



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 806**

51 Int. Cl.:
C07C 45/53 (2006.01)
C07C 49/403 (2006.01)
C07C 29/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05825084 .6**
96 Fecha de presentación : **16.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1828090**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Proceso para descomposición de ciclohexilhidroperóxido.**

30 Prioridad: **22.12.2004 EP 04078490**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.03.2011

73 Titular/es: **DSM IP ASSETS B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

72 Inventor/es: **Toth, Imre**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 353 806 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para descomposición de ciclohexilhidroperóxido.

5 La presente invención se refiere a un proceso para descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona.

10 La ciclohexanona puede utilizarse para la producción de caprolactama y/o ácido adípico, ambos compuestos intermedios en la fabricación de nailon. Para la producción de caprolactama y ácido adípico, una ruta conocida para la producción de ciclohexanona implica oxidación de ciclohexanona para dar una mezcla que contiene ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexilhidroperóxido y subproductos. Para la producción de caprolactama, la ciclohexanona es el compuesto intermedio deseado. Para este propósito, el ciclohexilhidroperóxido puede convertirse primeramente en ciclohexanona y ciclohexanol, y el ciclohexanol se puede convertir en ciclohexanona en un paso separado.

15 El documento EP-A-092867 describe un proceso en el cual una solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido se trata con una sal de un metal de transición tal como sulfato de cobalto o nitrato de cromo en presencia de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino a una temperatura de 70-115°C a fin de obtener una mezcla que contiene una fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol y una fase acuosa. EP-A-092867 describe que la realización de dicha descomposición bifásica catalizada por metales de transición a temperaturas de 20 70-115°C da como resultado una selectividad mejorada en ciclohexanona y ciclohexanol comparada con la realización de dicha descomposición a temperaturas más altas. En tales procesos de descomposición bifásicos a baja temperatura, la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica es usualmente como máximo 1,5.

25 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol obtenida en la reacción de descomposición del ciclohexilhidroperóxido (a la que se hace referencia en lo sucesivo como relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado) se aumenta notablemente cuando se efectúa la descomposición del ciclohexilhidroperóxido en presencia de una solución acuosa básica, pero en ausencia de un catalizador de metal de transición. Una relación molar incrementada de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado es ventajosa 30 en el caso, por ejemplo, de que la caprolactama sea el producto final deseado, dado que para la producción de caprolactama la ciclohexanona es el compuesto intermedio deseado. En el caso de que, por ejemplo, el producto último deseado sea la caprolactama, una relación molar incrementada de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado es ventajosa debido a que precisa ser aislado menos ciclohexanol a partir de la mezcla obtenida después de la descomposición y precisa ser convertido menos ciclohexanol en ciclohexanona. Así pues, la recuperación y purificación de la 35 ciclohexanona pueden realizarse más fácilmente.

De acuerdo con ello, la invención proporciona un proceso para descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona, comprendiendo dicho proceso mezclar una solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido con una solución acuosa básica en ausencia de un catalizador de metal de transición, dando como 40 resultado una mezcla que comprende (i) una fase acuosa y (ii) una fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol, en donde el pH de la fase acuosa es mayor que 9, medido a 25°C, y en donde dicha mezcladura se efectúa a una temperatura inferior a 170°C, y en donde la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica es mayor que 0,1.

45 Sorprendentemente, se ha encontrado que con el proceso de la invención puede obtenerse una relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol mayor que 2, incluso una relación molar mayor que 2,5 o incluso una relación molar mayor que 3. Como se utiliza en esta memoria, la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica se define como $n_{\text{anona formada}}/n_{\text{anol formado}}$, en donde $n_{\text{anona formada}}$ = concentración de ciclohexanona en la fase orgánica menos concentración 50 de ciclohexanona en la solución orgánica de alimentación y $n_{\text{anol formado}}$ = concentración de ciclohexanol en la fase orgánica menos concentración de ciclohexanol en la solución orgánica de alimentación. Todas las concentraciones se expresan en moles por kg.

55 Por consiguiente, la invención proporciona adicionalmente un proceso para descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona, comprendiendo dicho proceso mezclar una solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido con una solución acuosa básica en ausencia de un catalizador de metal de transición dando como resultado una mezcla que contiene (i) una fase acuosa y (ii) una fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol, en donde la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica es mayor que 2. Preferiblemente, esta relación molar es mayor que 2,5 y aún más preferiblemente es mayor que 3.

