al procedimiento descrito en la patente estadounidense 2.931.834, se somete el producto obtenido por oxidación de ciclohexano con aire y liberado de parte del ciclohexano quedado sin transformar, a un tratamiento alcalino, con el objeto de saponificar los ésteres contenidos en el producto citado. Las patentes mencionadas no proponen, sin embargo, métodos algunos para purificar una ciclohexanona obtenida por deshidrogenación de ciclohexanol y que contiene ciclohexanona como impureza.

20.

25.

Sin embargo, se ha encontrado, que es posible obtener una ciclohexanona extremadamente pura, eventualmente substituida por metilo y que presenta índices de permanganato satisfactorios,

30.



- mediante el procedimiento conocido de descomponer y purificar mezclas brutas que contienen ciclohexanona y que se han obtenido por oxidación de ciclohexano, cuando este mismo procedimiento se
5. emplea para purificar un material bruto que contiene ciclohexanona y que se ha obtenido por deshidrogenación de ciclohexanol, añadiendo a la mezcla de deshidrogenación hidróxido alcalino, alcoholato, fenolato o carbonato alcalino o mezclas
10. de estos compuestos, en cantidades comprendidas entre los 0,01 y 1,0 por 100 en peso, para eliminar a continuación, de forma conocida, las impurezas de punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona eventualmente substituída por metilo, por
15. rectificación a una presión comprendida entre 300 Torr y 5 atmósferas, y efectuar la separación del ciclohexanol eventualmente substituído por metilo de la ciclohexanona eventualmente substituída por metilo por rectificación a una presión comprendida
20. entre aproximadamente 1 y 200 Torr, recuperando eventualmente el ciclohexanol eventualmente substituído por metilo obtenido como producto de colas de la segunda rectificación mencionada.

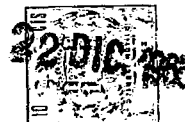
- Desde el punto de vista técnico, el nuevo
25. procedimiento de la presente invención, es una novedad interesante ya que hasta ahora no se ha dado a conocer ningún método para obtener una ciclohexanona pura eventualmente metil-substituída con un índice de permanganato satisfactorio y con elevada
30. resistencia a los álcalis, a partir de una ciclo-

22 DIC 1944

- hexanona eventualmente metilsubstituida que contiene pequeñas cantidades de ciclohexanona eventualmente metilsubstituida. El resultado del procedimiento sorprende tanto más que, debido a la presencia de
5. compuestos de acción alcalina, se esperaba una resinificación por lo menos parcial de las cetonas.
- En cuanto a la substancia de partida, se emplea, por ejemplo, ciclohexanol eventualmente metilado, obtenido, por ejemplo, por hidrogenación
10. de fenol o cresoles, o por oxidación de ciclohexano eventualmente substituido por metilo, con aire, o por hidrogenación e hidrólisis de anilina eventualmente metilsubstituida en el átomo de carbono o de nitrobenzeno eventualmente metilsubstituido.
15. La mezcla de partida utilizada en el procedimiento conforme a la presente invención, se obtiene por ejemplo, de la siguiente forma:
- El ciclohexanol se evapora en una o varias etapas, realizándose la evaporación convenientemente
20. primero en un evaporador a circulación o en un evaporador de corriente cayente y en la segunda etapa, en un evaporador de película delgada que cae. Conviene efectuar la evaporación de forma que la cantidad que queda como residuo no exceda del 1 al 2
25. por 100.
- Los vapores se calientan a una temperatura comprendida entre 250 y 400°C y se conducen sobre un catalizador dispuesto, por ejemplo, en un horno tubular. Se emplean los catalizadores usuales adecuados para operaciones de deshidrogenación, por ejemplo,
- 30.



- metales pesados de los grupos I, II, VI y VIII del Sistema Periódico, en forma del cuerpo simple o en forma de compuestos, por ejemplo, como óxidos, halogenuros o fosfatos. Entre los catalizadores apropiados figuran por ejemplo: el cobre, níquel, estaño, latón, platino, óxido de cinc, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido férrico, óxido de cobalto, óxido de níquel, fosfato de níquel alcalino-térreo, o mezclas de sustancias de acción catalítica.
5. Conviene aplicar los catalizadores sobre soportes, tales como por ejemplo, alúmina, bióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de magnesio, óxido de cerio, ácido silícico, silicatos o mezclas de estos soportes; el soporte puede estar pre-tratado con cloro, bromo, yodo, flúor o hidruros de halógeno. La deshidrogenación puede realizarse en una o en varias etapas, y en presencia o en ausencia de vapor de agua.
10. El producto de la deshidrogenación se condensa, se libera de hidrógeno y eventualmente del agua contenida, para someterse entonces al tratamiento conforme a la presente invención.
15. Antes de comenzar la destilación, se le añade al producto de deshidrogenación bruto una cantidad del 0,01 al 1 por 100 en peso de un alcoholato alcalino, un fenolato, un hidróxido o un carbonato alcalino o bien una mezcla de estos compuestos. La cantidad pre-citada es suficiente para obtener una ciclohexanona pura, en la rectificación subsiguiente, pudiendo el empleo de can-
- 20.
- 25.
- 30.



tidades mayores de estos compuestos alcalinos conducir incluso a una disminución de los rendimientos de ciclohexanona pura, debido a la aparición eventual de reacciones de condensación desfavorables.

