



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	783153		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			6-8-79		

PATENTE DE INVENCION

Consulte el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y especificaciones de la memoria adjunta.

40 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
78-08416	12-8-78	Holanda
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C 45/24	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE MEZCLAS QUE CONTIENEN UNA CICLOALCANONA CON 5-12 ATOMOS DE CARBONO"		
71 SOLICITANTE (S)		
STAMICARBON B.V.		3013 ES
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
P.O. Box 10, Geleen, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
Otto Gerrit PLANTEMA		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ		(p.- 72.539)

1 El invento se refiere a un procedimiento para la
purificación de mezclas que contienen una cicloalcanona con
5 - 12 átomos de carbono en el anillo y que se han obtenido
en la oxidación del correspondiente cicloalcano en fase lí-
5 quida por medio de un gas que contiene oxígeno molecular.

La preparación de mezclas de cicloalcanonas por oxi-
dación del correspondiente cicloalcano en fase líquida por
medio de un gas que contiene oxígeno molecular es bien co-
nocida (véanse por ejemplo las recopilaciones generales en
10 los Stanford Research Institute Reports 3 (1965) 3A, (1971),
7 (1965), 307-319 y 7A (1968), 87-103). En la mayor parte
de los casos se utiliza un grado de conversión de, por ejem-
plo, 1-12% calculado con respecto al cicloalcano alimenta-
do, de manera tal que la mezcla de reacción resultante con-
15 tiene una gran proporción de cicloalcano no convertido. La
mezcla contiene además la cicloalcanona adicionalmente a una
cantidad considerable del correspondiente cicloalcanol en la
mayor parte de los casos y una cantidad menor de productos
secundarios, que incluyen aldehídos, ácidos orgánicos y és-
20 teres cicloalcohólicos. Es práctica común tratar la mezcla
de reacción por destilación, en donde el cicloalcano y los
subproductos que son más volátiles que el cicloalcano, in-
cluyendo una gran parte de los aldehídos, son separados por
destilación en primer término y luego lo son la cicloalcano-
25 na y finalmente el cicloalcanol.

1 Lo que queda es un residuo de elevado punto de ebullición que contiene, entre otras cosas, ésteres cicloalcohílicos de elevado punto de ebullición.

5 De acuerdo con un procedimiento bien conocido, se efectúan intentos de mejorar el rendimiento de cicloalcanol mediante saponificación de los ésteres cicloalcohílicos presentes en la mezcla de reacción después de destilación del cicloalcano por tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Este procedimiento

10 tiene la desventaja de que las estrictas condiciones requeridas para la saponificación de los ésteres cicloalcohílicos de alto punto de ebullición, que son difíciles de saponificar, tal como es comúnmente sabido, hacen que el cicloalcanol sea convertido por autocondensación en, entre otros com

15 puestos, la correspondiente 2-cicloalcoholiden-cicloalcano-na y se pierda (solicitud de patente holandesa 6600638 puesta a disposición para la inspección por el público). El remedio para este problema que se expone en la publicación

20 acabada de mencionar consiste en lavar la mezcla de reacción con soluciones acuosas diluidas de hidróxidos de metales alcalinos o carbonatos de metales alcalinos en condiciones tan suaves que sólo se neutralicen los ácidos orgánicos disueltos en la fase orgánica, pero no se efectúe ninguna saponificación de ésteres cicloalcohílicos, en efectuar luego la

25 destilación antes mencionada, y finalmente en saponificar el

1 residuo de destilación con una solución acuosa de álcali.
La pérdida de cicloalcanona por autocondensación es evita-
da de este modo.

