



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 476.450	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 28-12-78	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P-203478	(32) FECHA 29-12-77	(33) PAIS Polonia
--	------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	----------------------------------	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION DE LOS ESTERES A PARTIR DE MEZCLAS QUE CONTIENEN CICLOHEXANONA Y/O CICLOHEXANOL".

(71) SOLICITANTE (S) (B10/080/P-302/2636/78)

1) INSTYTUT CHEMII PRZEMYSŁOWEJ y  
2) ZAKŁADY AZOTOWE "PUŁAWY"

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

1) Rydygiera Str. 8, Warszawa, Polonia; y 2) Puławy, Polonia.

(72) INVENTOR (ES)

Michał Zylbersztein, Tadeusz Vieweger, Wojciech Wieleżyński, Stanisław Ciborowski, Kazimierz Balcerzak, Marek Pochwalski, Jerzy Osoba y Aleksander Uszyński.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.765)

La invención se refiere a un procedimiento para eliminar los ácidos y ésteres a partir de mezclas líquidas de sustancias orgánicas, que contienen ciclohexanona y/o ciclohexanol, las cuales resultan en la oxidación de ciclohexano en fase líquida con gases que contienen oxígeno. En estas mezclas, además de ciclohexanona y/o ciclohexanol, están contenidos también ciclohexano no reaccionado, ésteres, ácidos y otros compuestos que contienen oxígeno.

Según algunos procedimientos conocidos, a partir del producto bruto de la oxidación de ciclohexano son eliminados primeramente ácidos mediante tratamiento con álcalis. Según otros procedimientos utilizados en la técnica se separa por destilación a partir del producto bruto primeramente el exceso de ciclohexano.

Existen muchas variantes de procedimientos para el tratamiento ulterior de los líquidos, obtenidos de esta manera, los cuales contienen usualmente hasta 20% de ciclohexano. La mayor parte de las veces éstos son tratados sin destilación previa. En otros procedimientos son separados primeramente todos los productos secundarios no volátiles mediante separación por evaporación de los productos deseados juntamente con otros compuestos volátiles. Esta separación por evaporación se realiza convencionalmente sin vapor de agua o como destilación con vapor de agua. La etapa de tratamiento adicional de estas mezclas de reacción consiste en eliminar ácidos líquidos y ésteres ciclohexílicos de estos ácidos. Estos ácidos y sus ésteres influyen desventajosamente sobre la calidad de la ciclohexanona. A esta etapa de tratamiento se somete o bien el producto bruto o los destilados obtenidos a partir de este

5 producto bruto según uno de los dos métodos mencionados anteriormente. Estos ácidos y ésteres son eliminados por vía química. Otros métodos físico-químicos, tales como por ejemplo la destilación, extracción o cristalización, se manifiestan inutilizables o antieconómicos para esta eliminación.

10 Un método utilizado generalmente para la eliminación de los ácidos y de los ésteres a partir de las mezclas que contienen ciclohexanona y/o ciclohexanol se basa en la acción de hidróxido de sodio acuoso sobre estas mezclas a temperaturas de 60 hasta 90°C. Este procedimiento se realiza en fase líquida, agitando vigorosamente las soluciones acuosas de hidróxido de sodio con el líquido orgánico. En estas condiciones tiene lugar una saponificación de ésteres con formación de sales sódicas de los correspondientes ácidos.

15 Este procedimiento de saponificación posee en su forma utilizada hasta ahora una serie de inconvenientes, de los que el más importante es que en las condiciones utilizadas tienen lugar reacciones secundarias, especialmente la condensación de la ciclohexanona con formación de ciclohexilidenciclohexanona. La velocidad de esta reacción de condensación aumenta rápidamente con incremento de la concentración de hidróxido de sodio. Utilizando una concentración menor de hidróxido de sodio se inhibe ciertamente la condensación de ciclohexanona, pero entonces la saponificación de ésteres también discurre con insuficiente velocidad y el producto obtenido no satisface los requisitos.

