



P.- 31.190

1763 S/ARV

322527

322527

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

Formulada el 2 de Febrero de 1.966, con el núm. 322.527

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

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

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR EPSILON-CAPROLACTONA"

=====

Esta invención se refiere a la preparación de épsilon-caprolactona a partir de ciclohexanona.

Es sabido que la ciclohexanona puede oxidarse a épsilon-caprolactona en la fase líquida, por medio de oxígeno molecular, si la oxidación se lleva a cabo en presencia de un aldehído aromático o alifático saturado. Es este procedimiento el aldehído también es oxidado al correspondiente ácido carboxílico. La cantidad de ácido carboxílico así formada (expresada en moles %) es generalmente mucho mayor que la cantidad de caprolactona formada. En esta oxidación se requiere,

10

**POOR  
QUALITY**



además, la presencia de un catalizador.

En esta oxidación se forma también ácido adípico a partir de la ciclohexanona como producto secundario, y reduce la eficacia de la conversión en caprolactona.

5 Si la oxidación se lleva a cabo en escala industrial, han de separarse las grandes cantidades de ácido carboxílico formadas a partir del aldehído, y habrá que tener en cuenta la formación de ácido adípico. Para ha-  
cer que estos ácidos sean valiosos como productos secun-  
10 darios, los procedimientos de purificación necesarios per-  
judican el coste del procedimiento de oxidación.

Según la invención, se ha comprobado que si se em-  
plea benzaldehído como el aldehído que se necesita en la  
reacción de oxidación, no solamente se ejerce una favora-  
15 ble influencia en la oxidación de ciclohexanona a capro-  
lactona, de tal modo que solamente se forma poco ácido  
adípico, sino que la cantidad de ácido benzoico formado  
(en moles por ciento) a partir del mismo es mucho más pe-  
queña, con respecto a la caprolactona formada, que las  
20 cantidades de ácido carboxílico obtenidas cuando se emplean  
otros aldehídos, tales como acetaldehído, propionaldehí-  
do o butiraldehído.

La cantidad de ácido benzoico formado resulta no  
ser mayor de la necesaria para preparar a partir de él una  
25 cantidad de ciclohexanona que sea igual a la cantidad de  
ciclohexanona convertida en la oxidación.

Un método particularmente ventajoso de producir  
epsilon-caprolactona, que realiza la invención, compren-  
de oxidar la ciclohexanona en la fase líquida, por medio  
30 de un gas que contiene oxígeno molecular, en presencia de

322527

16/4



5 benzaldehído, separar el ácido benzoico de producto de  
reacción, que contiene epsilon-caprolactona y ácido benzoico,  
convertir el ácido benzoico en fenol y convertir el fe-  
nol en ciclohexanona, que se emplea de nuevo como material  
de partida para la preparación de epsilon-carpolactama. La  
conversión del ácido benzoico en fenol y del fenol en ci-  
clohexanona son reacciones muy conocidas.

10 Cuando se lleva a cabo el procedimiento de la inven-  
ción en escala industrial, es posible convertir el ácido  
benzoico en ciclohexanona en forma de un procedimiento con-  
tínuo, de tal modo que no se obtiene nada de ácido benzoico  
como producto secundario. De esta forma el benzaldehído se  
lleva al procedimiento como material principal de partida,  
siendo el producto final obtenido epsilon-caprolactona.  
15 Usualmente, la cantidad de ácido benzoico formado es más  
pequeña que la cantidad de ciclohexanona convertida, de mo-  
do que puede mantenerse la capacidad deseada añadiendo en  
la zona de reacción la cantidad de ciclohexanona necesaria  
para compensar la diferencia.

