

PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Ref. O.Z. 20.676
=====



29

821280

Memoria Descriptiva
sobre

" Procedimiento para la obtención de ciclohexanol
y ciclohexanona ".

=====

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

Inventores : Dr. HANS JOACHIM WALDMANN
Dr. HERWIG HOFFMANN

=====

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento mejorado para la obtención de ciclohexanol
y ciclohexanona por oxidación de ciclohexano; la in-
vención se refiere especialmente a un tratamiento
especial de las mezclas de oxidación con álcali.

5.



Es de conocimiento general el hecho de que la ciclohexanona es un producto intermedio importante para la producción de caprolactama y por lo tanto, de poliamidas; originalmente la ciclohexanona se producía casi exclusivamente por deshidrogenación de ciclohexanol, el cual a su vez se obtiene por hidrogenación de fenol. Pero, a medida que las poliamidas ganaban en importancia, iba aumentando también el deseo de encontrar nuevas fuentes de materias primas, además del fenol.

5. Conócese una serie de procedimientos para transformar el ciclohexano, por oxidación con oxígeno o gases oxigenados, en ciclohexanol y ciclohexanona, operación que se realiza a temperatura y presión elevadas y eventualmente en presencia de catalizadores. En este proceso de oxidación, una parte del ciclohexano no es convertida directamente en ciclohexanona o ciclohexanol, sino primero en peróxidos, los cuales se convierten en ciclohexanona al someter los productos a los tratamientos de transformación ulteriores. Por regla general, este procedimiento se efectúa en varias etapas consecutivas, con grados de conversión reducidos.

10. Este método implica, sin embargo, la desventaja de que, además del ciclohexanol y de la ciclohexanona, se forman cantidades apreciables de ácidos carboxílicos y ésteres, obteniéndose especialmente una parte considerable del ciclohexanol en forma de ésteres ciclohexílicos. La formación de ésteres disminuye por una parte los rendimientos de los productos de oxidación deseados y dificulta por otra parte la descomposición de las mezclas por destilación, a lo cual se añade el inconvenien-

15.
20.
25.
30.



te de que los ácidos sólidos a temperatura ambiente, se separan fácilmente de la masa, en el interior mismo de los aparatos, lo cual puede conducir a obstrucciones e interrupciones del funcionamiento.

5. El método propuesto en la patente estadounidense 2.565.087 para evitar los inconvenientes mencionados y, especialmente para reducir la formación de ésteres consiste en efectuar la oxidación en presencia de una cantidad de agua comprendida entre el 10 y 30 por 100
10. en peso, respecto a los hidrocarburos. Este método implica, sin embargo, la desventaja de que requiere aparatos mayores sin permitir que se hagan reaccionar mayores cantidades de la sustancia de partida, y de que las citadas cantidades elevadas de agua dificultan la reacción misma, arrastrando consigo las sustancias aceleradoras
15. de la reacción. Además, este método no evita el inconveniente de que todavía aproximadamente el 20 por 100 de la cantidad total de ciclohexanol se obtiene en forma de ésteres.
20. Conforme a la patente estadounidense 2.557.281, el agua formada durante la oxidación se elimina continuamente, por destilación, de cada recipiente de oxidación. Sólo después de haber atravesado todas las etapas de la oxidación, la mezcla se diluye con agua y se elimina el
25. hidrocarburo que no se ha convertido, con ayuda de una corriente de vapor de agua. La mezcla de oxidación obtenida conforme a este procedimiento contiene igualmente cantidades considerables de ácidos carboxílicos y ésteres, además de la ciclohexanona y el ciclohexanol, de
30. forma que los rendimientos de ciclohexanol y ciclohexano

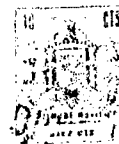


na no ascienden sino a unos 55 por 100 de la teoría, respecto al ciclohexano transformado.

5. También en el procedimiento descrito en la patente estadounidense 2.825.742, se elimina continuamente el agua formada durante la reacción, pero la mezcla de oxidación se extrae además, de vez en cuando, con agua, operación que se repite después de terminar la oxidación. Este tratamiento facilita la eliminación casi completa de los ácidos carboxílicos, mientras que la cantidad de ésteres contenidos en la ciclohexanona y el ciclohexanol sigue siendo bastante elevada.