20  
25  
30 Una prolongación del tiempo de reacción trae consigo ciertamente una disminución del contenido de éste-

res en la mezcla tratada, pero por otra parte aumenta también la cantidad de la ciclohexilidenciclohexanona formada en la reacción de condensación.

5 Por lo general la saponificación de los ésteres ciclohexílicos según los procedimientos descritos anteriormente causa grandes dificultades, sobre todo debido a la difusión que tiene lugar de forma relativamente lenta en los dos líquidos inmiscibles.

10 Otro inconveniente de los procedimientos de saponificación utilizados hasta ahora para la eliminación de los ésteres a partir del producto líquido de la oxidación de ciclohexano reside en la dificultad, que está ligada con la eliminación de los álcalis a partir de los productos de saponificación. Por lo general los álcalis  
15 son eliminados mediante extracción de agua, pero este método no proporciona ninguna eliminación completa de los álcalis. Como consecuencia de ello las cantidades de álcalis remanentes pasan a los demás aparatos del proceso de tratamiento, donde provocan la reacción de condensación  
20 de ciclohexanona y contribuyen a pérdidas adicionales de este compuesto. Para prevenir este fenómeno, puede utilizarse una operación adicional de destilación, por lo que aumentan no obstante de forma considerable los costos de servicio.

25 Es conocido también un procedimiento de dos etapas para la eliminación de los ésteres y ácidos a partir de los productos de reacción de la oxidación de ciclohexanona conforme a la solicitud de patente británica 890 137, en el que en la primera etapa se utiliza  
30 como agente una solución acuosa de los carbonatos de me-

tales alcalinos y en la segunda etapa una solución acuosa de los hidróxidos de estos metales. Tal como señalan los autores de este procedimiento, la saponificación de los ésteres, empleando un carbonato de metal alcalino por sí sólo, es incompleta y esto en tal medida que la calidad del producto final es insuficiente. Por ello se utilizó un procedimiento de dos etapas. Sin embargo, es un procedimiento complejo y de dos etapas, el cual se realiza en un sistema de reacción complicado y complejo. Además de ello este procedimiento posee todos los demás inconvenientes e incomodidades de los métodos conocidos hasta ahora para la realización de esta operación en fase líquida. Un procedimiento muy mejorado y más sencillo es el procedimiento dado a conocer en la solicitud polaca de patente PRL 70457, el cual consiste en que la eliminación de los ácidos y ésteres a partir de mezclas que contienen ciclohexanona y/o ciclohexanol se realiza en fase vapor. En este procedimiento una solución acuosa de hidróxido de sodio se pone en contacto con los vapores del producto concentrado de oxidación de ciclohexano, la mayor parte de las veces en contracorriente.

Este procedimiento permite una simplificación del sistema de aparatos y una disminución, pero no una eliminación completa de las pérdidas de los productos, causadas por una reacción de condensación, así como un menor consumo de hidróxido de sodio en comparación con los procedimientos mencionados anteriormente. Sin embargo también en este procedimiento aparecen los inconvenientes que están ligados con la utilización de hidróxidos de metales alcalinos. La reacción de saponificación se realiza por lo general a una temperatura de aproximadamente 160°C utilizando

una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5%. Las soluciones alcalinas empleadas en estas condiciones tienen propiedades corrosivas, lo que trae consigo dificultades en mantener dispuesta la instalación de servicio.

5 Un inconveniente esencial de este procedimiento está ligado también con que en caso de eventuales perturbaciones de servicio la llegada de solución de hidróxido de sodio a los demás aparatos causa una condensación del producto, especialmente en los alambiques de las columnas de destilación, lo que en un caso límite provoca incluso la necesidad de interrumpir el servicio con objeto de limpiar los aparatos.

