

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10	ES	11	444379	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			16-1-1.976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	75/00549		17-1-75		Holanda

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR 2-(1-CICLOHEXENIL)-CICLOHEXANONA".

71	SOLICITANTE (EX)
	STAMICARBON B.V.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Geleen, Holanda

72	INVENTOR (ES)
	Joseph Franciscus Maria KLEIN, Petrus Antonius Maria Juliana STIJFS y Jozef Aloys THOMA.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

Este invención se refiere a un procedimiento para preparar 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona (que se denominará en adelante CHNA) por condensación de ciclohexanona. La CHNA puede deshidrogenarse a orto-fenil-fenol, que es útil como agente protector.

Puede obtenerse CHNA a partir de ciclohexanona haciendo pasar la ciclohexanona a través de un cambiador de iones ácido a 90°C, y sometiendo el líquido resultante a destilación a presión reducida. Sin embargo, el rendimiento de este procedimiento es de solo 80%, y además se necesita una gran cantidad de cambiador de iones. Se han sugerido otros procedimientos en que se emplea una técnica de cambio de iones, por ej. usando un cambiador de iones que puede obtenerse bajo la marca de fábrica de AMBERLITE IR-120, empleando varias condiciones de temperatura y presión. En estos procedimientos, el empleo de una alta temperatura, de aproximadamente 135°C, para lograr un alto rendimiento, tiende a desactivar el cambiador de iones, y el uso de una presión relativamente baja es indeseable en la práctica.

La invención proporciona un procedimiento para preparar 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona por condensación de ciclohexanona, que comprende realizar la condensación usando un cambiador de iones macroporoso tal como se define más adelante, a presión sustancial-

mente atmosférica y a una temperatura inferior a 125°C, no dejando que la conversión de la diclohexanona sea superior al 50%, y sometiendo la mezcla de reacción obtenida a destilación en ausencia del cambiador de iones para separar la 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona.

La expresión "cambiador de iones macroporoso" quiere decir aquí un cambiador de iones que consta de copolímero sulfonado de estireno, con de 15% a 20% en peso de divinil-benceno, que tiene poros cuyo tamaño medio excede de 100 angstroms de diámetro, y/o con un área superficial interior superior a 30 m² por gramo.

La destilación del producto de reacción obtenido según la invención se efectúa preferiblemente a presión sustancialmente atmosférica.

En el procedimiento según la invención, el producto requerido puede recuperarse sin emplear una presión reducida, con un alto rendimiento y bajos costes de catalizador.

La condensación efectuada según la invención se realiza, preferiblemente, a una temperatura en el intervalo de 75°C a 115°C. La conversión de la ciclohexanona se mantiene preferiblemente por debajo de 35%. Son cambiadores de iones ácidos, macroporosos en particular, que pueden usarse en el procedimiento según la invención, los disponibles en el comercio con las mar-

cas de fábrica AMBERLITE 200, AMBERLIST 15, DOWEX MSC 1; LEWATIT SPC 118 W, IMAC C 16 P, y REALITE CFZ.

5 El procedimiento según la invención puede efectuarse particularmente haciendo pasar la ciclohexanona a través del cambiador de iones, por ejemplo a una velocidad espacial de entre 1 y 3000 gramos de ciclohexanona por gramo de cambiador de iones seco por hora.

Se dan los siguientes Ejemplos de la invención.

10 Ejemplo 1

15 A diferentes temperaturas y velocidades espaciales, se bombeó continuamente ciclohexanona a través de un reactor tubular de vidrio de 25 cm de longitud y un diámetro interior de 20 mm, que contenía el cambiador de calor. El reactor estaba provisto de una camisa de calentamiento a través de la cual fluía un medio de calentamiento. La mezcla de reacción obtenida se llevó a un aparato de destilación, en el que el agua de reacción
20 se eliminó en forma de un azeótropo con ciclohexanona, por destilación a presión atmosférica. La mezcla de ciclohexanona, y agua obtenida entonces se separó, y se recirculó la ciclohexanona, mientras que el residuo, que constaba principalmente de 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona y ciclohexanona, se descargó. Si se desea,
25

el residuo puede dividirse también en sus componentes por destilación. Las conversiones y los rendimientos se indican en la Tabla I, con relación a la mezcla de reacción según sale del cambio de iones, y representan promedios calculados para toda la duración del ensayo.