5 La solicitante ha encontrado que una cicloalcano-
na preparada de esta manera, particularmente ciclohexanona,
no cumple las exigencias usuales en las especificaciones.
Cuando la ciclohexanona es transformada en policaprolacta-
ma (nylon-6) por oximación, transposición de Beckmann y po-
limerización, la resistencia mecánica de la policaprolacta-
10 ma obtenida deja mucho que desear. La solicitante ha compro-
bado que esto es debido al hecho de que una pequeña parte
de los aldehidos se combina persistentemente con la fracción
de ciclohexanona. Cuando la ciclohexanona es transformada
en policaprolactama, los aldehidos, incluso si están presen-
15 tes en bajas concentraciones, dan lugar a impurezas con un
efecto muy negativo sobre la resistencia mecánica de la po-
licaprolactama. Otras cicloalcanonas con 5-12 átomos de car-
bono en el anillo manifiestan fenómenos similares.

20 El invento crea un procedimiento para la purifica-
ción de mezclas de cicloalcanona sin experimentar ninguna
pérdida apreciable de cicloalcanona por autocondensación. El
invento está basado en la observación de que la condensación
de aldehidos consigo mismos o con cicloalcanona puede efec-
tuarse en condiciones de reacción más suaves que aquellas
25 con las que se produce una autocondensación substancial de

1 cicloalcanona.

5 De acuerdo con el invento se purifican mezclas que contienen una cicloalcanona con 5-12 átomos de carbono en el anillo y que han sido obtenidas en la oxidación del correspondiente cicloalcano en fase líquida con un gas que contiene oxígeno molecular, estando caracterizado el procedimiento porque la mezcla que contiene la cicloalcanona es sometida a una reacción de condensación aldólica en que se ha convertido al menos 80% de los aldehidos presentes, pero como máximo se deja saponificar 20% de los ésteres cicloalcohólicos derivados de ácidos carboxílicos con al menos 4 átomos de carbono por molécula.

10

15 Estas condiciones implican básicamente el que debe estar presente algo de ácido fuerte o algo de base libre, ya que de otro modo los aldehidos no se condensarán consigo mismos ni con la cicloalcanona para formar los productos de más elevado punto de ebullición. Es en este aspecto en el que el procedimiento de acuerdo con el invento difiere esencialmente del procedimiento de acuerdo con la solicitud de patente holandesa 6600638.

20

25 Preferiblemente la condensación aldólica se realiza con un catalizador básico, usualmente en la forma de una solución acuosa. Usualmente se requiere una concentración mínima de base libre en la solución acuosa de 0,1 moles/litro, pero el mínimo está naturalmente ligado a la temperatu-

28079

1 ra de reacción, a la naturaleza del compuesto básico, a la
concentración de aldehído, a la cantidad de solución acuosa
utilizada, y a parámetros similares. Por otro lado, las con-
5 diciones de reacción, tales como temperatura, naturaleza del
compuesto básico, cantidad de base libre, cantidad de solu-
ción acuosa, duración del tratamiento y similares, se deben
escoger de manera tal que se saponifique como máximo una
cantidad secundaria de los ésteres cicloalcohólicos que son
10 difíciles de saponificar. Este requisito asegura la evita-
ción de cualquier pérdida apreciable de cicloalcanona por
autocondensación. Un experto en la materia puede determinar
combinaciones apropiadas de condiciones de reacción a par-
tir de algunos experimentos muy simples.

15 En la condensación aldólica se prefiere convertir
como máximo 0,2 % de cicloalcanona más de la que se requie-
re para la eliminación de los aldehídos; en la práctica es
factible restringir la pérdida de cicloalcanona por auto-
condensación hasta menos de 0,02%.

20 La temperatura de reacción oscila preferiblemente
entre 30 y 100°C, más particularmente entre 60 y 95°C. La
presión puede oscilar, por ejemplo, entre 10 y 1.000 kPa,
preferiblemente entre 50 y 200 kPa.