60 Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la invención es que, comparado con un proceso como se describe por ejemplo en EP-A-092867 puede obtenerse una selectividad mayor de la descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona y ciclohexanol. Sorprendentemente, se ha encontrado que esta selectividad puede incluso mantenerse a temperaturas incrementadas. Esto era inesperado, dado que la técnica anterior que se refiere a la descomposición de ciclohexilhidroperóxido en presencia una solución acuosa básica y un catalizador de metal de transición 65 expone que la temperatura incrementada da como resultado una selectividad reducida. Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la invención es que el consumo de base puede reducirse.

En el proceso de la invención, la descomposición del ciclohexilhidroperóxido presente en la solución orgánica de alimentación se efectúa en ausencia de un catalizador de metal de transición. Esto se hace por mezclado de la solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido con la solución acuosa básica en ausencia de un catalizador de metal de transición. Como se utiliza en esta memoria, la realización de la descomposición en ausencia de un catalizador de metal de transición implica que no se añade expresamente a la mezcla compuesto alguno de metal de transición a descomponer en una cantidad que catalice notablemente la descomposición. Alternativamente, el catalizador de metal de transición presente en la solución de alimentación orgánica se elimina y/o se desactiva antes que la solución de alimentación orgánica entre en la sección de descomposición de tal modo que no existe actividad catalítica alguna en la descomposición. Ejemplos de compuestos de metal de transición que catalizan notablemente la descomposición, incluso cuando están presentes a bajas concentraciones, son sales de Cr y especialmente sales de Co. Por tanto, el proceso de la presente invención se refiere especialmente a efectuar la descomposición sin añadir expresamente un catalizador de Co y/o Cr al proceso de descomposición del ciclohexilhidroperóxido. En el marco de esta invención, la entrada de compuestos de metal de transición en la mezcla que se somete a descomposición, debida a corrosión de la pared del reactor no se considera, sin embargo, como adición intencionada de un compuesto de metal de transición a la mezcla que se somete a descomposición.

El ciclohexilhidroperóxido, que se descompone en el proceso de la invención, puede obtenerse por diversos procesos conocidos.

Preferiblemente, la preparación de ciclohexilhidroperóxido implica oxidar ciclohexanona con un gas que contiene oxígeno en ausencia de sustancias promotoras de la descomposición del ciclohexilhidroperóxido formado (a la que se hace referencia en lo sucesivo como oxidación no catalizada) dando como resultado una mezcla de reacción de oxidación que comprende ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexilhidroperóxido, ácidos, ésteres, compuestos de punto de ebullición bajo, y compuestos de punto de ebullición alto. Como compuestos de punto de ebullición bajo se dan a entender compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición inferior al de la ciclohexanona y superior al del ciclohexano. Ejemplos son 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-pentanol y epoxi-ciclohexano. Como compuestos de punto de ebullición alto se dan a entender compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición mayor que el del ciclohexanol. Ejemplos son 2-ciclohexilideno-ciclohexanona, 2-hexilideno-ciclohexanona y 2-(ciclohexen-1-il)ciclohexanona. La oxidación tiene lugar usualmente en la fase líquida. Como gas que contiene oxígeno puede hacerse uso por ejemplo de oxígeno puro, aire, enriquecido o empobrecido en oxígeno, u oxígeno mezclado con nitrógeno u otro gas inerte. Las temperaturas de oxidación adecuadas están comprendidas entre 120 y 200°C. Preferiblemente, se utiliza una temperatura de oxidación entre 140 y 190°C. Comparado con el proceso que se describe por ejemplo en EP-A-92867, el proceso de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que la diferencia entre la temperatura de oxidación y la temperatura de descomposición puede reducirse. Esto es ventajoso con respecto al consumo de energía, dado que por ejemplo, el grado de refrigeración de la mezcla de reacción que abandona el reactor de oxidación antes de dejar que se descomponga el ciclohexilhidroperóxido puede reducirse. La reacción de oxidación se lleva a cabo usualmente durante 5 minutos a 24 horas. La reacción está comprendida usualmente entre 0,1 y 5 MPa, con preferencia entre 0,2 y 2,5 MPa. Se prefiere la oxidación de ciclohexano no catalizada a la oxidación de ciclohexano catalizada dado que la oxidación de ciclohexano no catalizada da como resultado mayores rendimientos de ciclohexilhidroperóxido y debido a que no hay necesidad alguna de separar y/o desactivar el catalizador de oxidación de metal de transición antes de la descomposición del ciclohexilhidroperóxido con el proceso de acuerdo con la invención. Como regla, la mezcla de reacción obtenida en tal oxidación de ciclohexano no catalizada comprende un porcentaje en peso de ciclohexilhidroperóxido que es al menos comparable a los porcentajes en peso de ciclohexanona y ciclohexanol. A menudo, la cantidad de ciclohexilhidroperóxido en la mezcla de reacción obtenida en dicha oxidación del ciclohexano no catalizada es al menos dos veces mayor que la cantidad de ciclohexano y ciclohexanol.

