



ESPAÑA

19 ES	11	448576	10 A2
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		4-6-1976	

P.- 63.275
2754 ES

CERTIFICADO DE ADICION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
75/06790	7-6-75	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	61 PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C07C	419.829

64 TITULO DE LA INVENCIÓN
MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 419.829, concedida el 16 de Septiembre de 1975, por: "Procedimiento para preparar cicloalcanonas y cicloalcanoles".

71 SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Jan Wolters y Jan Louis Jozef Peter Hennekens

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

TGG.

1 La invención se refiere a un procedimiento para preparar cicloalcanonas y cicloalcanoles por conversión de hidroperóxidos de cicloalcohilo bajo la influencia de un catalizador heterogéneo sólido de óxido de cromo.

5 Se conoce un procedimiento de este tipo por la Solicitud de Patente de los Países Bajos, de la Sociedad Solicitante, 7313829, expuesta a examen público. El procedimiento conocido ofrece una alta selectividad de la conversión en los productos deseados cicloalcanona y cicloalcanol, una
10 proporción favorablemente baja en la que se obtienen la cetona y el alcohol, y un alto grado de conversión inicial de los hidroperóxidos de cicloalcohilo en cicloalcanonas y cicloalcanoles. Sin embargo, el procedimiento conocido presenta el inconveniente de que la actividad del catalizador
15 heterogéneo de óxido de cromo decrece rápidamente durante la reacción, al tiempo que se reduce también la selectividad de la reacción en cicloalcanona y cicloalcanol.

 La invención proporciona una solución a este problema. De acuerdo con la invención, se preparan cicloalcanonas y cicloalcanoles por conversión de hidroperóxidos de
20 cicloalcohilo en un hidrocarburo líquido como agente distribuidor bajo la influencia de un catalizador heterogéneo sólido de óxido de cromo, caracterizándose el procedimiento por el hecho de que la mezcla de reacción se somete a elimi
25 nación de materias volátiles con un gas de arrastre de materias volátiles durante la conversión.

 La Sociedad Solicitante ha encontrado que la actividad y selectividad decrecientes del catalizador son causadas por el agua que se forma como subproducto en esta
30 reacción y se acumula en la mezcla de reacción, debido a

1 que no puede descargarse con suficiente rapidez de la mez -
cla de reacción sin que se tomen medidas especiales. Con el
fin de mantener la actividad y la selectividad del cataliza
dor, es importante que no se forme fase acuosa separada al-
5 guna, ni siquiera en estado dispersado, además de la fase
orgánica en la conversión. Usualmente, la solubilidad del
agua en la mezcla de reacción es baja, por lo que, en condi
ciones de reacción normales, el agua tiene que separarse de
la mezcla de reacción a una velocidad suficientemente alta.

10 A este fin, la mezcla de reacción se somete a eli
minación de materias volátiles con un gas de arrastre de
materias volátiles de acuerdo con la invención. Gases de
arrastre de materias volátiles adecuados son gases o vapo-
res inertes, tales como nitrógeno, argón, vapor procedente
15 del agente distribuidor utilizado en la reacción, y dióxido
de carbono. Especialmente cuando se aplican temperaturas de
reacción bajas, puede hacerse uso también de aire diluido
con nitrógeno o dióxido de carbono. La mezcla de reacción
debe, preferiblemente, ser sometida a eliminación de mate-
20 rias volátiles en tal proporción que el contenido de agua
de la mezcla de reacción permanezca a la concentración de
saturación o por debajo de la misma.