25 Soluciones básicas particularmente apropiadas son
soluciones acuosas de hidróxidos y carbonatos de metales al-
calinos, preferiblemente hidróxido de sodio o carbonato de

1 sodio. Se otorga preferencia especial a una solución acuosa
de hidróxido de sodio al 0,5 hasta 15, más particularmente
1 a 5, % en peso. La cantidad de solución básica acuosa añ-
5 dida es preferiblemente de 1 a 20% en peso con respecto a la
fase orgánica. Un intercambiador de iones fuertemente básico
puede ser utilizado también ventajosamente en calidad del
catalizador básico.

La duración del tratamiento puede oscilar, por ejem-
plo, entre 5 y 60 minutos, preferiblemente entre 30 y 60 mi-
10 nutos, en una concentración de álcali de aproximadamente 4%
en peso, o entre 5 y 15 minutos con una concentración de ál-
cali de aproximadamente 15 % en peso.

Se aplican consideraciones análogas cuando se uti-
liza una condensación aldólica catalizada por un ácido fuer-
15 te. Acidos fuertes apropiados son, por ejemplo, ácido sulfú-
rico acuoso al 0,1 hasta 20% en peso, o una concentración
correspondiente de ácido para-toluenosulfónico o, preferi-
blemente, intercambiadores de iones fuertemente ácidos que
20 contienen grupos de ácido sulfónico. Con concentraciones de
ácido demasiado altas existe el riesgo de reacciones secun-
darias indeseables, La cantidad de ácido fuerte puede ser
una cantidad catalítica y oscila, por ejemplo, entre 0,01 y
10% en peso con relación a la fase orgánica, preferiblemen-
te entre 0,05 y 0,5% en peso. Una ventaja de la reacción
25 catalizada por ácido consiste en que es suficiente una tem-

1 temperatura de reacción más baja, por ejemplo de 30-50°C y/o un período de reacción más corto. Se pueden utilizar también temperaturas hasta de 100°C.

5 Las mezclas a tratar contienen usualmente 50 a 1000 partes en peso por millón de aldehidos.

La reacción de condensación aldólica puede ser efectuada en un reactor provisto de sistema de agitación, pero se utiliza preferiblemente un reactor de circulación intermitente.

10 De modo preferente, se utilizan las condiciones de reacción tales que sea saponificado como máximo 10% o, todavía mejor, como máximo 5%, de los ésteres cicloalcohólicos derivados de ésteres carboxílicos con al menos 4 átomos de carbono por molécula.

15 La reacción de condensación aldólica se efectúa preferiblemente después de que una parte o, de modo preferible, virtualmente la totalidad del cicloalcano no convertido haya sido eliminada desde la mezcla de reacción de oxidación. Con el fin de eliminar ácidos orgánicos, la mezcla puede haber sido sometida a un tratamiento con agua o a un tratamiento de neutralización tal como antes se describe. Si así se desea, parte de los aldehidos, juntamente con otros subproductos con un punto de ebullición menor que el de la cicloalcanona, puede ser separada por destilación antes de la condensación aldólica.

1 La mezcla producto de condensación aldólica puede
ser liberada del catalizador ácido o básico, por ejemplo
por lavado con agua o por neutralización. Si se utiliza un
intercambiador de iones en calidad de catalizador se puede
5 omitir el lavado o la neutralización. Seguidamente, la cicloalcanona es separada preferiblemente, por ejemplo por
destilación, a partir de los productos de condensación aldólica resultantes, especialmente si la cicloalcanona ha
de ser transformada en una polilactama. No obstante, esto
10 no es necesario para algunas aplicaciones de cicloalcanonas.
El cicloalcanol que es también recuperado puede ser deshidrogenado para formar una cantidad adicional de cicloalcanona, de una manera conocida. El residuo de destilación contiene ésteres cicloalcohólicos, los cuales pueden ser hidrolizados de una manera conocida para obtener otra cantidad de cicloalcanol.
15

 Deberá hacerse observar que la condensación aldólica de aldehidos con cicloalcanonas es conocida en sí, por ejemplo de la memoria alemana puesta a disposición del público DE-AS 1.085.520 y de J. Am. Chem. Soc. 29 (1964),
20 1347. No obstante, estas publicaciones tratan acerca de la reacción de los dos reactivos en una forma pura y en relaciones molares entre 1:1 y 1:10. No se puede deducir de estas publicaciones el hecho de que cantidades extremadamente
25 pequeñas de aldehidos pudieran ser eliminadas desde las can-

1 tidades mucho mayores de productos de oxidación de cicloalcanos que contienen cicloalcanona, del modo conforme al invento.