Opcionalmente, antes de someter el ciclohexilhidroperóxido presente en una mezcla de reacción obtenida por oxidación de ciclohexanona con un gas que contiene oxígeno, a un proceso de descomposición de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción obtenida por oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno puede concentrarse por separación, preferiblemente por flash o por destilación, de la totalidad o preferiblemente parte del ciclohexano. Opcionalmente, antes de descomponer el ciclohexilhidroperóxido, obtenido por destilación de ciclohexano, de acuerdo con la invención y preferiblemente después de dicha concentración (en caso de aplicarse), la mezcla de reacción de oxidación puede tratarse con agua o preferiblemente con una solución acuosa alcalina, como se describe por ejemplo en EP-A-4105, para el propósito de neutralizar los ácidos formados en la oxidación. Cuando se aplica una neutralización de este tipo, el consumo total de base puede reducirse por aplicación en la neutralización de al menos una parte de la mezcla acuosa que puede separarse de la mezcla de reacción después de la descomposición.

El ciclohexilhidroperóxido a descomponer de acuerdo con la invención puede estar presente en cualquier solución orgánica de alimentación. La concentración de ciclohexilhidroperóxido en la solución orgánica de alimentación no es crítica. El ciclohexilhidroperóxido puede estar presente por ejemplo en una solución orgánica de alimentación que comprende entre 0,1 y 20% en peso de ciclohexilhidroperóxido (con relación a la solución orgánica de alimentación). En el caso de aplicarse el proceso de acuerdo con la invención para la descomposición del ciclohexilhidroperóxido obtenido por oxidación de ciclohexanona, la solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido comprende también usualmente otros compuestos, por ejemplo (1) ciclohexano y/o (2) ciclohexanona y/o (3) ciclohexanol. La suma de las concentraciones de ciclohexanona y ciclohexanol en la solución orgánica de alimentación no es crítica y está comprendida por ejemplo entre 0 y 20% en peso (con relación a la solución orgánica de alimentación total).

ES 2 353 806 T3

Se ha encontrado que, en particular, la temperatura a la que se efectúa la mezcla, el pH de la fase acuosa, la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica y la concentración de sales de ácidos carboxílicos en la solución acuosa básica pueden influir en la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica.

Preferiblemente, dicha mezcla se efectúa a una temperatura mayor que 70°C, más preferiblemente mayor que 80°C, más preferiblemente mayor que 90°C y aún más preferiblemente mayor que 100°C. El aumento de la temperatura da como resultado un aumento de la velocidad de la reacción de descomposición y por consiguiente menores tiempos de residencia. Sorprendentemente, se ha encontrado que el aumento de la temperatura no deteriora significativamente la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica y la selectividad de la descomposición del ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona y ciclohexanol. En el caso de que el ciclohexilhidroperóxido se descomponga con el proceso de la invención se obtenga por oxidación de ciclohexano, la realización de dicha mezcla a temperaturas incrementadas es particularmente ventajosa, especialmente con respecto a la reducción del consumo de energía, debido a que a temperaturas de descomposición elevadas el grado de refrigeración de la mezcla de reacción que sale del reactor de oxidación antes de dejar que el ciclohexilhidroperóxido se descomponga puede reducirse. De acuerdo con la invención, la mezcla se efectúa a una temperatura inferior a 170°C, con preferencia inferior a 160°C, y más preferiblemente inferior a 150°C. Se ha encontrado que la realización de la descomposición a una temperatura mayor que 160°C puede dar como resultado una disminución de la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica y puede conducir a una disminución de la selectividad de la descomposición del ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona y ciclohexanol. Esta disminución puede ser aún más acusada cuando la mezcla se efectúa a una temperatura mayor que 170°C.

La mezcla se efectúa con una cantidad tal de solución acuosa básica que el pH de la fase acuosa es mayor que 9, medido a 25°C. El pH de la fase acuosa es preferiblemente mayor que 10, más preferiblemente mayor que 11, más preferiblemente mayor que 12, más preferiblemente mayor que 13 y aún más preferiblemente mayor que 13,5, medido a 25°C. Por aumento del pH de la fase acuosa, se incrementa la velocidad de la reacción de descomposición. Por aumento del pH de la fase acuosa, la relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica puede incrementarse ulteriormente. Además, un pH incrementado de la fase acuosa puede dar como resultado una mayor selectividad de la reacción de descomposición a ciclohexanona y ciclohexanol. Por el contrario, un pH incrementado de la fase acuosa da como resultado un consumo incrementado de base. En el caso de que el ciclohexilhidroperóxido se descomponga con el proceso de la invención se obtenga por oxidación de ciclohexano, la mezcla se efectúa ventajosamente a temperatura alta y a un pH relativamente alto de la fase acuosa, debido a que esto dará como resultado una selectividad alta para ciclohexanona y ciclohexanol y una relación molar alta de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado, junto con un menor consumo de energía.