10. Además, existe ya un método conocido para efectuar la oxidación en presencia de álcalis acuosos (patente alemana 878.350), pero incluso en este caso se forman productos que contienen cantidades considerables de ácidos carboxílicos y ésteres, según lo muestra el ejemplo 1 de la patente. Además, este método se ha mostrado poco apropiado para la realización industrial continua, ya que en la zona de temperaturas a las cuales se obtiene rendimientos óptimos de ciclohexanona y ciclohexanol, la oxidación es muy difícil o casi imposible de poner en marcha, en presencia de una disolución alcalina acuosa, o la oxidación ya comenzada se para fácilmente al añadir el álcali a la mezcla de reacción.

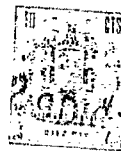
15. Conforme al método propuesto en la patente estadounidense 2.931.834, la oxidación se realiza sólo con grados de conversión muy reducidos, concentrando a continuación la mezcla de oxidación por evaporación de parte del ciclohexano que no se ha transformado, hasta contener aquella un 5 a un 20 por 100 en peso de productos



de oxidación, para llevar esta mezcla concentrada luego en contacto con un hidróxido alcalino.

- Finalmente, existe un método ventajoso, descrito en la patente estadounidense 2.938.924, para obtener ciclohexanol y ciclohexanona: además de lavar las mezclas de oxidación con agua repetidas veces durante y una vez después de terminar la oxidación, se efectúa por lo menos un tratamiento, a temperatura elevada, con una disolución de hidróxido o carbonato alcalino. En cuanto a este tratamiento alcalino, se trata por regla general de un lavado con un álcali, caracterizado por añadir una cantidad comprendida aproximadamente entre $1/4$ y un múltiplo, respecto al producto de oxidación a tratar, de hidróxido sódico o potásico (convenientemente en forma de una disolución al 5 hasta al 30 por 100). Es decir, el álcali se emplea en un exceso, respecto a los ácidos carboxílicos y los ésteres contenidos en la mezcla de oxidación. Este tratamiento alcalino puede llevarse a cabo antes o después de eliminar parcial o totalmente el ciclohexano que no se ha transformado. No hay tampoco inconveniente en realizar dos tratamientos con álcali, el primero por ejemplo después de terminar la oxidación, pero antes de eliminar por destilación el ciclohexano excesivo, y el segundo, después de eliminar casi completamente el hidrocarburo excesivo.

Los dos últimos métodos mencionados dan resultados relativamente satisfactorios, ya que facilitan la eliminación casi completa de los ácidos y ésteres, antes del proceder a la descomposición de la mezcla de oxidación, por destilación. Una ventaja especial ofrecida por

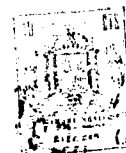


estos métodos reside en el hecho de que gracias a la disociación de los ésteres ciclohexílicos, se puede obtener el ciclohexanol contenido en estos ésteres, en forma aislada. Sin embargo, e igualmente que en los

5. procedimientos antes mencionados, estos dos métodos no satisfacen en todos los respectos, porque la pureza de la ciclohexanona obtenida no responde a las elevadas exigencias que deben ser cumplidas por un producto apropiado para emplearse como intermedio en la producción de caprolactama. La ciclohexanona obtenida conforme a los métodos hasta ahora conocidos es muy apropiada para la producción de ácido adípico y hexametilendiamina, mientras que hasta ahora, la obtención de caprolactama a base de ciclohexanona obtenida por oxidación de ciclohexano no ha adquirido importancia técnica apreciable. Este hecho lo explican las dificultades considerables que surgen en la transformación ulterior de este tipo de ciclohexanona. En primer lugar, se observa muchas veces un fuerte cambio de color en la transposición de Beckmann de la oxima obtenida a partir de tal

10. ciclohexanona. Con esta decoloración coincide la formación de grandes cantidades de productos resinosos los cuales dificultan los tratamientos ulteriores a los que se someten las mezclas de transposición. Es posible que exista cierta relación entre estos fenómenos y la presencia de pequeñas cantidades de otras cetonas, en la ciclohexanona. Por lo visto, estas cetonas o sus oximas son menos estables, en las condiciones de la transposición de Beckmann, que la oxima de la ciclohexanona. Una consecuencia bastante grave de la aparición de los fenó

15. 20. 25. 30.



menos citados se debe ver en una resistencia disminuida de la caprolactama al permanganato potásico, por lo cual el producto ya no responde a las exigencias crecientes en cuanto a la calidad.