5 Se da una explicación adicional en el diagrama de reacción anejo. Aquí, la cicloalcanona es ciclohexanona, pero el procedimiento del invento es también apropiado para la purificación de otras cicloalcanonas con 5-12 átomos de carbono en el anillo, por ejemplo ciclopentanona o ciclododecanona.

10 Se hace pasar ciclohexano a través del conducto 1 al reactor 2. Aire u otro gas que contiene oxígeno molecular es alimentado a través del conducto 3 al reactor 2, en donde se mantiene una fase líquida de ciclohexano y de productos de oxidación. Gas de purga escapa a través del conducto 4; el vapor de ciclohexano contenido en él es condensado en un dispositivo no mostrado y es devuelto al reactor 2. La mezcla de reacción líquida circula a través del conducto 5 al dispositivo de neutralización 6, por ejemplo un mezclador-sedimentador, en donde es lavado con una solución acuosa de carbonato de sodio suministrada a través del conducto 7. La cantidad de carbonato de sodio es tal que no queda en el dispositivo 6 nada de base no convertida. La fase acuosa es descargada a través del conducto 8 y una fase de vapor lo es a través del conducto 9. Se condensa ciclohexano desde la fase de vapor y se devuelve al reactor 2. La fase lí-

1 quida orgánica circula a través del conducto 10 a la columna
de destilación 11, en donde es eliminado el ciclohexano no
convertido. El vapor es descargado a través del conducto 12,
condensado y devuelto al reactor 2. El residuo de destila-
5 ción, que consiste substancialmente en ciclohexanona y ci-
clohexanol y contiene además ésteres y aldehidos, pasa a
través del conducto 13 al recipiente o reactor de condensa-
ción aldólica 14, al que se alimenta una solución acuosa de
hidróxido de sodio a través del conducto 15. La mezcla de
10 reacción de la condensación aldólica circula a través del
conducto 16 a la columna de lavado 17, en donde es lavada
en relación de contracorriente con agua suministrada a tra-
vés del conducto 18 con el fin de eliminar vestigios de hi-
dróxido. Si se desea, se puede alimentar ciclohexano al dis-
15 positivo de lavado 17 a través de conductos 18 y 16 con el
fin de mejorar la separación de fases. El dispositivo de la-
vado puede ser también un mezclador-sedimentador, en lugar
de una columna. El agua de lavado, juntamente con la fase
acuosa del producto de reacción de la condensación aldólica,
20 deja al dispositivo lavador 17 a través del conducto 20,
mientras que la mezcla orgánica lavada es alimentada a tra-
vés del conducto 21 a la columna de destilación 22, en don-
de se separa por destilación una fracción (por ejemplo de
pentanol y heptanona) con un punto de ebullición menor que
25 el de la ciclohexanona. La fracción ligera es descargada a