10 Sorprendentemente se ha hallado que, contra las afirmaciones generales acerca de la imposibilidad de producir un producto final adecuado en caso de utilización de soluciones de carbonatos de metales alcalinos como agente de saponificación, se obtiene un producto con propiedades requeridas haciendo pasar los vapores de los productos de oxidación de ciclohexano juntamente con vapor de agua a través de una capa o a través de varias capas de una solución acuosa de carbonato o de bicarbonato de sodio y/o de potasio al 1 hasta 40%, preferentemente al 8 hasta 10% a temperaturas de 100 hasta 200°C, preferentemente de 155 hasta 165°C y a una presión de 1 hasta 10 atmósferas manométricas, preferentemente a aproximadamente 6 atmósferas manométricas.

25 En la bibliografía no hay ningún dato acerca de la saponificación de ésteres con soluciones de los carbonatos de metales alcalinos en las condiciones establecidas anteriormente.

En el procedimiento conforme a la invención la cantidad de los productos secundarios formados en la deseada reacción de condensación es tres veces menor que en el procedimiento según la solicitud de patente polaca PRL 70457 y aproximadamente igual a la cantidad de estos productos secundarios formada en el caso de condensación térmica. Además de ello disminuyen las dificultades de servicio y los riesgos que son causados por la utilización de soluciones de hidróxidos de metales alcalinos.

Especialmente disminuye la corrosión alcalina así como la condensación causada en otros aparatos por traslado del agente de saponificación.

En muchos casos se quemaban en hornos las soluciones de aguas residuales alcalinas formadas en el procedimiento de saponificación y a partir de estos productos de combustión se obtienen soluciones acuosas de carbonato de sodio y/o de potasio, cuyo aprovechamiento es prácticamente imposible. El procedimiento conforme a la invención hace posible una circulación en circuito cerrado muy favorable del agente de saponificación mediante devolución de las soluciones mencionadas anteriormente al proceso. Estas soluciones contienen con frecuencia una cantidad, aproximadamente algunos tantos por ciento, de sulfato de sodio y/o de potasio. Sin embargo se comprobó que la presencia de estos compuestos no ejerce ninguna influencia perjudicial sobre la reacción de la saponificación de éster.

Según el procedimiento conforme a la presente invención disminuyen también los costos del agente de saponificación, que pasa a utilizarse en el procedimiento.

5 Para la preparación de las soluciones de carbonato se pueden aprovechar las soluciones acuosas, que aparecen en la instalación para la oxidación de ciclohexano. De este modo se recuperan los compuestos orgánicos contenidos en estas soluciones y disminuye la cantidad de aguas residuales.

10 Para determinar la pureza del producto, se realizaron destilaciones fraccionadas de las muestras saponificadas conforme a la invención así como según la solicitud de patente polaca PRL 70457. En ambos casos se obtuvo una fracción de ciclohexanona con la misma pureza suficiente.

15 Como medida de la calidad de ciclohexanona se adoptó la cantidad de acetato de ciclohexilo. La introducción de soluciones de carbonato en el procedimiento hace posible por consiguiente conseguir las ventajas discutidas anteriormente, sin que se influya perjudicialmente sobre la pureza del producto final.

20 La saponificación de los ésteres según el procedimiento conforme a la invención puede realizarse en tipos de aparatos conocidos, tales como por ejemplo en un aparato del tipo de columna de platos o en una columna de cuerpos de relleno, pero lo más favorable es trabajar en un sistema con agitación neumática (lavado con gas), en el cual los vapores de los compuestos son distribuidos en el líquido por medio de un sistema de adecuados tubos de insuflación.

25 Los ejemplos citados abajo ilustran el transcurso del procedimiento y los resultados obtenidos, pero no limitan el procedimiento conforme a la invención a los parámetros de proceso indicados en estos ejemplos.