5. Otro efecto desfavorable de la presencia de pequeñas cantidades de subproductos en la ciclohexanona consiste en las dificultades que se presentan al separar la caprolactama de la fase acuosa formada al neutralizar la mezcla de transposición, por ejemplo con amoníaco, es decir que las dos fases se separan en este caso con extrema lentitud. La aparición de este inconveniente puede posiblemente atribuirse a la presencia de pequeñas cantidades de ésteres en la ciclohexanona, los cuales son transformados, en las condiciones de la transposición de Beckmann, en sustancias de cierta acción emulsionante.
- 10.
- 15.

- Debe acentuarse en este respecto que la ciclohexanona contiene estas impurezas desfavorables en cantidades extremadamente pequeñas. las cuales ya no son detectadas por los métodos analíticos usuales. El número de carbonilos de una ciclohexanona acompañada por tales impurezas no se diferencia por ejemplo del número de carbonilos de una ciclohexanona pura obtenida por hidrogenación de fenol a ciclohexanol y deshidrogenación subsiguiente de este último.
- 20.
- 25.

- El resultado de nuestras investigaciones ha mostrado que los inconvenientes descritos no aparecen si se trata la mezcla de oxidación que contiene todavía un 30 por 100 en peso de ciclohexano como mínimo, con lejía alcalina por un período lo suficientemente prolongado.
- 30.



El período de 13,6 minutos indicado en la patente estadounidense 2.931.834 no es suficiente. Es fácil de comprender que la duración necesaria de este tratamiento depende esencialmente de la temperatura y la intensidad del mezclado, siendo, sin embargo, casi imposible obtener resultados satisfactorios con una duración del tratamiento inferior a 1 hora. Muchas veces, incluso se impone la necesidad de efectuar un tratamiento de varias horas, en cuyo caso se requieren aparatos de grandes dimensiones, especialmente en el caso de someter las mezclas de reacción al tratamiento alcalino sin eliminación previa de parte del ciclohexano que no ha reaccionado.

Además, hemos encontrado que se obtiene una ciclohexanona con propiedades satisfactorias a pesar de realizar el tratamiento alcalino por un período corto, si antes de proceder a efectuar este tratamiento, se elimina por destilación la mayor parte del ciclohexano, es decir hasta quedar una cantidad no superior al 1 - 20 por 100 en peso. En este caso, se tropieza, sin embargo, con grandes dificultades en la separación de la fase acuosa de la orgánica, puesto que la mezcla a tratar se presenta en forma de una emulsión muy estable. Para remediar este inconveniente, hay que añadir grandes cantidades de ciclohexano, las cuales, por otra parte, hacen la destilación mucho más costosa y complicada.

Uno de los objetos de la presente invención consiste en presentar un procedimiento para obtener, a partir de las mezclas de oxidación del ciclohexano, una ciclohexanona de máxima pureza y apropiada para transformarse en caprolactama sin que aparezcan las dificultades



mencionadas. Otra finalidad de la presente invención consiste en ofrecer un procedimiento que permita conseguir estas ventajas con cortos períodos de tratamiento y con aparatos y dispositivos de dimensiones reducidas. La presente invención se refiere además a un procedimiento que no presente dificultades en cuanto a la separación de las fases. Los demás objetos de la invención se deducen de la siguiente descripción.