5.

La rectificación realizada a continuación de forma en principio conocida debe llevarse a cabo en dos etapas como mínimo, eliminándose en la primera etapa, a una presión comprendida entre 300 Torr y 5 atmósferas, las impurezas de punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona.

10.

El empleo de presiones más elevadas no es aconsejable porque no proporciona ventajas adicionales. La eliminación de las impurezas de

15.

punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona se efectúa preferentemente a una presión en por lo menos 300 Torr superior a la presión a la cual se separa el ciclohexanol de la ciclohexanona en la operación subsiguiente. El intervalo de presiones preferido para la eliminación de las impurezas de bajo punto de ebullición está comprendido entre 400 y 1000 Torr, operándose con preferencia especial a presión normal.

20.

En la segunda etapa, el producto obtenido en el fondo de la primera etapa se descompone, a una presión comprendida entre aproximadamente 1 y 200 Torr, en ciclohexanona pura y un producto de fondo que contiene ciclohexanol. Esta separación se efectúa preferentemente a una presión comprendida entre 10 y 100 Torr.

25.

30.



- El ciclohexanol contenido en el producto del fondo de la segunda rectificación puede aislarse, por ejemplo, mediante otra rectificación realizada convenientemente a presión reducida. No hay inconveniente en recircular el ciclohexanol así obtenido a la etapa de deshidrogenación.
- 5.
- Existe además la posibilidad de efectuar primero -antes de realizar la rectificación en la primera etapa destinada a separar por destilación los componentes de punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona, y antes o después de añadir los compuestos alcalinos- una separación del producto en una fracción de punto de ebullición más elevado y constituida esencialmente por ciclohexanol, y una fracción de más bajo punto de ebullición constituida esencialmente por ciclohexanona, para someter entonces solamente la fracción de bajo punto de ebullición y constituida esencialmente por ciclohexanona, a la rectificación descrita de dos etapas.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- la separación de las impurezas de punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona (primera rectificación) a una presión de rectificación de 760 Torr, en el caso de mantener la relación de reflujo entre 0,5 y 20 :1, especialmente entre 0,5 y 10:1.
5. La separación de ciclohexanol de la ciclohexanona en la segunda rectificación puede llevarse a cabo sin dificultades a una presión de 30 a 50 Torr y con una relación de reflujo de 3 a 5:1, empleando,
10. por ejemplo, una columna provista de cuarenta hasta sesenta platos de campana. El aislamiento del ciclohexanol contenido en el producto del fondo de la segunda rectificación se efectúa, por ejemplo, con buenos resultados, en columnas provistas de
15. veinte hasta sesenta platos de campana, operando a una presión comprendida entre 30 y 50 Torr y manteniendo la relación de reflujo entre 1 y 5:1.

La ciclohexanona obtenida conforme al nuevo procedimiento de la presente invención, se caracteriza por su excelente índice de permanganato y su elevada resistencia a los álcalis.

20.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso.

EJEMPLO 1 -

25. A una temperatura comprendida entre 270° y 390°C y en presencia de un catalizador de cobre sobre pómez, se deshidrogena un metilciclohexanol obtenido por hidrogenación de cresol. Después de condensar el producto de deshidrogenación y eliminar
30. el hidrógeno, se le añade un 0,05 por 100 en peso de



- fenolato sódico para introducirlo entonces, en una cantidad de 100 partes/hora, en una columna provista de veinte platos de campana y mantenida a presión atmosférica. La temperatura en el fondo de la columna asciende a 175°C, la relación de reflujo, a 2:1. Cada hora se descargan de la cabeza de la columna (donde la temperatura se mantiene a 115°C) 2 partes de una fracción de hidrocarburos cuyo punto de ebullición está comprendido entre 83 y 110°C/760 Torr, y 1 parte de metilciclohexanona.

- El producto descargado del fondo de la columna de esta primera rectificación se lleva a una segunda columna provista de cuarenta platos de campana, en la cual se continúa rectificando a una presión de 50 Torr, con una relación de reflujo de 4:1 y a una temperatura -en la cabeza de la columna- de 76°C. Se obtienen cada hora 72 partes de metilciclohexanona, cuyo índice de permanganato se eleva a 50 minutos. En lejía sódica diluida, esta metilciclohexanona permanece incolora por un período de más de 1 hora.

- En el caso de prescindir de la adición del fenolato sódico, operando por lo demás en condiciones absolutamente idénticas, se obtiene una metilciclohexanona, la cual se pone amarilla hasta parda en el momento mismo de ponerse en contacto con lejía sódica diluida.