Ejemplo 1:

5 kg de una solución acuosa de carbonato de sodio al 7,4% fueron vertidos en un recipiente de presión de 115 mm de diámetro y a través de esta capa acuosa se hicieron pasar los vapores de la mezcla de partida a una temperatura de 160°C y a 6,5 atmósferas manométricas de presión. Los vapores se componen de 50,0% en peso de agua, 28,0 % en peso de ciclohexanol, 14,0 % en peso de ciclohexanona, 2,8 % en peso de ciclohexano, 1,7 % en peso de ésteres calculado como formiato de ciclohexilo y 3,5 % en peso de ácidos y de compuestos no identificados. La velocidad de paso fue de aproximadamente 3 kg por hora. Los vapores que salen del recipiente de presión fueron condensados y el condensado fue separado en dos capas, la capa acuosa y la capa orgánica. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 400 ppm de acetato de ciclohexilo y menos de 50 ppm de ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica fue sometida a una destilación en una columna de destilación de laboratorio, para separar la fracción de ciclohexanona. Esta destilación se realizó con un reflujo de 20:1 y a una presión de 50 mm de Hg. La fracción de ciclohexanona contenía aproximadamente 100 ppm de acetato de ciclohexilo.

Un ensayo análogo se realizó utilizando una solución acuosa de hidróxido de sodio al 3,5% como agente de saponificación y conservando idénticas condiciones de proceso así como utilizando el mismo producto de partida. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 400 ppm de acetato de ciclohexilo y 150 ppm de ciclohexiliden

ciclohexanona. La capa orgánica fue sometida a una destilación en las condiciones indicadas anteriormente. La fracción de ciclohexanona contenía aproximadamente 100 ppm de acetato de ciclohexilo.

5 La capa orgánica del producto saponificado con solución de carbonato de sodio fue lavada dos veces con la misma cantidad de agua destilada. A partir del producto obtenido de esta manera se retiraron tres muestras iguales de 400 ml cada una. A la primera muestra fueron añadidos 100 ml de agua destilada, a la segunda 100 ml de solución de carbonato de sodio al 7,4% y a la tercera 100 ml de una solución de hidróxido de sodio al 3,5%. Después de ello fueron extraídas por agitación todas las muestras y separadas las capas acuosas. Las capas orgánicas fueron calentadas durante 10 horas a temperatura de ebullición en matraces de vidrio con suplementos superpuestos de destilación azeotrópica sobre un baño de aceite. En las muestras tomadas después de 5 y de 10 horas se determinó el contenido de ciclohexilidenciclohexanona.

20 En la tabla que se encuentra debajo están recopilados los resultados de estos análisis.

Tiempo de calentamiento Horas	Agente de saponificación	Contenido de ciclohexilidenciclohexanona, ppm
0	sin agente de saponificación	50
5		900
10		1.100
5	solución de carbonato de sodio al 7,4%	1.100
10		1.300
5	solución de hidróxido de sodio al 3,5%	2.800
10		3.400

Ejemplo 2:

5 kg de una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 7,4% fueron vertidos en un recipiente de presión de 115 mm de diámetro y a través de esta capa acuosa se hicieron pasar a una temperatura de 160°C y a una presión de 6,5 atmósferas manométricas con una velocidad de aproximadamente 3 kg por hora los vapores del producto saponificable con una composición tal como en el ejemplo 1. Los vapores que salían del recipiente de presión fueron condensados y el condensado fue separado en dos capas, la capa acuosa y la capa orgánica. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 500 ppm de acetato de ciclohexilo y menos de 50 ppm de ciclohexilidenciclohexanona.

Ejemplo 3:

5 kg de una solución acuosa que contenía 7,4% en peso de carbonato de sodio y 7,4 % en peso de sulfato de sodio fueron vertidos en un recipiente de presión de 115 mm de diámetro y a través de esta capa acuosa se hicieron pasar los vapores del producto saponificable con una composición tal como en el ejemplo 1 a una temperatura de 160°C y a una presión de 6,5 atmósferas manométricas, con una velocidad de aproximadamente 3 kg por hora. Los vapores que salían del recipiente de presión fueron condensados y el condensado fue separado en dos capas, la capa acuosa y la capa orgánica. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 400 ppm de acetato de ciclohexilo y menos de 50 ppm de ciclohexilidenciclohexanona.