5. Conforme a la presente invención, se consiguen las ventajas y objetos mencionados sin las mezclas obtenidas por oxidación de ciclohexano y que contienen todavía un 30 hasta un 98 por 100 en peso de ciclohexano, se lavan a temperatura elevada, con una disolución de hidróxido o carbonato alcalino. A continuación, la disolución de lavado se separa de la mezcla de oxidación y de esta última se elimina el ciclohexano hasta quedar una cantidad inferior al 20 por 100 en peso, preferentemente entre el 1 y el 10 por 100 en peso. Después de añadir una cantidad de álcali que asciende a 0,20 hasta 0,95 partes equivalentes de la cantidad de ésteres todavía presentes en la mezcla, se calienta ésta por poco tiempo a una temperatura comprendida entre 130 y 160^oC. A partir de esta mezcla se obtiene ciclohexanona pura y ciclohexanol puro mediante destilación realizada convenientemente a presión reducida y sin eliminación previa del álcali. El ciclohexanol puede deshidrogenarse luego, de forma usual y conocida, a ciclohexanona.

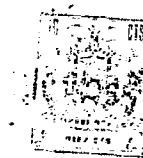
La oxidación del ciclohexano, la cual conduce a las mezclas que se tratan después conforme a la pre-



- sente invención, se efectúa de forma en principio conocida; es decir que se opera a una temperatura ^{comprendida} entre 120 y 170°C, convenientemente entre 140 y 150°C, y a una presión de hasta 70 at., convenientemente entre 10 y 40 at., y empleando preferentemente aire como gas oxigenado, eventualmente después de diluirlo con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno. La oxidación se realiza preferentemente en dos o tres etapas, con un grado de conversión comprendido entre el 3 y el 15 por 100, convenientemente entre el 4 y el 10 por 100, siendo además recomendable la adición de un catalizador de oxidación, por ejemplo naftenato de cobalto, cuya cantidad puede por ejemplo estar comprendida entre el 0,0003 y el 0,01 por 100 en peso, respecto al ciclohexano. El agua formada en el transcurso de la reacción puede permanecer en la mezcla de reacción o eliminarse continuamente por destilación. La mezcla puede lavarse con agua una sola vez o al cabo de varias etapas o bien al cabo de cada etapa de la oxidación, siendo especialmente importante que se efectúe un lavado con agua después de terminar la última etapa de oxidación. Por regla general, la cantidad de agua nueva o de disolución de lavado ya utilizada, empleada para este lavado está comprendida entre el 0,2 y el 10 por 100 en peso, especialmente entre el 0,5 y el 4 por 100 en peso, respecto a la mezcla de oxidación. La operación del lavado se efectúa a una temperatura de entre 60 y 120°C, convenientemente entre 75 y 110°C, ascendiendo la presión a 2 hasta 50 at., especialmente 10 hasta 40 at.
30. Una característica fundamental de la presente



- invención la constituye el tratamiento alcalino de la mezcla de oxidación después de terminar la oxidación. En el sentido de la invención, se entiende por tratamiento alcalino el llevar la mezcla de oxidación en
5. contacto con una disolución acuosa de hidróxido o carbonato alcalino. Conviene someter la mezcla de oxidación a este tratamiento alcalino en la forma en la que se presenta después de lavarla con agua al final de la última etapa de la oxidación. Sin embargo, no hay tam-
 10. poco inconveniente en eliminar previamente, por destilación, una parte del ciclohexano que no ha reaccionado, de modo que el contenido en ciclohexano esté comprendido entre el 30 y el 98 por 100 en peso, no siendo aconsejable operar con contenidos menores en ciclohexano,
 15. debido a las dificultades que se presentan en este caso al separar las fases. La mezcla de oxidación se lleva en contacto con una disolución acuosa alcalina al 10 a 30 por 100 en peso, preferentemente al 10 a 25 por 100 en peso. La cantidad del álcali está comprendida entre
 20. el 0,05 y el 3,00, convenientemente entre el 0,10 y el 1,50 por 100 en peso, en el caso de emplear KOH, respecto al ciclohexano utilizado como sustancia de partida. La temperatura del tratamiento alcalino está comprendida entre 60 y 150°C, convenientemente entre 90 y 130°C.
 25. El tratamiento dura de 2 a 60 minutos, convenientemente entre 5 y 25 minutos, pudiendo el período del tratamiento ser tanto más corto cuanto más elevada sea la temperatura, dentro de los límites indicados. Se comprenderá fácilmente que la duración depende también de la intensidad con la que las diferentes fases están mezcladas.
 - 30.