En el proceso de la invención, la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica es mayor que 0,1 y preferiblemente mayor que 0,15. El aumento de la reacción en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica da como resultado una velocidad incrementada de la reacción de descomposición. Se ha encontrado también que el aumento de la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica puede dar como resultado una selectividad incrementada de la descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona y ciclohexanol y una relación molar incrementada de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica. No existe límite superior específico alguno para la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica. Sin embargo, desde un punto de vista económico la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica es preferiblemente menor que 5.

La presión, a la que se efectúa la mezcla de la solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido con la solución acuosa básica, no es crítica y puede variar dentro de intervalos amplios. La presión empleada está comprendida por ejemplo entre 0,1 y 5 MPa y depende ventajosamente de la temperatura utilizada.

El proceso de la invención implica mezclar la solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido con la solución acuosa básica. La solución acuosa básica puede añadirse a la solución orgánica de alimentación de cualquier manera adecuada. La mezcla de la solución orgánica de alimentación con la solución acuosa básica puede efectuarse por cualquier método adecuado, por ejemplo utilizando una columna de relleno, un mezclador de flujo o en línea, una bomba, un mezclador estático, una vasija agitada o combinaciones de los mismos. La mezcla puede implicar también inyectar la solución orgánica de alimentación en la solución acuosa básica, o viceversa.

Como se utiliza en esta memoria, una solución acuosa básica hace referencia a una solución acuosa que comprende una o más bases disueltas. Preferiblemente, la base es un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalinotérreo, o la base es un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Por consiguiente, preferiblemente, la solución acuosa básica es una solución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalinotérreo, o la solución acuosa básica es una solución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Más preferiblemente, la solución acuosa básica es una solución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Sales adecuadas de metal alcalino (térreo) son fosfatos de metal alcalino (térreo), carbonatos de metal alcalino (térreo) y bicarbonatos de metal alcalino (térreo). Sales preferidas de metal alcalino (térreo) son carbonatos de metal alcalino (térreo) y bicarbonatos de metal alcalino (térreo). Un metal alcalinotérreo preferido es el magnesio. El metal alcalino es preferiblemente potasio o sodio, más preferiblemente sodio. En una realización preferida, la solución acuosa básica comprende adicionalmente sales de ácidos carboxílicos. Se ha encontrado que la presencia de sales de ácidos carboxílicos da como resultado una velocidad de reacción incrementada para la descomposición del ciclo-

ES 2 353 806 T3

hexilhidroperóxido en los productos deseados ciclohexanona y ciclohexanol. Se ha encontrado adicionalmente que la presencia de sales de ácidos carboxílicos puede dar como resultado una relación molar incrementada de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado en la fase orgánica. Son adecuadas las sales de ácidos mono- y policarboxílicos en los cuales el resto de ácido carboxílico comprende preferiblemente 1-24 átomos C, y más preferiblemente, el resto de ácido carboxílico comprende 1-12 átomos C. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados en las sales son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido adípico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido pentanoico, ácido propano-dicarboxílico, ácido glutárico, ácido hexano-dicarboxílico, ácido heptano-dicarboxílico, ácido esteárico y ácido decanoico. Se da preferencia especial al uso de mezclas de diferentes ácidos carboxílicos, dado que éstas pueden obtenerse fácilmente. Preferiblemente, la concentración de sales de ácidos carboxílicos en la solución acuosa básica es mayor que 5% en peso, más preferiblemente mayor que 10% en peso. Preferiblemente, la concentración de sales de ácidos carboxílicos en la solución acuosa básica es menor que el límite de solubilidad de las sales de ácidos carboxílicos en la solución acuosa básica en las condiciones de reacción aplicadas.

La mezcla de reacción obtenida en la descomposición del ciclohexilhidroperóxido puede procesarse ulteriormente por separación de la fase acuosa y sometimiento de la fase orgánica, en caso deseado después de lavado con agua, a destilación para recuperación de ciclohexanona. Por consiguiente, el proceso de la invención comprende adicionalmente separar la fase acuosa de la fase orgánica. Dicha separación puede efectuarse por cualquier método adecuado, por ejemplo decantación y/o haciendo uso de separadores de placas.