1 través del conducto 23, mientras que la fracción pesada es
hecha pasar a través del conducto 24 a una segunda columna
de destilación 25. Aquí la ciclohexanona es destilada y re-
cuperada a través del conducto 26. La fracción más pesada
5 circula a través del conducto 27 a una tercera columna de
destilación 28. Se separa por destilación ciclohexanol y,
si se desea, se le hace pasar a través del conducto 29 a
una unidad de deshidrogenación (no mostrada), en donde pue-
de ser convertido en una cantidad adicional de ciclohexano-
10 na por deshidrogenación, de una manera conocida. El produc-
to de deshidrogenación puede ser devuelto a la destilación
a través de un conducto que no se muestra. Un residuo de
destilación, que contiene ésteres ciclohexílicos, deja el
sistema a través del conducto 30. Si se desea, los ésteres
15 pueden ser hidrolizados, por ejemplo, con hidróxido sódico
acuoso, en un reactor de hidrólisis (no mostrado). El ci-
clohexanol entonces obtenido puede ser devuelto, a través
de un conducto no mostrado, al sistema, preferiblemente al
dispositivo de neutralización 6, al reactor de condensación
aldólica 14 o al dispositivo lavador 17.

20 En lugar de una solución de hidróxido, se puede
alimentar también una solución acuosa de un ácido fuerte,
por ejemplo de 10% en peso de ácido sulfúrico, a través del
conducto 15, o el reactor de condensación aldólica 14 puede
25 ser una columna rellena con un intercambiador de iones fuer-

1 temente ácido, por ejemplo Dowex 50 L u otra resina de poliestireno que contenga grupos de ácido sulfónico y reticulada con divinilbenceno. En el último caso se puede omitir perfectamente el dispositivo lavador 17.

5 El invento será explicado adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos numéricos y experimentos comparativos.

Ejemplos y experimentos comparativos.

10 Un reactor de vidrio provisto con elementos desviadores, un condensador de reflujo y un agitador, es llenado con una mezcla que contiene 70 gramos de ciclohexanona, 130 gramos de ciclohexanol y 2 gramos de aldehidos (substantialmente caproaldehido) más los ésteres ciclohexílicos de ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico y ácido adípico

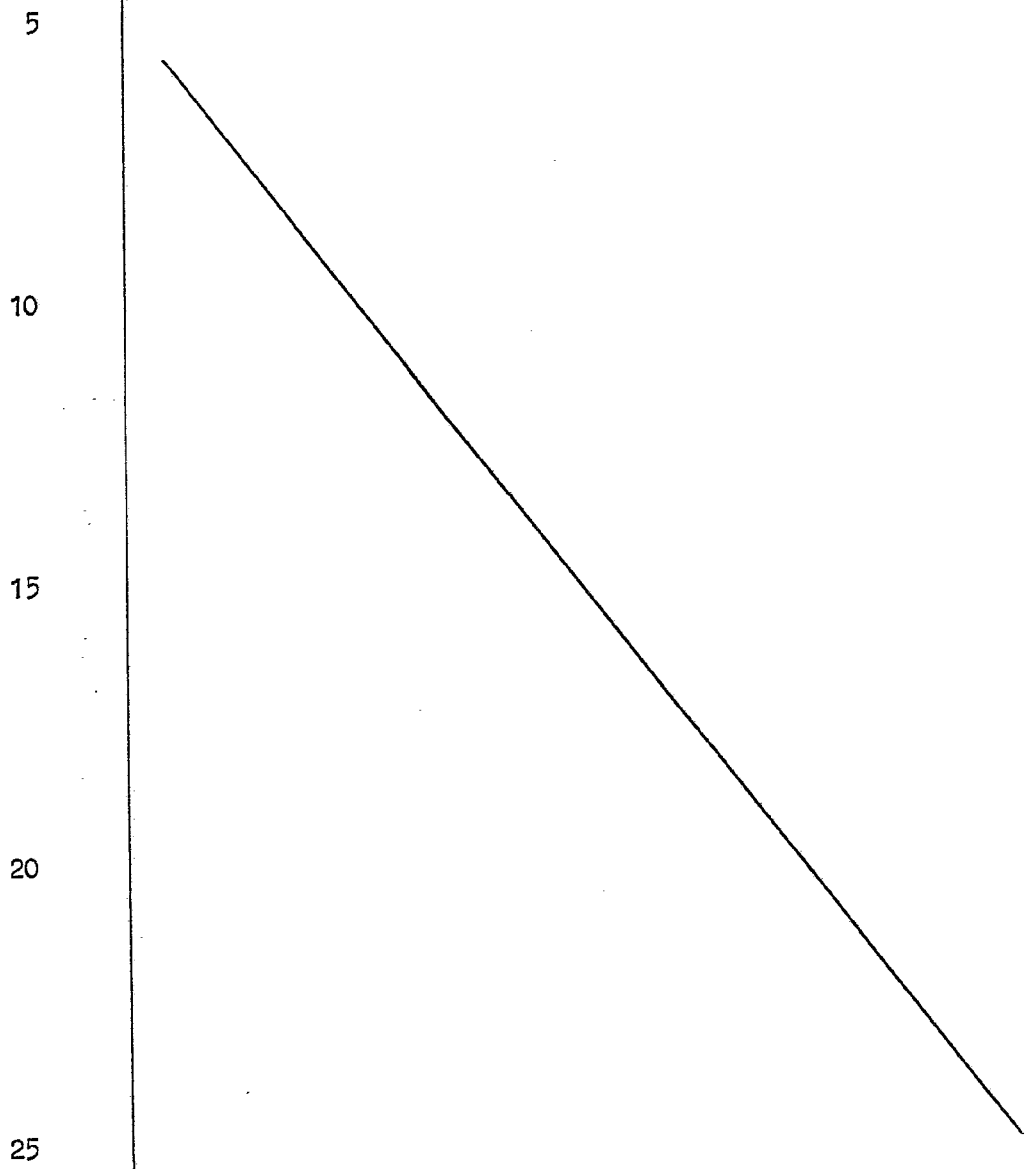
15 que se han obtenido por oxidación de ciclohexano en fase líquida con aire, seguido por neutralización con solución acuosa de carbonato de sodio, separación de las capas y eliminación de ciclohexano no convertido mediante evaporación (circulación en el conducto 13 de los dibujos). Una solución