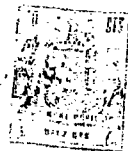


- Obtiénense por ejemplo buenos resultados al efectuar la operación en un recipiente provisto de un agitador rápido, o en un tubo mezclador continuo provisto de dispositivos fijos, en el cual la mezcla a tratar se mantiene en movimiento circulante.
- 5.
- A continuación, la mezcla de oxidación es liberada de la fase acuosa. La cantidad y concentración de la disolución alcalina dependen de las condiciones de la oxidación, sobre todo del grado de conversión, siendo, sin embargo, importante que la fase acuosa eliminada contenga todavía por lo menos un 1 por 100 en peso, preferentemente del 1 al 10 por 100 en peso, de álcali libre. Las condiciones precisas a aplicar en cada caso especial son fáciles de determinar mediante un ensayo previo.
- 10.
- 15.
- Gracias a este primer tratamiento alcalino, resultan eliminadas prácticamente todas las sustancias de reacción ácida contenidas en la fase orgánica, y los peróxidos ciclohexílicos, descompuestos en ciclohexanol y ciclohexanona, disociándose además todos los ésteres fácilmente saponificables. Los componentes ácidos de estos ésteres entran igualmente en la fase acuosa. Existe la posibilidad de aislar y recuperar los ácidos añadiendo ácido mineral a la disolución acuosa en la que están contenidos. Después de terminar este primer tratamiento alcalino, conviene efectuar un lavado con agua, con objeto de eliminar los compuestos alcalinos residuales porque, en caso contrario, existe el peligro, en la destilación subsiguiente, de que se forman incrustaciones. El lavado con agua puede realizarse en las mismas
- 20.
- 25.
- 30.



condiciones en las que se lleva a cabo el lavado con agua antes del primer tratamiento alcalino.

- A continuación, se destila la mezcla de oxidación con objeto de eliminar cantidades ulteriores de ciclohexano, de modo que el contenido en éste sea inferior
5. al 20 por 100 en peso, convenientemente entre el 1 y 10 por 100 en peso. El éxito del procedimiento depende esencialmente de la eliminación del ciclohexano hasta los
 10. grados de concentración indicados, puesto que sólo con esta condición el segundo tratamiento alcalino puede ser de corta duración. Ahora se determina el índice de saponificación de la mezcla de oxidación para añadir luego de 0,20 a 0,95, convenientemente 0,30 a 0,75 y especialmente 0,30 a 0,50 partes equivalentes de álcali, respecto
 15. a la cantidad así determinada de ésteres contenidos en la mezcla. Por álcali, se entiende también en este caso hidróxido o carbonato alcalino, empleándose en este segundo tratamiento alcalino preferentemente un compuesto potásico, es decir hidróxido o carbonato potásico.
 20. Los compuestos potásicos ofrecen la ventaja de que el residuo obtenido en la destilación subsiguiente y que contiene el álcali, es más fácil de eliminar del dispositivo de destilación, lo cual se explica por el hecho de que este residuo es líquido, mientras que tiende a
 25. adherirse a los aparatos en el caso de utilizar un compuesto del sodio. Conviene emplear el álcali en forma de una disolución acuosa al 10 a 50 por 100, especialmente al 10 a 25 por 100. La mezcla de oxidación se calienta a continuación, durante 0,1 a 10 minutos, a una temperatura comprendida entre 130 y 160°C, ascendiendo la
 - 30.



presión generalmente a un valor comprendido entre 1 y 10 at., especialmente entre 1 y 5 at. Hay que acentuar en este respecto el hecho de que en cuanto a las 10 at. indicados no se trata de un límite crítico. Pero, por regla general, esta presión es suficiente para impedir la separación, por destilación, de cantidades apreciables de componentes volátiles, es decir agua y ciclohexano.