20 Para efectuar la oxidación, puede hacerse pasar un  
gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo, aire, a tra-  
vés de la mezcla líquida de reacción, de una manera simple.  
La oxidación se verifica suavemente si la temperatura se  
mantiene por debajo de 100°C, y preferiblemente entre 20 y  
25 50°C. La presión puede mantenerse dentro de un amplio mar-  
gen, preferiblemente hasta 50 atmósferas, por ejemplo a 5,  
10, 25 ó 50 atmósferas. Es más simple llevar a cabo la reac-  
ción a presión atmosférica.

30 Los catalizadores que pueden emplearse son compues-  
tos de los metales del grupo del platino o del paladio, o



compuestos de otros metales, por ejemplo, cobalto, manganeso, vanadio, circonio, aluminio, antimonio, berilio, hierro o cobre. La oxidación puede llevarse a cabo sin el empleo de catalizador.

5 La oxidación puede llevarse a cabo utilizando un disolvente para la mezcla líquida de reacción, por ejemplo, un hidrocarburo, un hidrocarburo clorado, tal como el clorobenceno, o un éter, tal como el acetato de etilo.

10 El producto de reacción de la oxidación puede separarse en sus constituyentes de la forma usual, por ejemplo, por destilación o extracción. La separación del ácido benzoico, juntamente con el ácido adípico formado, puede llevarse a cabo con la ayuda de una disolución alcalina acuosa, por ejemplo, una disolución de un hidróxido o carbonato de metal alcalino, para formar una disolución acuosa de sal. El ácido  
15 benzoico puede separarse de esta disolución de sal por adición de un ácido mineral, por ejemplo ácido sulfúrico, y el ácido adípico puede separarse también de la misma.

20 En el procedimiento preferido según la invención, el ácido benzoico producido durante la reacción se convierte en fenol de una forma conocida, por ejemplo por oxidación pirólítica y descarboxilación en la fase líquida, reacción que puede efectuarse por reacción con oxígeno y vapor de agua a una temperatura de 200-250°C, utilizándose como catalizador un  
25 compuesto de cobre disuelto. El fenol así formado en la conversión se descarga de la cámara de reacción en forma de un vapor, juntamente con oxígeno y vapor de agua y se separa de la mezcla de gas-vapor.

30 El fenol obtenido se convierte en ciclonexanona de una forma conocida, por ejemplo por hidrogenación con la ayu-

322527



da de un catalizador de paladio, llevándose a cabo la hidrogenación en la fase de vapor, a una temperatura inferior a 250°C. La ciclohexanona así formada en la conversión puede separarse del producto de reacción por condensación y destilación. La ciclohexanona resultante se emplea después como producto de partida para su oxidación a caprolactona.

Se da el siguiente ejemplo de la invención:

166'5 g. (1'70 moles) de ciclohexanona y 1'5 mg. de naftenato de cobalto se calentaron hasta una temperatura de 40°C en un recipiente de reacción provisto de un dispositivo alimentador, un refrigerante de reflujo, un agitador, un termómetro y un dispositivo distribuidor de gas. Después se añadió lentamente, con agitación simultánea y a lo largo de un período de 4 horas, una mezcla de 114'5 g. (1'17 moles) de ciclohexanona, 304 g. (2'87 moles) de benzaldehído y 4'5 mg. de naftenato de cobalto, mientras se hacía pasar oxígeno a través de la mezcla a un caudal de 200 l/h. La temperatura se mantuvo a una temperatura de desde 40 a 45°C durante la reacción. La mezcla se agitó después, y se hizo pasar oxígeno a través de ella durante otros 30 minutos.

Después, la mezcla de reacción se filtró para recuperar 191 g. de ácido benzoico, y después de la adición de 1'2 litros de agua en los que se habían disuelto 200 g. de carbonato de sodio, el filtrado se sometió a extracción con éter, y el extracto en éter se destiló para producir 0'96 moles de ciclohexanona, 0'30 moles de benzaldehído, y 1'55 moles de epsilon-caprolactona, quedando como residuo 0'11 moles de lactona polimérica.