20 acuosa de hidróxido de sodio es añadida a esta mezcla en las cantidades y en las concentraciones mostradas en la tabla y se agita vigorosamente con enfriamiento a reflujo durante 60 minutos a aproximadamente 95°C y presión atmosférica. Después de completarse la reacción, se determinan los contenidos de ciclohexiliden-ciclohexanona, aldehido (calcula-

25

28079

1 do como caproaldehído) y éster en la capa orgánica, mediante cromatografía de gas-líquido (GLC). Los resultados están recopilados en la tabla:



1

5

10

15

20

25

28079

Cantidad y concentración de solución de hidróxido de sodio	grado de conversión % aldehídos ésteres ciclohexanos	Pérdida de ciclohexanona % en peso +
Ej. I 20 ml 0,1 N	80 2	< 0,01
Ej. II 20 ml 0,5 N	90 5	0,02
Ej. III 20 ml 1 N	97 10	0,1
Ej. IV 10 ml 1 N	97 10	0,2
Ej. V 20 ml 2,5 N	98 17	0,4
Ej. Comp. A 20 ml 7,5 N	> 99 25	1,5
Ej. Comp. B 20 ml 10 N	> 99 35	4,2

+ calculado con respecto a la suma de ciclohexanona y ciclohexanol que se añaden.

1

Después de completarse la reacción, se puede recuperar ciclohexanona pura desde la capa orgánica mediante destilación.