El segundo tratamiento alcalino se realiza convenientemente de forma continua, conduciendo la mezcla a través de un tubo calentado. A partir de la mezcla tratada, se obtiene ciclohexanona pura y ciclohexanol puro por destilación fraccionada realizada convenientemente a presión reducida, por ejemplo entre 1 y 200 mm Hg abs. El álcali está contenido, en forma de sales, en el residuo de esta destilación.

Sorprende el hecho de que el segundo tratamiento alcalino requiere sólo una cantidad muy pequeña y deficiente de álcali, respecto a los ésteres contenidos en las mezclas, lo cual se explica probablemente por el hecho de que los ésteres relativamente muy volátiles los cuales, en caso contrario, se separarían parcialmente por destilación, son los primeros en disociarse en esta operación. Esto vale especialmente en cuanto a la mayor parte de los ésteres ciclohexílicos. Por lo tanto, la cantidad deficiente de álcali no origina pérdidas en el rendimiento de los productos deseados; al contrario, resulta prácticamente anulada la aparición de reacciones de condensación provocadas con frecuencia por la ciclohexanona, en presencia de cantidades excesivas de álcali.



- Si el ciclohexanol no se destina para otros fines, se lo deshidrogena a ciclohexanona, operación que se realiza de forma usual y conocida, por ejemplo en la fase gaseosa, a temperaturas comprendidas entre 150 y 400°C, especialmente entre 200 y 350°C, y en presencia de los catalizadores de deshidrogenación conocidos, por ejemplo cobre, níquel, cinc, óxidos del grupo 5 o 6 del Sistema Periódico, como son el óxido de vanadio, el óxido de molibdeno, el óxido de cromo, aplicados eventualmente sobre soportes tales como alúmina, ácido silícico, silicatos, magnesia, bióxido de titanio o bióxido de circonio. Conviene reincorporar el producto de deshidrogenación en el proceso de purificación, por ejemplo en la mezcla de oxidación ya sometida al segundo tratamiento alcalino. Sin embargo, no hay tampoco inconveniente en destilar el producto de deshidrogenación solo, para obtener ciclohexanona pura.
- El nuevo procedimiento de la presente invención permite obtener una ciclohexanona la cual cumple en todos los respectos con condiciones tan exigentes como las que deben ser satisfechas por los productos de partida para la fabricación de caprolactama. Los dos tratamientos alcalinos requieren, juntos, un período considerablemente más corto y por lo tanto aparatos de dimensiones menores de los que se necesitarían para obtener productos de pureza comparable mediante un lavado alcalino de la mezcla de oxidación que contiene todavía cantidades apreciables de ciclohexano. La separación de la fase acuosa de la orgánica no presenta difi-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



cultades.

En el siguiente ejemplo se describe más detalladamente el procedimiento de la presente invención; sin embargo, la invención no está limitada a este ejemplo.

5.

EJEMPLO

La oxidación propiamente dicha del ciclohexano se realiza de la siguiente manera:

- 12,7 t/hora de ciclohexano se conducen a través de dos recipientes de reacción verticales de 8 m³ de capacidad cada uno colocados uno detrás de otro, es decir en serie. Al mismo tiempo, se introducen en ambos recipientes de reacción 560 m³/hora de aire en C.N. y 7,5 g de cobalto en forma del naftenato de cobalto, disuelto en ciclohexano. El calor del ciclohexano o sea de la mezcla de oxidación introducida mantiene la temperatura en el interior de los reactores a 145°C; la presión asciende a 24 atms. rel. La mezcla de oxidación sale por la cabeza al mismo tiempo que los gases, y se lava con unos 80 kg de agua después de salir la mezcla de cada recipiente de reacción, con el objeto de eliminar la mayor parte de los ácidos carboxílicos formados. Este lavado facilita la eliminación de aproximadamente 2/3 de los ácidos mono y dicarboxílicos formados, especialmente ácido adípico. Después de salir la mezcla de oxidación del último recipiente de reacción, se somete a un segundo lavado añadiendo esta vez unos 150 kg de agua nueva. Este agua de extracción pobre en ácidos se divide, después de separarse de la mezcla de oxidación, en dos cantidades iguales para utilizarse la primera parte en la extracción después de salir la mezcla del
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. primer recipiente de reacción y la segunda parte, en la primera extracción después de salir la mezcla del segundo recipiente de reacción. Gracias a esta extracción por etapas, resulta eliminada la mayor parte de los ácidos carboxílicos formados.