El proceso de la invención comprende adicionalmente de modo preferible la reutilización de una porción de la fase acuosa separada en la reacción de descomposición. En tal caso, la solución acuosa básica comprende una porción de la fase acuosa obtenida después de dicha separación. La solución acuosa básica contendrá ya entonces sales de ácidos carboxílicos como se ha mencionado arriba. Los ácidos carboxílicos pueden formarse como sub-producto en la oxidación y/o descomposición, después de lo cual, debido a la presencia de metales alcalino(térreos) se forman las sales con los ácidos carboxílicos.

El proceso de la invención comprende además preferiblemente destilar la fase orgánica, obtenida después de dicha separación, para obtener ciclohexanona.

El proceso de la presente invención puede utilizarse convenientemente en el contexto de un proceso para la preparación de ciclohexanona, comprendiendo dicho proceso

- (a) oxidar ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en ausencia de un catalizador de metal de transición para obtener una mezcla de reacción de oxidación que comprende ciclohexilhidroperóxido, ciclohexano, ciclohexanol, ciclohexanona, ácidos, ésteres, compuestos de punto de ebullición bajo y compuestos de punto de ebullición alto;
- (b) opcionalmente, separar parte del ciclohexano de dicha mezcla de reacción de oxidación;
- (c) opcionalmente, neutralizar los ácidos formados en la oxidación por tratamiento de la mezcla de la reacción de oxidación con agua o preferiblemente con una solución acuosa básica;
- (d) descomponer el ciclohexilhidroperóxido obtenido en (a) con el proceso de acuerdo con la invención para obtener una mezcla que comprende (i) una fase acuosa y (ii) una fase orgánica que comprende ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol, compuestos de punto de ebullición bajo y compuestos de punto de ebullición alto;
- (e) separar la fase acuosa de la fase orgánica;
- (f) opcionalmente, reciclar una porción de la fase acuosa separada a (c);
- (g) destilar la fase orgánica para obtener ciclohexanona.

En tal proceso para la preparación de ciclohexanona, la destilación de la fase orgánica a fin de obtener ciclohexanona comprende preferiblemente los pasos siguientes: separar ciclohexano de la fase orgánica (g.1), separar los compuestos de punto de ebullición bajo de la fase orgánica (g.2), separar ciclohexanona de la fase orgánica (g.3) y separar ciclohexanol de la fase orgánica (g.4). Otros pasos de purificación y/o recuperación pueden llevarse a cabo entre (g.1), (g.2), (g.3) y/o (g.4). Más preferiblemente, en tal proceso, la destilación de la fase orgánica para obtener ciclohexanona comprende separar, por destilación, ciclohexano de la fase orgánica para obtener un producto de cabezas que comprende ciclohexano y un primer producto de colas que comprende ciclohexanona, ciclohexanol, compuestos de punto de ebullición bajo y compuestos de punto de ebullición alto;

separar, por destilación, los compuestos de punto de ebullición bajo del primer producto de colas para obtener un producto de cabezas que comprende compuestos de punto de ebullición bajo y un segundo producto de colas que comprende ciclohexanona, ciclohexanol y compuestos de punto de ebullición alto; y separar, por destilación, ciclohexanona del segundo producto de colas para obtener un producto de cabezas que comprende ciclohexanona y un tercer producto de colas que comprende ciclohexanol y compuestos de punto de ebullición alto; y

ES 2 353 806 T3

separar, por destilación, ciclohexanol del tercer producto de colas para obtener un producto de cabezas que comprende ciclohexanol y un producto de colas que comprende compuestos de punto de ebullición alto. El ciclohexanol puede someterse subsiguientemente a una reacción de deshidrogenación. Otros pasos de purificación y/o recuperación pueden llevarse a cabo entre los pasos de destilación arriba mencionados.

5

La invención se ilustrará por los ejemplos siguientes sin estar limitada por ellos.

La conversión se calcula por división de la cantidad de ciclohexilhidroperóxido convertido durante la descomposición por la cantidad inicial de ciclohexilhidroperóxido (cantidades en moles). La selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol se calcula por división de la suma de la ciclohexanona y el ciclohexanol formados durante la descomposición de ciclohexilhidroperóxido por la cantidad de ciclohexilhidroperóxido convertida durante la descomposición (cantidades en moles).