5

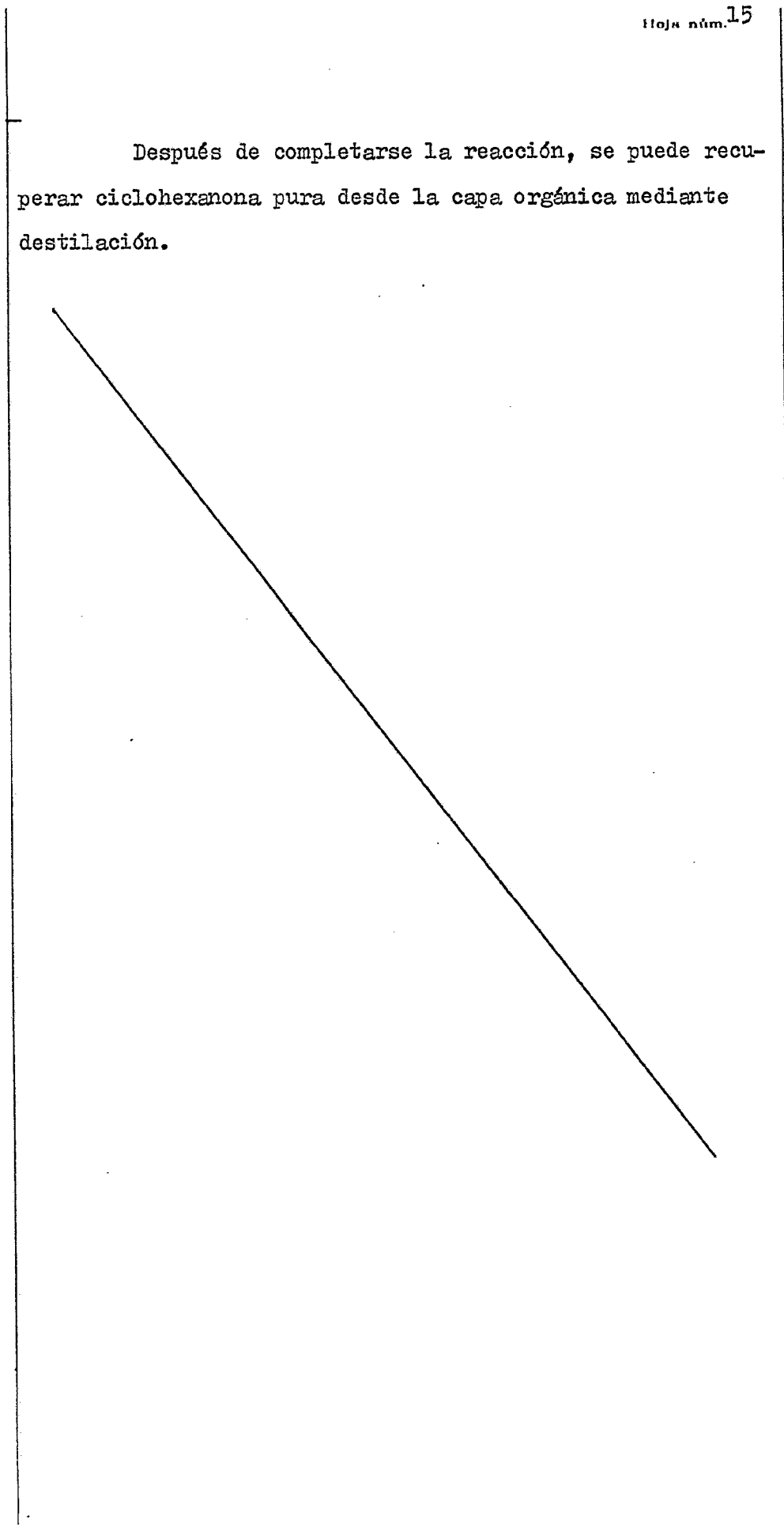
10

15

20

25

28079



1

REIVINDICACIONES

5

10

1ª.- Procedimiento para la purificación de mezclas que contienen una cicloalcanona con 5-12 átomos de carbono en el anillo y han sido obtenidas en la oxidación del correspondiente cicloalcano en fase líquida por medio de un gas que contiene oxígeno molecular, caracterizado porque la mezcla que contiene la cicloalcanona es sometida a una reacción de condensación aldólica en que está convertido por lo menos 80% de los aldehidos presentes, pero se deja saponificar como máximo 20% de los ésteres cicloalcohílicos derivados de ácidos carboxílicos con al menos 4 átomos de carbono por molécula.

