

331811



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años en España, por: "PROCEDIMIENTO
PERFECCIONADO DE FABRICACION DE CICLOHEXANONA POR
DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL".

a favor de

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, DES CARBURANTS ET
LUBRIFIANTS

domiciliada en: 1 et 4, Avenue de Bois-Préau, RUEIL-
MALMAISON, (Hauts de Seine) FRANCIA.

PRIORIDAD: de la solicitud de patente francesa No. P.V.
33.567 del 2 de Octubre de 1965.



1 La presente invención se refiere a un perfecciona-
miento en la fabricación de ciclohexanona por deshidrogenación
del ciclohexanol en fase líquida, en presencia de un catalizador
de deshidrogenación en suspensión, pudiendo contener dicho cata-
5 lizador, por ejemplo, óxido de cobre como constituyente activo.
De preferencia, el catalizador contiene igualmente óxido de cro-
mo u otro soporte, así como, facultativamente, aditivos o esta-
bilizantes tales como, por ejemplo, compuestos diversos de meta-
les, más particularmente óxido de bario, óxido de cinc, magnesia
10 o borohidruro de sodio.

El perfeccionamiento, objeto de la invención consis-
te en efectuar y más particularmente en dejar iniciar, la reac-
ción mencionada en presencia de una cantidad notable de un dímero
de la ciclohexanona tal como la ciclohexilideno- 2 ciclohexanona
15 o la (ciclohexenil -1) -2 ciclohexanona. Como estos compuestos
se forman naturalmente en el curso de la deshidrogenación del ci-
clohexanol, se podrá, pues, utilizar la fase líquida pesada pro-
cedente de una operación precedente. Esta fracción destila habi-
tualmente entre 270 y 350° C aproximadamente bajo la presión
20 atmosférica.

Por proporción notable, se entiende 1 % por lo menos
del peso de ciclohexanol presente en la zona de reacción, y de
preferencia por lo menos un 5 % de este peso, situándose las pro-
porciones preferidas entre 20 y 100 % del peso de ciclohexanol.

25 No resulta ventajoso, sin embargo, sobrepasar 2 veces



1 el peso de ciclohexanol, al reducirse así la capacidad de producción.

Gracias a la aplicación del perfeccionamiento mencionado, se observa, por lo menos en el curso de las primeras horas
5 o de los primeros días de la reacción, una sensible mejora de la selectividad de deshidrogenación del ciclohexanol en ciclohexanona. Este resultado es particularmente inesperado, ya que otras cetonas y en particular la ciclohexanona, tienen por el contrario un efecto conocido de inhibición sobre la reacción.

10 El procedimiento se lleva a efecto dentro de los límites de temperaturas y de presiones habitualmente utilizados para las reacciones de deshidrogenación del ciclohexanol en fase líquida.

Se podrá, por ejemplo, operar a una temperatura comprendida entre 100 y 250° C, de preferencia entre 180 y 220° C,
15 bajo una presión de 0,1 a 50 atmósferas y, de preferencia, bajo una presión comprendida entre 1 y 2,5 atmósferas.

Como la reacción de deshidrogenación del ciclohexanol es una reacción equilibrada y el equilibrio, a las temperaturas
20 utilizadas, está muy acusadamente a favor de la reacción inversa, es indispensable eliminar el hidrógeno a medida de su formación. No obstante, la experiencia enseña que pese a esta eliminación, la reacción disminuye mucho su rapidez cuando se trata de obtener conversiones acusadas, por el hecho de la acción inhibidora de
25 la ciclohexanona.



1 Resultará, pues, generalmente ventajoso extraer la
mezcla de reacción, antes de la conversión total, y fraccionarla
para separar el ciclohexanol no convertido, que se recicla, de
la ciclohexanona. Esta extracción puede realizarse a voluntad,
5 ya sea directamente a partir de la fase líquida, ya sea a partir
del efluente gaseoso del reactor que contiene no solamente hidró-
geno, sino también vapores arrastrados de ciclohexanol y de ci-
clohexanona. Esta última forma de extracción, no obstante, es la
preferida.

10 Como alimentación, se puede utilizar o bien ciclohexa-
nol puro, o bien una mezcla de ciclohexanol y de ciclohexanona
con una proporción de ciclohexanona inferior a la que se desea ob-
tener al efectuar la extracción.

Pueden utilizarse disolventes pesados, inertes.

15 Se utiliza habitualmente el catalizador a razón de 5
a 40 % del peso de la fase líquida.

Los ejemplos 2 y 3 que siguen, no limitativos, ilus-
tran la invención; el ejemplo 1 se da a título comparativo.

EJEMPLO 1

20 Este ejemplo se da a título de comparación.

Se introducen, en el reactor, 1 kg de ciclohexanol y
0,25 kg de catalizador de la composición siguiente:

25	Cr_2O_3	:	50 (% en peso)
	CuO	:	40
	BaO	:	10.



1 Se mantiene la temperatura a 190° C en el curso de la operación.

 La presión es igual a 2 bares. Se condensan los vapores contenidos en el efluente gaseoso y se fracciona el condensado por destilación : el ciclohexanol es reenviado al reactor, mientras que la ciclohexanona se envía al depósito. Se completa el volumen de fase líquida por adición de ciclohexanol fresco.

 El rendimiento molar de conversión del ciclohexanol en ciclohexanona varía entonces como sigue :

10	Horas de funcionamiento :	1	2	5	10	50
	Rendimiento molar	: 95,1	95,9	97,2	98,1	99

EJEMPLO 2

 Se repite el ejemplo 1 añadiendo, no obstante, a los reactivos, al iniciarse la reacción, 0,25 kg de ciclohexilideno-2 ciclohexanona.

 Se opera a continuación como en el ejemplo 1 y se anotan los rendimientos molares :

	Horas de funcionamiento :	1	2	5	10	50
	Rendimiento molar:	98,8	99	99,2	99,1	99,2.

20 EJEMPLO 3

 Se repite el ejemplo 1 añadiendo, no obstante, a los reactivos, al iniciarse la reacción, 0,25 kg del producto pesado (fracción de ebullición normal : 270-350° C) extraído del reactor utilizado en el curso de una operación precedente de deshidrogenación del ciclohexanol.



1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento perfeccionado de fabricación de ciclohexanona por deshidrogenación del ciclohexanol, en fase líquida y en presencia de un catalizador de deshidrogenación suspendido en la fase líquida, caracterizado por el hecho de que se añade al ciclohexanol, al iniciarse la reacción, un dímero de la ciclohexanona o una mezcla que la contenga.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el dímero es la ciclohexilideno-2 ciclohexanona o la (ciclo-hexenil-1)-2 ciclohexanona.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la mezcla contentiva del dímero está constituida por la fase líquida pesada que procede de una operación precedente de deshidrogenación del ciclohexanol.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que se utiliza el dímero a razón de por lo menos 1 % del peso de ciclohexanol, y de preferencia a razón de 20 a 100 % de este peso.

5. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
" PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO DE FABRICACION DE CICLOHEXANONA POR DESHIDROGENACION DEL CICLOHEXANOL ".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de siete páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 30 de Septiembre de 1966

BERNARDO UNGRIA

P.P.