Los catalizadores utilizados en el procedimiento
de acuerdo con la invención pueden aplicarse sobre un so -
25 porte. Soportes adecuados son sílice, alúmina, dióxido de
titanio, tamices moleculares, óxido de magnesio, óxido de
estaño, carbón vegetal, etc. Pueden utilizarse diversas mo-
dificaciones de los soportes. Así, pueden aplicarse varie-
dades microporosas y macroporosas. Algunos soportes de síli
30 ce muy adecuados son "Aerosil" (marca comercial de Degussa)

1 y "Ketjensil" (marca comercial de AKZO). Las partículas del catalizador pueden tener diversas formas, p.ej., glóbulos, sillas de montar, o tabletas. Preferiblemente se hace uso de un lecho fijo de catalizador, pero el catalizador puede
5 estar también dividido finamente en la mezcla de reacción en forma de una suspensión.

El método de preparación del catalizador tiene un efecto considerable sobre el grado de conversión específico. El catalizador utilizado con preferencia es óxido de
10 cromo obtenido por calentamiento de un compuesto de cromo adecuado, p.ej., hidróxido crómico. Es ventajoso activar el catalizador antes de utilizarlo calentándolo a 300-500°C en una atmósfera de un gas que contiene oxígeno molecular, p.ej. aire. Pueden obtenerse grados de conversión específicos
15 particularmente altos por medio de catalizadores preparados por el método descrito en la Solicitud de Patente de los Países Bajos, de la Sociedad Solicitante, 6705259, expuesta a examen público.

20 Cuando se utilizan catalizadores sobre un soporte, el grado de carga del soporte con el material catalíticamente activo es también importante. Se hace uso preferiblemente de un grado de carga bajo, p.ej. de como máximo 15% en peso de Cr. Un tal catalizador presenta una alta actividad, comparado con un catalizador de alto grado de carga.

25 El cromo existente en el catalizador puede tener diversas valencias, p.ej. puede ser trivalente o hexavalente. Un catalizador muy activo con una vida útil larga, en el que el cromo está contenido predominantemente como óxido de cromo(VI), puede obtenerse por calentamiento de óxido de
30 cromo(III) a 300-500°C en una atmósfera de un gas que con -

1 tiene oxígeno molecular, p.ej. aire. Es posible también pre-
parar el catalizador a partir de un compuesto de cromo que
se convierte en óxido de cromo(III) al calentarlo, p.ej. hi-
dróxido de cromo(III). Se obtiene una conversión práctica-
5 mente completa del cromo(III) en cromo(VI) en catalizadores
con un grado de carga bajo, particularmente aquéllos que
son amorfos examinados con rayos X.

El procedimiento para preparar cicloalcanonas y
cicloalcanoles de acuerdo con la invención se efectúa pre-
10 feriblemente a una temperatura comprendida entre 30 y 150°C.
A temperaturas inferiores a 30°C, la velocidad de conver-
sión es insuficientemente alta. La descomposición térmica
no específica de los peróxidos ocasiona usualmente un ren-
dimiento más bajo de productos deseados a temperaturas supe-
15 riores a 120°C, a no ser que se haga uso de un sistema ca-
talítico extremadamente activo. El intervalo de temperatu-
ra de 60-110°C constituye un compromiso satisfactorio entre
una velocidad de reacción baja a temperatura baja y una se-
lectividad baja a temperatura alta.

20 La presión de reacción no es crítica. La reacción
se lleva a cabo generalmente con una solución del hidro-
peróxido de cicloalcohilo en un agente de distribución lí-
quido, de tal modo que será entonces necesario utilizar una
presión a la que se mantenga una fase líquida en el siste-
25 ma. Se prefiere una presión de 1 atmósfera o ligeramente su-
perior por razones técnicas, aun cuando puede hacerse uso
también de presiones más bajas y más altas, p.ej. 0,1-20
atmósferas, dependiendo del vehículo y del hidropéroxido de
cicloalcohilo utilizados. La concentración de peróxido es
30 usualmente 2-20% en peso.

1 Agentes de distribución elegibles son aquéllos
que son inertes en las condiciones de reacción y también el
cicloalcano correspondiente al hidroperóxido de cicloalcohol
utilizado. Debe preferirse éste último, dado que enton-
5 ces puede formarse más de una molécula de cicloalcanona o
cicloalcanol por molécula de hidroperóxido de cicloalcohol
introducida. Ejemplos de vehículos inertes adecuados son
hidrocarburos aromáticos, tales como benceno y tolueno.