15

2ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se deja saponificar como máximo 5% de dichos ésteres cicloalcohílicos.

20

3ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque como máximo 0,2% de cicloalcanona más de la que se requiere para la eliminación de los aldehidos es convertida en la reacción de condensación aldólica.

25

4ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de

28079

Pg

1 las reivindicaciones 1ª-3ª, caracterizado porque se utiliza una temperatura de reacción entre 30 y 100°C.

5 5ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque se utiliza un catalizador básico.

6ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5ª, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 60-95°C.

10 7ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5ª ó 6ª, caracterizado porque el catalizador básico es una solución acuosa de hidróxido de sodio o carbonato de sodio.

15 8ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5ª-7ª, caracterizado porque la concentración de base es como máximo de 15% en peso.

9ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-4ª, caracterizado porque se utiliza un catalizador fuertemente ácido.

20 10ª.- Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, caracterizado porque se utiliza una temperatura de 30-60°C.

11ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9ª ó 10ª, caracterizado porque el catalizador ácido es una solución acuosa de ácido sulfúrico.

25 12ª.- Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

ciones 9ª ó 10ª, caracterizado porque el catalizador ácido es un intercambiador de iones fuertemente ácido.

5 13ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9ª-12ª, caracterizado porque la concentración del ácido fuerte corresponde como máximo a la de 20% en peso de ácido sulfúrico.

10 14ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-13ª, caracterizado porque, después de la reacción de condensación aldólica, la cicloalcanona es separada por destilación de los productos de condensación resultante.

15 15ª.- Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª-14ª, caracterizado porque la cicloalcanona es ciclohexanona.

16ª.- Procedimiento para la purificación de mezclas que contienen una cicloalcanona con 5-12 átomos de carbono.

20 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

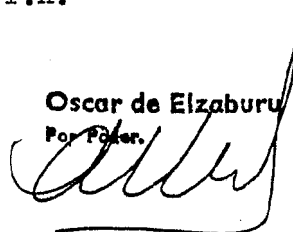
Esta memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 06. ACO. 1979

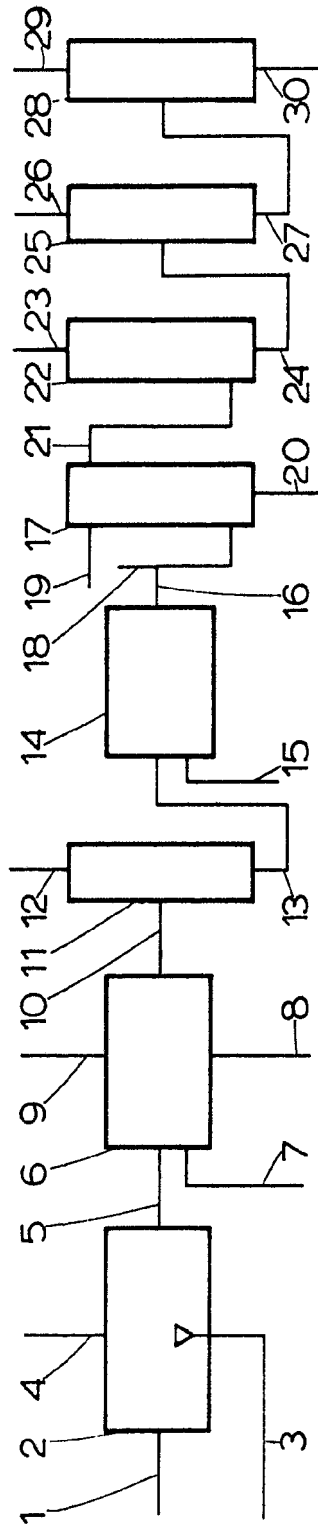
P.A.

25

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



P72539



Oscar de Elzoburu
Par Poder.