15 Experimento Comparativo A

Se disolvieron 0,816 g de Na_2CO_3 y 0,413 g de NaOH en 9,056 g de una solución acuosa desgasificada de 1,25 g de heptanoato de sodio y 0,34 g de heptadionato disódico con agitación a la temperatura ambiente en atmósfera de N_2 . La solución clara obtenida se transfirió a un autoclave Parr de 150 ml (hecho de Hastelloy C) bajo una corriente suave de N_2 . El autoclave se presurizó luego a 0,5 MPa con N_2 ; y a continuación se iniciaron el calentamiento y la agitación. Cuando la temperatura alcanzó 65°C en el autoclave, se inició la alimentación en el reactor de una solución acuosa desgasificada de CoSO_4 que contenía 100 ppm de cobalto utilizando una bomba de Gilson mientras el reactor se calentaba ulteriormente a 80°C. Después de 1 minuto de alimentación (1 ml/min), la alimentación de cobalto se redujo a 0,033 ml/min hasta el final del experimento. Cuando la temperatura alcanzó 80°C, se inyectaron 51,66 g de una solución de oxidato de ciclohexano en el reactor desde un cilindro de muestra (mantenido a la temperatura ambiente) utilizando una presión de 2 MPa de N_2 . La solución de oxidato de ciclohexano contenía 12,034 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 3,678 mmoles de ciclohexanol, 2,115 mmoles de ciclohexanona, 0,648 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y di-carboxílicos, 0,037 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, y 0,937 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos como se determinó por un método GC calibrado. Después de inyección de la solución de oxidato de ciclohexano, se mantuvieron 80°C en el reactor durante 30 minutos. Se interrumpió luego la alimentación de la solución de cobalto y se enfrió inmediatamente el reactor por reemplazamiento de la manta calefactora con un baño de hielo. Después de aproximadamente 20-30 minutos de reposo, se retiró el baño de hielo; se despresurizó lentamente el reactor y se abrió. Los contenidos del autoclave se pesaron de nuevo después de transferirlos a un matraz Erlenmeyer. Se tomó inmediatamente una muestra de la fase orgánica incolora turbia para análisis GC. La fase acuosa transparente de color amarillo pardo se separó luego y se pesó nuevamente. Se tomó a continuación una porción conocida de la fase acuosa para acidificación a pH 1. La acidificación se realizó por la adición gota a gota de cc. HCl a la solución acuosa utilizando un electrodo de pH y agitación. La emulsión acuosa de color amarillo claro obtenida se extrajo luego 4 veces con partes alícuotas de volumen similar de dietil-éter. Los extractos etéreos se unieron y se pesaron nuevamente. Se tomó luego una muestra del extracto unificado para análisis GC. Después de evaluación de los espectros GC calibrados de la fase orgánica y el extracto etéreo se estableció un balance de masas por adición de las dos fracciones. Esto arrojó la cantidad siguiente de componentes presentes: 0,146 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 7,997 mmoles de ciclohexanol, 8,546 mmoles de ciclohexanona, 0,991 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, y 1,305 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 98,8% de conversión del ciclohexilhidroperóxido con 90,1% de selectividad para la ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación, con una relación molar de 1,50. El ciclohexanol y los ácidos formados por la hidrólisis de los ésteres se consideraron como componentes ya presentes en la mezcla de partida. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 2,6 y 4,2%, respectivamente. Los componentes no detectados están constituidos en su mayoría por CO_2 , como se determinó auténticamente en experimentos similares por utilización de $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ isotópico en lugar de $\text{Na}_2^{12}\text{CO}_3$ en la mezcla base de partida y determinación de la relación $\text{Na}_2^{12}\text{CO}_3/\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$ después de la reacción por espectroscopia de masas. La neutralización de los ácidos y el CO_2 formados da como resultado el consumo de una cantidad equivalente de base. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

55 Ejemplo 1

Se repitió el Experimento Comparativo A utilizando una solución acuosa básica que contenía 0,823 g de Na_2CO_3 y 0,366 g de NaOH en 9,03 g de una solución acuosa desgasificada de 1,25 g de heptanoato de sodio y 0,34 g de heptadionato disódico. En contraste con el Experimento Comparativo A, este experimento se llevó a cabo en ausencia de cobalto, es decir que no se añadió cantidad alguna de cobalto. Adicionalmente, se utilizó una cantidad de 52,74 g de una solución de oxidato de ciclohexano para inyección en este experimento. La solución de oxidato contenía 12,352 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 3,979 mmoles de ciclohexanol, 2,331 mmoles de ciclohexanona, 0,636 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,040 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, y 10,81 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. La reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto a 80°C durante 30 minutos análogamente a lo descrito arriba en el Experimento Comparativo A. Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de productos: 5,707 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 5,829 mmoles de ciclohexanol, 6,871 mmoles de ciclohexanona, 0,720 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 1,298 mmoles

ES 2 353 806 T3

de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 53,8% de conversión de ciclohexilhidroperóxido con 95,6% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación con una relación molar de 2,51. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 0,7% y 0,5%, respectivamente. Este ejemplo demuestra que la selectividad para ciclohexanona/ciclohexanol y la relación molar de ciclohexanona o ciclohexanol son significativamente mayores y se consume menos base (como consecuencia de la menor selectividad para ácidos y CO₂) en ausencia de cobalto que en presencia de cobalto (Experimento Comparativo A). Los resultados se resumen en la Tabla 1.