10 En la conversión de acuerdo con la invención, el
rendimiento de los productos deseados cicloalcanona y ci-
cloalcanol es alto, y usualmente asciende a incluso más de
100% si se utiliza como vehículo el cicloalcano correspon-
diente. Permanecerá en un alto nivel durante un período de
reacción prolongado. La velocidad de reacción, asimismo,
15 permanece invariabilmente alta durante un largo período de
reacción. Como resultado, la vida útil del catalizador pue-
de ser muy larga, p.ej. mayor de seis meses en comparación
con dos semanas como máximo en el procedimiento conocido.

20 El hidroperóxido de cicloalcohol puede preparar-
se por oxidación del cicloalcano correspondiente en la fase
líquida a temperatura elevada por medio de un gas que con-
tenga oxígeno, tal como aire. El procedimiento se efectúa
a conversiones bajas basadas en el cicloalcano introducido
como alimentación, p.ej. de 1-12%. Las temperaturas de oxi-
25 dación adecuadas están comprendidas entre 120 y 200°C; pre-
feriblemente se hace uso de una temperatura comprendida en-
tre 140 y 180°C. La presión de operación no es crítica, pe-
ro tiene que ser tal que se mantenga una fase líquida en el
sistema. La presión está comprendida usualmente entre 4 y
30 50 atmósferas.

1 La reacción de oxidación produce una solución ca-
liente, más bien diluida, de hidroperóxido de cicloalcohilo
en cicloalcano a presión. Es eficaz dejar que la solución
resultante se expanda a una presión más baja, p.ej. a apro-
5 ximadamente 1 atmósfera. Si el cicloalcano es ciclopentano,
ciclohexano, o cicloheptano, se evaporará tanto cicloalca-
no en esta expansión que la temperatura descenderá a 60-
-100°C. Es este intervalo de temperatura el que resulta par-
ticularmente adecuado para la conversión de acuerdo con la
10 invención, de tal modo que la solución concentrada resultan-
te de hidroperóxido de cicloalcohilo se puede someter como
tal al procedimiento de acuerdo con la invención. No obstan-
te, es adecuado liberar al menos parcialmente la solución
bruta de impurezas, p.ej. por lavado con agua. Esto evitará
15 la contaminación del catalizador. Es también posible sepa-
rar primero la mezcla del producto de oxidación hidroperóxi-
do de cicloalcohilo puro, p.ej. por extracción con una so-
lución acuosa de hidróxido y acidificación subsiguiente y
tratamiento adicional del extracto, y utilizar el peróxido
20 puro como material de partida.

El procedimiento de acuerdo con la invención per-
mite ser efectuado tanto por cargas como continuamente.

La invención se ilustrará con referencia a los
siguientes ejemplos y experimentos comparativos.

25

Ejemplo I

En un procedimiento continuo, una solución obte-
nida por oxidación de ciclohexano en la fase líquida por
30 medio de aire y que contenía 1,20 moles/kg de hidroperóxido