- El producto descargado del fondo de la columna de la segunda rectificación se introduce en una columna provista de veinte platos de campana,

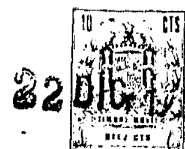


- en la cual se rectifica a una temperatura, en el fondo, de 125°C, una presión de 50 Torr y con una relación de reflujo de 1:1. En la cabeza de esta columna se obtiene cada hora 20 partes de metilciclohexanol y, en el fondo, 5 partes de residuo. El metilciclohexanol se recircula a la etapa de deshidrogenación.
- 5.

EJEMPLO 2 -

- A una temperatura de 200°C, se conduce una anilina, junto con la misma cantidad en peso de vapor de agua y junto con hidrógeno, sobre un catalizador a base de pómez que contiene un 6 por 100 de níquel. El producto de reacción se condensa y se libera de los gases contenidos. La parte líquida es descompuesta en una capa acuosa amoniacal y una capa oleosa. La capa oleosa constituida esencialmente por ciclohexanol se calienta junto con la misma cantidad de vapor de agua, y se deshidrogena a una temperatura de 300°C, en presencia de cobre aplicado sobre ácido silícico. A continuación, el producto de reacción se condensa otra vez y se libera de la fase acuosa.
- 10.
- 15.
- 20.

- En un evaporador de corriente cayente mantenido a 110°C, 100 partes/hora del producto de deshidrogenación se liberan, a presión reducida, de los subproductos de punto de ebullición elevado para llevar el destilado entonces, junto con un 0,03 por 100 en peso de fenolato sódico, a la primera columna provista de 20 platos de campana. La destilación se realiza a presión atmosférica y con una relación de reflujo de 0,5 :1. El fondo de esta columna se man-
- 25.
- 30.



5. tiene a una temperatura de 170°C. Se descargan de la cabeza de la columna unas 8 partes por hora de agua y una parte de hidrocarburos, mientras que la masa anhidra del fondo de la columna se conduce a una segunda columna provista de cuarenta platos de campana. Esta rectificación se efectúa a una presión de 50 Torr y con una relación de reflujo de 3,5:1.

10. En la cabeza de esta columna, la temperatura asciende a 72°C. La destilación permite obtener, en la cabeza del dispositivo, 63 partes por hora de ciclohexanona pura, cuya resistencia a permanganato es de 150 minutos. En lejía sódica diluida, el destilado permanece incoloro por un período de más de una hora.

15. En el caso de prescindir de la adición del fenolato sódico, operando por lo demás en condiciones absolutamente idénticas, se obtiene una metilciclohexanona, la cual se pone amarilla hasta parda en el momento mismo de ponerse en contacto con lejía sódica. La resistencia a permanganato de una ciclohexanona así obtenida, no excede de 3 minutos.

20. El producto obtenido en el fondo de la segunda rectificación y que se compone esencialmente de ciclohexanol, se lleva entonces en una tercera columna provista de veinte platos de campana. La presión a la cual se realiza esta rectificación, asciende a 50 Torr, y la relación de reflujo, a 1:1. El fondo de esta columna se mantiene a una

25.

30.



temperatura de 125°C.

3 partes de residuo se sacan cada hora del fondo de la columna.

5. Las 18 partes de ciclohexanol descargadas cada hora por el extremo superior de esta columna se recirculan a la etapa de deshidrogenación.

- N O T A -

10. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España:
15. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CICLOHEXANONA Y METILCICLOHEXANONA PURAS"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de ciclohexanona y metilciclohexanona puras, a partir de un producto bruto que contiene ciclohexanona eventualmente metilsubstituida, añadiendo hidróxido alcalino, alcoholato, fenolato o carbonato alcalino o mezclas de estos compuestos, eliminando las impurezas de punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona eventualmente metilsubstituida por rectificación a una presión comprendida entre unos 300 Torr y 5 atmósferas, separando el ciclohexanol eventualmente metilsubstituido de la ciclohexanona eventualmente metilsubstituida por rectificación a una pre-
- 25.
- 30.



- sión comprendida entre aproximadamente 1 y 200 Torr y recuperando eventualmente el ciclohexanol eventualmente metilsubstituido obtenido en el fondo de la segunda rectificación, caracterizado porque como
5. producto bruto que contiene ciclohexanona eventualmente substituida se emplea una mezcla obtenida por deshidrogenación de ciclohexanol eventualmente metilsubstituido, condensación de la mezcla bruta y eliminación del hidrógeno y eventualmente de la fase acuosa, y porque el hidróxido, alcoholato, fenolato o
10. carbonato alcalino se emplea en cantidades comprendidas entre los 0,01 y 1,0 por 100 en peso.

- 2ª.- "Procedimiento para la obtención de ciclohexanona y metilciclohexanona puras"; tal y
15. como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid, 22 DIC 1938

BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK AG,