10 Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1 pero sin utilizar cantidad alguna de heptanoato de sodio y heptadionato disódico en la solución acuosa básica, que contenía 0,888 g de Na₂CO₃ y 0,378 g de NaOH en 9,05 g de agua desgasificada. Adicionalmente, se utilizó para inyección en este experimento una cantidad de 52,87 g de solución de oxidato de ciclohexano. La solución de oxidato contenía 12,423 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 3,720 mmoles de ciclohexanol, 2,196 mmoles de ciclohexanona, 0,658 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,038 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, y 0,870 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. La reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto a 80°C durante 30 minutos, análogamente a lo descrito arriba en el Experimento Comparativo A.

Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de productos: 6,653 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 5,596 mmoles de ciclohexanol, 5,940 mmoles de ciclohexanona, 0,766 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,952 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 46,5% de conversión de ciclohexilhidroperóxido con 96,7% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación con una relación molar de 2,04. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 1,2% y 0,6%. El ejemplo muestra que la selectividad para ciclohexanona/ciclohexanol, la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol es significativamente mayor y se consume menos base en ausencia de cobalto que en el Experimento Comparativo A. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se repitió el Ejemplo 1 utilizando significativamente más fase acuosa para la reacción. Así, en lugar de las cantidades dadas en el Ejemplo 1, se disolvieron 2,66 g de Na₂CO₃ y 1,41 g de NaOH en 35,8 g de una solución acuosa desgasificada que contenía 4,97 g de heptanoato de sodio y 1,344 g de heptadionato disódico. Además, en este experimento se utilizó una cantidad de 41,97 g de solución de oxidato de ciclohexano para inyección. La solución de oxidato contenía 9,450 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 2,788 mmoles de ciclohexanol, 1,659 mmoles de ciclohexanona, 0,503 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,029 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,676 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. La reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto a 80°C durante 30 minutos, de modo similar al arriba descrito en el Experimento Comparativo A. Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de producto: 0,054 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 4,440 mmoles de ciclohexanol, 9,005 mmoles de ciclohexanona, 0,588 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,967 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 99,4% de conversión de ciclohexilperóxido con 95,5% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación con una relación molar de 4,53. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 0,6% y 0,9%, respectivamente. El ejemplo muestra que la selectividad para ciclohexanona/ciclohexanol y la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol pueden incrementarse adicionalmente por aumento del volumen de la fase acuosa en comparación con el Ejemplo 1. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 2 excepto que se utilizó una temperatura de reacción de 120°C con una cantidad significativamente mayor de fase acuosa. Así, en lugar de las cantidades dadas en el Ejemplo 2, se disolvieron 3,27 g de Na₂CO₃ y 1,39 g de NaOH en 36,11 g de agua desgasificada. Además, en este experimento se utilizó para inyección una cantidad de 38,00 g de solución de oxidato de ciclohexano. La solución de oxidato contenía 8,488 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 2,660 mmoles de ciclohexanol, 1,532 mmoles de ciclohexanona, 0,450 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,026 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,660 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. La reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto a 120°C durante 10 minutos, análogamente a lo arriba descrito en el Experimento Comparativo A. Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de productos: 0,048 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 4,219 mmoles de ciclohexanol, 8,060 mmoles de ciclohexanona, 0,600 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,887 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 99,4% de conversión de ciclohexilperóxido con 95,5% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación, con una relación molar de 4,26. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 1,5% y 0,5%, respectivamente. El ejemplo muestra que la tasa de descompo-

ES 2 353 806 T3

sición y la relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol pueden aumentarse mientras se mantiene una selectividad alta por aumento de la temperatura y la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica en comparación con el Ejemplo 2. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

5 Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 4 excepto que se utilizó únicamente Na_2CO_3 en la fase acuosa. Así, se disolvieron 4,0 g de Na_2CO_3 en 41,38 g de agua desgasificada. Adicionalmente, en este experimento se utilizó para inyección una cantidad de 37,52 g de una solución de oxidato de ciclohexano. La solución de oxidato contenía 10,628 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 2,034 mmoles de ciclohexanol, 1,495 mmoles de ciclohexanona, 0,290 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,015 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,240 mmoles de diversos oxocompuestos orgánicos no ácidos. Por lo demás, la reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto a 120°C durante 20 minutos análogamente a lo arriba descrito en el Experimento Comparativo A. Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de productos: 1,509 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 4,393 mmoles de ciclohexanol, 7,645 mmoles de ciclohexanona, 0,619 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,297 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 85,8% de conversión de ciclohexilperóxido con 93,1% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación con una relación molar de 2,62. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 3,4% y 2,8%, respectivamente. El ejemplo muestra que puede utilizarse ventajosamente Na_2CO_3 solo en la solución acuosa básica, en comparación con el Experimento Comparativo A. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