1 de ciclohexilo, 0,16 moles/kg de ciclohexanona, 0,19 moles/
/kg de ciclohexanol y 12 meq/kg de otros productos de oxi-
dación del ciclohexano (determinados como ácidos) se hizo
5 pasar, a un ritmo de 55 ml/h, a través de dos columnas co-
nectadas en serie de 5 mm de sección transversal y parcial-
mente llenas cada una de ellas con 24 gramos de tabletas de
catalizador a una temperatura de 90-100°C y una presión
superatmosférica de 1,7-2,2 atm. El catalizador estaba con-
tituido por 3,1% en peso de Cr_2O_3 sobre sílice ("Ketjensil").
10 El tiempo de retención en cada columna era de aproximadamen-
te 30 minutos. La totalidad del agua formada se separó con-
tinuamente del líquido de reacción por eliminación de mate-
rias volátiles de este líquido mediante arrastre con nitró-
geno. La cantidad de gas para el arrastre de materias volá-
15 tiles se hizo variar entre 2 y 15 litros/hora. Cada seis
horas se tomó muestra del producto de reacción resultante
y se analizó respecto a su contenido en ciclohexanol, ciclo-
hexanona, ácido y peróxido. Los análisis indicaron que la
conversión se ajustaba a un valor prácticamente constante
20 de aproximadamente 90% después de un corto período de tiem-
po y luego permanecía en este valor durante muchas semanas.
El rendimiento de productos útiles de ciclohexanona y ciclo-
hexanol ascendía a 108%, calculado con respecto al hidro-
peróxido de ciclohexilo convertido.

25

Experimento Comparativo A

Se repitió el procedimiento de acuerdo con el Ejem-
plo I, pero no se introdujo cantidad alguna de gas de arras-
30 tre de materias volátiles. La conversión descendió a 73% en

1 un corto período de tiempo y no sobrepasó este valor des -
pués. El rendimiento de ciclohexanona y ciclohexanol, cal-
culado con respecto al peróxido convertido, era práctica -
mente igual al del Ejemplo I.

5

Experimento comparativo B y Ejemplo II

Se efectuó el procedimiento de acuerdo con el
Ejemplo I, pero la temperatura fue de 80°C, la presión de
10 0,4 atm manométricas, y el caudal de la solución de peróxi-
do 45 ml/h. El tiempo de retención del ciclohexano fue de
45 minutos en cada columna. El producto oxidado que pasaba
a través de las columnas se muestreó cada seis horas y se
analizó. Los análisis de los productos muestreados indica-
15 ron que la conversión del hidroperóxido de ciclohexilo des-
cendió bastante pronto a un valor de 74 a 76% y no sobrepasó
este valor después. Al cabo de 500 horas de operación,
se inició la eliminación de materias volátiles del líquido
de reacción con 1,5 litros/h de nitrógeno. Así se eliminó
20 el agua de la mezcla de reacción. Como resultado, aumentó
la actividad del catalizador, lo que se apreció por el he-
cho de que la conversión aumentó desde 74 a 85% y luego per-
maneció en este valor. El que se efectuase o no la elimina-
ción de materias volátiles no afectaba acusadamente al ren-
25 dimiento de ciclohexanona y ciclohexanol calculados con res-
pecto al hidroperóxido de ciclohexilo convertido.

30

- 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.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 419.829 concedida el 16 de Septiembre de 1975 por: "Un procedimiento para preparar cicloalcanonas y cicloalcanoles" por conversión de hidroperóxidos de cicloalcohilo en un agente distribuidor constituido por un hidrocarburo líquido bajo la influencia de un catalizador sólido heterogéneo de óxido de cromo, caracterizadas por el hecho de que la mezcla de reacción se somete a eliminación de materias volátiles con un gas de arrastre de materias volátiles durante la conversión.

2ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizadas por el hecho de que la eliminación de materias volátiles es tal que el contenido de agua de la mezcla de reacción permanece en la concentración de saturación o por debajo de ella.

3ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizadas por el hecho de que la conversión del hidroperóxido de cicloalcohilo se efectúa a una temperatura menor de 150°C.

4ª.- Mejoras de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizadas por el hecho de que la conversión del hidroperóxido de ciclohexilo se efectúa a una temperatura comprendida entre 60 y 110°C.

5ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la pa-

1 tante principal nº 419.829, concedida el 16 de Septiembre
de 1975 por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CICLOALCANONAS Y
CICLOALCANOLES".

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

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

Madrid, 06. JUL. 1976

P.A.

10

Fernando de Elizaburu
Por Poder

15

20

25

30

FMM.