El grado de conversión total asciende en las tres etapas al 5 por 100.

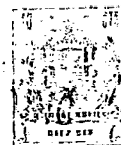
10. Los ácidos carboxílicos poco solubles en agua y las lactonas y semiésteres todavía presentes después del tercer lavado con agua se eliminan luego por un lavado con unos 90 kg de lejía sódica al 15 por 100; en esta operación efectuada a una temperatura de entre 100 y 110°C y que dura 6 minutos, se disocia también parte de los ésteres contenidos. Después de eliminar

15. la lejía que contiene todavía un 3 por 100 de álcali libre, se lava otra vez con unos 75 kg de agua nueva, separando luego también este agua de lavado de la mezcla de oxidación. De este producto de oxidación se elimina el ciclohexano excesivo por destilación, ascendien-

20. do la temperatura del baño, al final de la destilación, a 125°C, y la presión, a 300 torr. Obtiénese cada hora un residuo compuesto de 210 kg de ciclohexanona, 315 kg de ciclohexanol y 30 kg de componentes de punto de ebullición más elevado.

25. Estos 555 kg de producto de oxidación exento de ciclohexano cuyo índice de saponificación asciende todavía a 3,3, se tratan ahora otra vez con álcali, añadiendo cada hora 3,75 kg de lejía potásica al 25 por 100 inyectada con ayuda de una tobera mezcladora, y con-

30. duciendo la mezcla a través de un tubo calentador mante



nido a 140°C, en el cual la mezcla permanece por un periodo de 1 minuto. La ciclohexanona y el ciclohexanol se obtienen luego de forma usual, en 2 columnas de fraccionamiento mantenidas a una presión de 30 torr.

5. Obtiénense cada hora 201 kg de ciclohexanona ca-
racterizada por un índice de saponificación de 0,1 y
una resistencia al permanganato potásico de 60 minutos,
y 322 kg de ciclohexanol con un índice de saponifica-
ción de 0,8 y un contenido de ciclohexanona del 2 por
100 aproximadamente. Además de estos productos, se ob-
tienen 33 kg/hora de un residuo de destilación que con-
tiene las sales potásicas en forma disuelta y cuyo ín-
dice de saponificación asciende a 18.

15. Por resistencia al permanganato potásico se en-
tiende el tiempo que pasa hasta descolorarse 3 gotas de
disolución de permanganato al 0,1 por 100 en 10 cm³ de
ciclohexanona.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del in-
vento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
debe hacerse constar que las disposiciones anteriormen-
te indicadas, son susceptibles de modificaciones de de-
talle en cuanto no alteren su principio fundamental,
siendo lo que constituye la esencia del referido inven-
to, y por lo que se solicita Patente de Introducción
25. por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA
OBTENCION DE CICLOHEXANOL Y CICLOHEXANONA"; caracteri-
zándose por lo siguiente:

30. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de ciclo-
hexanol y ciclohexanona" por oxidación de ciclohexano



- con oxígeno o gases oxigenados a una temperatura comprendida entre 120 y 160°C y presión elevada, convenientemente en varios recipientes de reacción colocados en serie, y lavando la mezcla de reacción por lo
5. menos después de salir del último recipiente de reacción, con agua y luego con una disolución acuosa de hidróxido o carbonato alcalino, caracterizado porque se elimina por destilación el ciclohexano que no se ha transformado y contenido en la mezcla de reacción
10. tratada hasta que el contenido en ciclohexano del residuo sea inferior al 20 por 100 en peso, a continuación se trata el residuo a temperatura elevada con hidróxido o carbonato alcalino disuelto en agua cuya cantidad está comprendida entre 0,2 y 0,95 partes equivalentes, respecto a los ésteres contenidos en el residuo,
15. para descomponer la mezcla a continuación, por destilación, en ciclohexanona, ciclohexanol y un residuo el cual contiene el álcali.

20. 2ª.- "Procedimiento para la obtención de ciclohexanol y ciclohexanona", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

25. BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT