

326 148

PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/21759 -

P.D. File 5400-969

326 148



Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CICLOHEXANONA"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61, Broadway, New York 6, New York,
EE.UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento
para la preparación de ciclohexanona;

Las cetonas bicíclicas insaturadas, 2(1-ci-
clohexen-1-il) ciclohexanona y 2-ciclohexilidenociclo-
5. hexanona, se forman, en cantidades apreciables, como

326148



sub-productos en la hidrogenación catalítica del ciclohexanol a ciclohexanona, precursor valioso de la caprolactama.

5. Para recuperar ciclohexanona, es conocido (Patentes Alemanas 927, 688 y 946,443) el romper hidrolíticamente las cetonas bicíclicas mencionadas en presencia de un álcali cáustico acuoso diluido, a temperaturas elevadas y a presiones superatmosféricas. Este procedimiento proporciona solamente rendimiento moderados de ciclohexanona, alrededor de 50
10. 60% de la teoría con respecto a la cetona bicíclica introducida, y además precisa equipo costoso resistente a la presión. Recientemente se ha propuesto (Patente Checoslovaca 95,459) realizar la reacción de rotura a la presión atmosférica, destilando la ciclohexanona mediante vapor, partiendo de una masa de reacción alcalina, diluida, mantenida a entre 170-240°C aproximadamente, que inicialmente contenga agua en cantidad apreciable, o sea, superior al 12% en peso, aproximadamente. Este procedimiento, sin embargo, no proporciona mejora apreciable en el rendimiento de ciclohexanona.
15. 20.

25. Se ha descubierto que los inconvenientes de los procedimientos antes citados de la técnica anterior, se eliminan, obteniéndose a la vez mejores rendimientos de ciclohexanona, por un procedimiento que comprende el hacer pasar vapor recalentado por el interior de una mezcla líquida que contenga (1) un álcali cáustico, y (2) una o ambas de las 2-ciclohexilidenociclohexanona y 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona y
- 30.

326148

29 ABR



comprenda como máximo 5% en peso de agua, y el recuperar la ciclohexanona del destilado por vapor.

5. La nueva etapa de emplear muy poca o ningún agua en la carga inicial de reacción, da por resultado rendimientos de ciclohexanona, en general de 15 a 20% por elevados que los obtenidos mediante los procedimientos de la técnica anterior.

10. Al aplicar el procedimiento, la mezcla de reacción que contiene cetona insaturada y álcali cáustico, se calienta en general por lo menos alrededor de 170°C y se pone en contacto con vapor recalentado, para llevar a cabo la destilación mediante vapor de la ciclohexanona producto. La destilación se continúa corrientemente hasta que el destilado acuoso obtenido deja de ser turbio, indicando que ha cesado la destilación de material orgánico.

15. Una pequeña cantidad de la cetona insaturada, destila generalmente con la ciclohexanona, pero este material se recupera fácilmente del destilado, por

20. métodos convencionales y, si se desea, puede hacerse pasar de nuevo a la zona de reacción.

25. Con preferencia, a la destilación mediante vapor se carga una mezcla de reacción anhidra, o sea una mezcla libre de fase líquida. Sin embargo, las pequeñas cantidades de agua, hasta alrededor de 5% en peso de la masa de reacción, pueden tolerarse sin pérdida de ninguna de las ventajas de este invento, y están incluidas en el significado de la frase "prácticamente anhidra" tal como se usa

30. en este invento.

326148



5. La temperatura con preferencia mantenida en la masa de reacción durante la destilación, es de alrededor de 170-240°C, y la relación ponderal de álcali cáustico a cetona bicíclica insaturada es de alrededor de 0,01:1 a 0,6:1 que son en general las mismas prescritas por la técnica anterior para llevar a cabo la fisuración hidrolítica de la cetona insaturada a través de la destilación de la ciclohexanona mediante vapor.

10. En una aplicación preferida, el vapor recalentado a una temperatura de 150-200°C sobre la de la mezcla de reacción, o sea, para una mezcla de reacción a 170-240°C, vapor a una temperatura de 320 a 440°C, se carga en la zona de reacción con objeto de fomentar la rápida producción de la ciclohexanona.

15. Se obtiene un resultado especialmente bueno, haciendo pasar vapor entre 395-400°C a través de una masa de reacción mantenida alrededor de 180-200°C, que contenga aproximadamente 0,04 parte en peso de álcali cáustico, por parte en peso de cetona bicíclica.

20. Como material de partida, este invento provee la 2-ciclohexilidenociclohexanona, la 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona y mezclas que contengan cualquiera de estos compuestos, o ambos, por ejemplo, el residuo obtenido en la deshidrogenación catalítica del ciclohexanol a ciclohexanona.

25. En el procedimiento de este invento, puede utilizarse cualquier álcali cáustico, pero con preferencia se emplea el hidróxido sódico o el hidróxido potásico, fácilmente asequible.

30.

326148 ;



150

5. El nuevo procedimiento puede llevarse a cabo en aparatos convencionalmente empleados para realizar la destilación con vapor. Dado que el procedimiento se realiza a la presión atmosférica, se evita el empleo de equipo costoso resistente a la presión. Como comprenderán fácilmente los peritos en la materia, este procedimiento se adapta fácilmente al funcionamiento continuo.

El ejemplo siguiente aclara este invento.

10. Las temperaturas son en grados centígrados y las partes y porcentajes son ponderales, salvo advertencia en contra.

EJEMPLO.- Se calentó a 180°, una mezcla de 200 partes (1,124 moles) de 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona y 8 partes (0,143 moles) de hidróxido potásico sólido, y se destiló con vapor (8 a 10 partes en volumen por minuto) que se había calentado previamente a 400°. Durante la destilación, la masa de reacción se conservó a una temperatura de 180-200°. El vapor de escape se condensó y recogió. El destilado acuoso (534 partes) contenía 173,3 parte de ciclohexanona y 15,97 parte de 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona, inalterada. Resultó atacada mas del 90% de la cetona bicíclica, y el rendimiento de ciclohexanona fue el 78,7% de la teoría.

25.

La operación siguiente, realizada para fines de comparación, demuestra que la presencia de una cantidad apreciable de agua en la mezcla de reacción, da por resultado una recuperación inferior de ciclohexanona.

30.



Una mezcla de 200 partes (1,124 mol de 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona, 8 partes (0,143 moles) de hidróxido potásico y 100 partes de agua (32,5% de la mezcla) se calentó con agitación, a 100°, y se puso en contacto con vapor recalentado a 395°, como antes se ha descrito. Luego la temperatura de la mezcla se conservó a unos 180-200°. El destilado por vapor obtenido, contenía 109,8 partes de ciclohexanona junto con 85,6 partes de 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona sin reaccionar. Esto representa un ataque de menos del 60% de la cetona bicíclica, y la recuperación de diclohexanona fue el 49,9% de la teoría.

En el ejemplo anterior, la 2-ciclohexilideno-ciclohexanona, puede substituir a la 2(1-ciclohexen-1-il) ciclohexanona.

N O T A

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de América con fecha y número siguientes: 30 de abril de 1.965, nº 452.381, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para la preparación de ciclohexanona.

326148



1.- Procedimiento para la preparación de ciclohexanona caracterizado porque se hace pasar vapor por el interior de una mezcla líquida que contenga (1) un álcali cáustico y (2) una o ambas de las

5. 2-ciclohexilidenociclohexanona y 2(1-ciclohexen-1-il)ciclohexanona, recuperando ciclohexanona del destilado por vapor, conteniendo dicha mezcla líquida como máximo un 5% en peso de agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha mezcla líquida se mantiene a una temperatura de, como mínimo 170°C, preferentemente, de 170 a 240°C.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se usa vapor a una temperatura de 320 a 440°C.

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace pasar vapor de 395 a 400°C en el interior de dicha mezcla, que se mantiene de 180 a 200°C, y en la que la relación ponderal del álcali cáustico al componente (2) es de aproximadamente 0,04:1.

20.

5.- Procedimiento para la preparación de ciclohexanona, tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 7 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 ABR. 1966

Madrid,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY

Av. de la Industria, 11, Madrid, España