Ejemplo 4:

5 kg de una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 7,4% fueron vertidos en un recipiente de presión de 115 mm de diámetro y a través de esta capa acuosa se hicieron pasar los vapores del producto saponificable con una composición tal como en el ejemplo 1 a una temperatura de 135°C y a una presión de 3,5 atmósferas manométricas con una velocidad de aproximadamente 3 kg por hora.

Los vapores que salían del recipiente de presión fueron condensados y el condensado fue separado en dos capas, la capa acuosa y la capa orgánica. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 600 ppm de acetato de ciclohexilo. El destilado obtenido de esta manera fue hecho pasar después de ello a través de una capa de 4 kg de una solución acuosa de bicarbonato de sodio al 7,4% en las mismas condiciones. Los vapores que salían del recipiente de presión fueron condensados y el condensado fue separado en dos capas, la capa acuosa y la capa orgánica. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 450 ppm de acetato de ciclohexilo y menos de 50 ppm de ciclohexilidenciclohexanona.

Ejemplo 5:

6 kg de una solución acuosa de bicarbonato de potasio al 8,9 % fueron vertidos en un recipiente de presión de 115 mm de diámetro y a través de esta capa acuosa se hicieron pasar los vapores del producto saponificable con una composición tal como en el ejemplo 1 a una temperatura de 135°C y a una presión de 3,5 atmósferas manométricas.

tricas con una velocidad de aproximadamente 3 kg por cada hora. Los vapores que salían del recipiente de presión fueron condensados y el condensado fue separado en dos capas, la capa acuosa y la capa orgánica. En la capa acuosa no estaban contenidos ésteres ni tampoco ciclohexilidenciclohexanona. La capa orgánica contenía 500 ppm de acetato de ciclohexilo y menos de 50 ppm de ciclohexilidenciclohexanona. |