El rendimiento se define como

$$\frac{\text{moles de CHNA formados}}{\text{moles de ciclohexanona convertida}} \times 1/2 \times 100 \%$$

La velocidad espacial se expresa en g de ciclohexanona por g de catalizador seco por hora. Se usó LEWATITE SP 120 en forma de H^+ como cambiador de iones. Los resultados se indican en la Tabla 2.

15

Tabla I

Experi- mento nº	Temperatu- ra de cam- bio de io- nes, °C	Velocidad espacial	Duración del ensa- yo, hrs.	Conver- sión, %	Rendimien- to, %
1	110	660	4	6,8	95,2
2	110	1320	22	4,2	95,4
3	100	1320	7	3,6	95,6
4	90	1320	7	2,2	97,3
5	80	214	7	4,4	98,0
6	90	5	12	30	97,0

Ejemplo II

Del mismo modo que en el Ejemplo nº I, se efectuaron experimentos usando Amberlite 200 en la forma H⁺, como cambiador de iones.

5

Los resultados se indican en la Tabla 2.

Tabla 2

Experi- mento nº	Temperatu- ra de cam- bio de io- nes, °C	Velocidad espacial	Duración del ensa- yo, hrs.	Conver- sión, %	Rendimien- to, %
1	100	1320	7	3,6	95,4
2	90	1320	7	2,2	97,1
3	80	214	7	4,4	98,0

15

Ejemplo III

Del mismo modo que en el Ejemplo nº I, los experimentos se efectuaron usando AMBERLIST 15 en la forma H⁺ como cambiador de iones.

20

Los resultados se indican en la Tabla 3.

25

Tabla 3

Experi- mento nº	Temperatu- ra de cam- bio de io- nes, °C	Velocidad espacial	Duración del ensa- yo, hrs.	Conver- sión, %	Rendimien- to, %
1	100	1320	7	3,6	95,6
2	90	1320	7	2,2	97,2
3	80	214	7	4,4	97,9

Ejemplo IV

Del mismo modo que en el Ejemplo nº I, se efec-
tuaron experimentos usando REALITE CFZ en la forma H⁺
como cambiador de iones.

Los ejemplos se dan en la Tabla 4.

Tabla 4

Experi- mento nº	Temperatu- ra de cam- bio de io- nes, °C	Velocidad espacial	Duración del ensa- yo, hrs.	Conver- sión, %	Rendimien- to, %
1	100	1320	7	3,1	95,8
2	90	1320	7	1,9	97,5
3	80	214	7	3,8	98,2

Ejemplo comparativo

5 600 g de ciclohexanona y 20g de AMBERLITE-200
seco en la forma de H^+ se transfirieron a un matraz equipa-
do con un agitador y un refrigerante de reflujo con se-
parador de agua, y el contenido se calentó con agitación.
A una temperatura de 95°C, el azeótropo de ciclohexanona-
-agua comenzó a hervir. Se continuó el calentamiento du-
rante una hora más, durante la cual la temperatura en
10 la mezcla de reacción del matraz se elevó a 142°C. Duran-
te la ebullición, con recirculación de ciclohexanona,
se recogieron en el separador de agua 46,5 g de agua.
El cambiador de calor se separó por filtración, y el
filtrado se sometió a destilación fraccionada a presión
reducida. Se obtuvieron 214 g de ciclohexanona, 246 g
15 de 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona, y 93 g de produc-
to de alta temperatura de ebullición. La conversión de
ciclohexanona fué de 64,3% y el rendimiento de 2-(1-ci-
clohexenil)-ciclohexanona fué de 70,2%.

20 La presente solicitud, que corresponde a la
presentada en Holanda, el 17 de Enero de 1.975, bajo
el número 75/00549, se acoge a los beneficios del artí-
culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un procedimiento para preparar 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona por condensación de ciclohexanona, que comprende efectuar la condensación usando un cambiador de iones macroporoso, tal como se ha definido anteriormente, a presión sustancialmente atmosférica y a una temperatura inferior a 125°C, en el que no se deja que la conversión de la ciclohexanona se eleve por encima de 50%, y someter a destilación la mezcla de reacción obtenida, en ausencia del cambiador de iones, para separar la 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona.

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la destilación de la mezcla de reacción se efectúa a presión sustancialmente atmosférica.

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la condensación se realiza a una tempera-

tura en el intervalo de 75°C a 115°C.

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que la conversión de la ciclohexanona no se deja subir por encima de 35%.

5 5ª.- Un procedimiento para preparar 2-(1-ciclohexenil)-ciclohexanona.

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

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

Madrid,

P.A.

28 ENE. 1976

Alberto de Elizalde
Per P.A.