De la fase acuosa del extractor se precipitó ácido benzoico por adición de ácido sulfúrico, y se separó por filtra-



ción para producir 107 g., de tal modo que la cantidad total de ácido benzoico obtenido fué de 298 g. (2'44 moles). Del líquido de filtración se separaron 10'1 g. de ácido adípico por extracción con butanol.

5 De esta forma se convirtieron 1'91 moles (66'5%) de ciclohexanona y 2'57 moles (89'5%) de benzaldehído. El rendimiento total de lactona y lactona plimérica es del 87%, y el rendimiento de ácido benzoico era de 95%.

10 Los 298 g. de ácido benzoico recuperados de la mezcla de reacción se añadieron lentamente, a lo largo de un periodo de tiempo de 38 horas, a una mezcla de 200 g de ácido benzoico (derivado de una preparación anterior), 17'5 g. de benzoato cúprico, y 6'7 g. de óxido de magnesio, mezcla que fué calentada a 230°C, con agitación simultánea, en un recipiente de  
15 reacción provisto de un dispositivo alimentador, un agitador, un termómetro, un dispositivo de distribución de gas y un tubo de descarga de gas, haciéndose pasar mientras tanto al recipiente de reacción una mezcla de vapor de agua y aire (en  
20 una relación en volumen de 2:1) a un caudal de 40 l/h, con lo que el ácido benzoico se convirtió en fenol, que se separó de los gases y vapores descargados del recipiente por condensación fraccionada.

La cantidad total de fenol obtenido de esta forma fué de 179 g. dejándose 195 g. de ácido benzoico en exceso en el  
25 líquido de reacción, y la cantidad de fenol correspondiente a un rendimiento de fenol de 76'6% (1'90 moles) basado en la cantidad de ácido benzoico convertido (a partir de 2'44 moles de ácido benzoico añadido y 0'40 moles de ácido benzoico ya presente).

30 El fenol se hizo pasar a un evaporador para convertir-

322527

16



lo en ciclohexanona, de la siguiente manera.

Una mezcla de gas-vapor que constaba de 9% en volumen de vapor de fenol, 45% en volumen de nitrógeno y 46% en volumen de hidrógeno, se hizo pasar sobre un catalizador que constaba de paladio (0'5% en peso) sobre óxido de aluminio, a una temperatura de 140°C. La velocidad espacial era de 1500 litros de mezcla gas-vapor (1 litro de catalizador) por hora. El producto de reacción condensado constaba de 93% en peso de ciclohexanona, 2% en peso de fenol, y 5% en peso de un producto secundario, principalmente ciclohexanol. Así pues, a partir de 179g. de fenol se obtuvieron 174 g. de ciclohexanona, permaneciendo sin convertir 3'5 g. de fenol, que correspondían a un rendimiento de 93% de ciclohexanona (1'78 moles).

Así, se recuperan 1'78 moles de la cantidad de ciclohexanona convertida en la oxidación (1'91 moles), de modo que, para mantener la capacidad deseada, ha de añadirse una pequeña cantidad de ciclohexanona.

También es posible añadir fenol o ácido benzoico como líquido de compensación, durante el procedimiento descrito de conversión de fenol o de ácido benzoico.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 3 de Febrero de 1.965, bajo el número 65-01332, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

N O T A

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

322527

164



1ª.- Un procedimiento para preparar épsilon-caprolactona que comprende alimentar benzaldehído a una zona de oxidación que contiene ciclohexanona, oxidar la mezcla en fase líquida en dicha zona de oxidación en presencia de oxígeno molecular, recuperar épsilon-caprolactona y ácido benzoico de la zona de oxidación, convertir el ácido benzoico a ciclohexanona, y reciclar la ciclohexanona así producida a la zona de oxidación.

2ª.- Un procedimiento para preparar épsilon-caprolactona.

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

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

Madrid, 16 MAR 1930

P.A.

Alberto de Echeburu  
Por Poder

MPU/m.ck