5

10

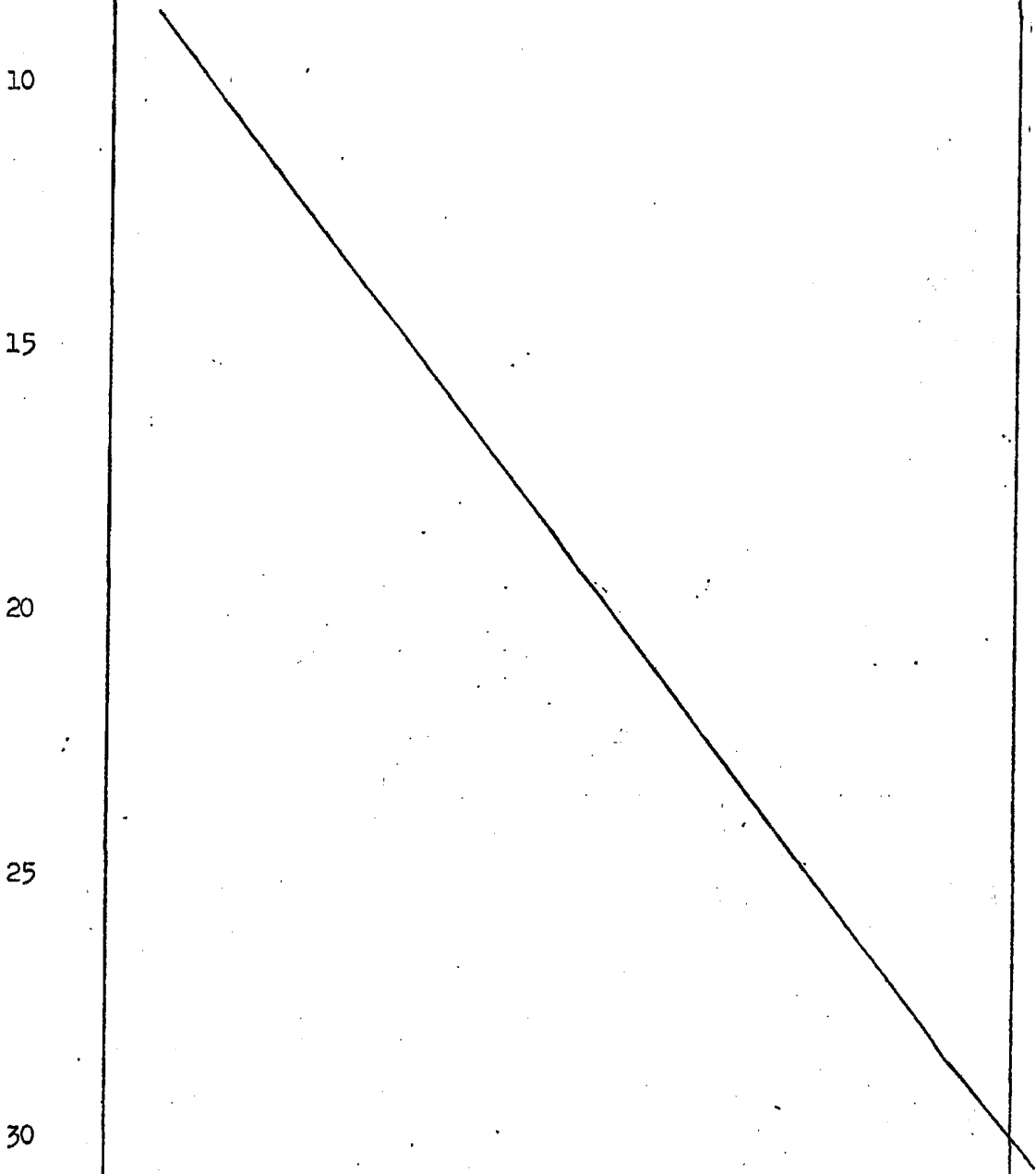
15

20

25

30

07.01.9



## 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.- Procedimiento para la eliminación de los ésteres a partir de mezclas que contienen ciclohexanona y/o ciclohexanol, obtenidas en la oxidación de ciclohexano, en el que los vapores de estos compuestos se ponen en contacto con una solución que contiene agentes de saponificación, que se caracteriza porque como agentes de saponificación se emplean soluciones acuosas que contienen carbonato y/o bicarbonato de sodio y/o de potasio al 1 hasta 20% en peso, preferentemente al 8 hasta 10% en peso, con una eventual adición de 0,1 hasta 15% en peso de sulfato de sodio y/o de potasio, y el proceso se realiza a una temperatura de 100 hasta 200°C, preferentemente de 155 hasta 165°C, y a una presión de 1 hasta 10 atmósferas manométricas, preferentemente de aproximadamente 6 atmósferas manométricas.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque se prepara la solución acuosa de carbonato de sodio y/o de potasio con una eventual adición de sulfato de sodio y/o de potasio mediante la disolución en agua de los compuestos obtenidos a partir de la combustión de las soluciones alcalinas resultantes después de la reacción.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, que se caracteriza porque se preparan soluciones acuosas de carbonato de sodio y/o de potasio con una eventual

1 adición de sulfato de sodio y/o de potasio mediante la di-  
solución de estos compuestos en las soluciones acuosas re-  
sultantes en la oxidación de ciclohexano.

5 4a.- Procedimiento según la reivindicación 1a,  
que se caracteriza porque entre los carbonatos empleados  
como agentes de saponificación se toman en consideración  
carbonato de sodio y/o de potasio inerte y/o ácido.

10 5a.- Procedimiento para la eliminación de los  
ésteres a partir de mezclas que contienen ciclohexanona  
y/o ciclohexanol.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-  
tecede, y con los fines que se han especificado.

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

15

Madrid, 21.FEB.1979

P.A.

**Alberto de Elizaburu**  
Por F. Gómez

20

25

16029  
(MLF) MM.