25 Ejemplo 6

Se repitió el Ejemplo 5 excepto que se utilizó únicamente NaOH en la fase acuosa. Así, se disolvieron 4,04 g de NaOH en 40,03 g de agua desgasificada. Adicionalmente, en este experimento se utilizó para inyección una cantidad de 40,85 g de solución de oxidato de ciclohexano. La solución de oxidato contenía 11,334 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 2,140 mmoles de ciclohexanol, 1,789 mmoles de ciclohexanona, 0,283 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,018 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,416 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Por lo demás, la reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto a 120°C durante 20 minutos análogamente a lo arriba descrito en el Experimento Comparativo A. Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de productos: 0,033 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 4,639 mmoles de ciclohexanol, 10,225 mmoles de ciclohexanona, 0,468 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,562 mmoles de diversos oxo-compuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a un 99,7% de conversión de ciclohexilhidroperóxido con 96,6% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación con una relación molar de 3,40. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 1,5% y 0,5%, respectivamente. El ejemplo muestra que la tasa de descomposición y la selectividad para ciclohexanona/ciclohexanol pueden incrementarse por aumento de la basicidad (pH) de la fase acuosa en comparación con el Ejemplo 5. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

45 Ejemplo 7

Se repitió el Ejemplo 6, excepto que la temperatura de reacción se elevó a 147°C y el tiempo de reacción se redujo a 5 minutos. Así, se disolvieron 4,0 g de NaOH en 40,0 de agua desgasificada. Adicionalmente, en este experimento se utilizó para inyección una cantidad 40,00 g de una solución de oxidato de ciclohexano. La solución de oxidato contenía 10,931 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 2,122 mmoles de ciclohexanol, 1,702 mmoles de ciclohexanona, 0,282 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, 0,018 mmoles de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,207 mmoles de diversos oxocompuestos orgánicos no ácidos. Por lo demás, la reacción se llevó a cabo en ausencia de cobalto análogamente a lo arriba descrito en el Experimento Comparativo A. Después de la reacción, se encontró la cantidad siguiente de componentes en las dos fracciones de productos: 0,021 mmoles de ciclohexilhidroperóxido, 4,419 mmoles de ciclohexanol, 9,862 mmoles de ciclohexanona, 0,450 mmoles de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos, ausencia de ciclohexil-ésteres de ácidos C1-C6 mono- y dicarboxílicos y 0,367 mmoles de diversos oxocompuestos orgánicos no ácidos. Esto corresponde a 99,8% de conversión de ciclohexilhidroperóxido con 95,7% de selectividad para ciclohexanona y ciclohexanol de nueva formación con una relación molar de 3,58. La selectividad para ácidos y componentes no detectados era 1,4% y 1,5%, respectivamente. Este ejemplo muestra que en presencia de NaOH en la fase acuosa, la alta selectividad para ciclohexanona/ciclohexanol y la alta relación molar de ciclohexanona a ciclohexanol pueden mantenerse hasta una temperatura tan alta como 147°C manteniendo el consumo de base ventajosamente bajo en comparación con el Experimento Comparativo A. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

65

Tabla 1

	Temperatura (°C)	pH (a 25°C, teórico)	Relación en volumen fase acuosa/fase orgánica	Concentración de sales de ácidos carboxílicos en la solución acuosa básica (% n)	Tiempo de reacción (minutos)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Relación molar de ciclohexanona formada a ciclohexanol formado
Exp. Comp. A	80	14.0	0.14	13.4	30	96.8	90.1	1.50
Ejemplo 1	80	14.0	0.14	13.5	30	53.8	95.6	2.51
Ejemplo 2	80	14.0	0.14	-	30	46.5	96.7	2.04
Ejemplo 3	80	14.0	0.71	13.7	30	99.4	95.5	4.33
Ejemplo 4	120	14.0	0.77	-	10	90.4	95.4	4.26
Ejemplo 5	120	12.1	0.91	-	20	85.8	93.2	2.62
Ejemplo 6	120	14.4	0.83	-	20	99.7	96.8	3.40
Ejemplo 7	147	14.4	0.83	-	5	99.8	95.7	3.58

REIVINDICACIONES

5 1. Proceso para descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona, comprendiendo dicho proceso mez-
clar una solución orgánica de alimentación que comprende ciclohexilhidroperóxido con una solución acuosa básica
en ausencia de un catalizador de metal de transición, que da como resultado una mezcla que comprende (i) una fase
acuosa y (ii) una fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol, en donde el pH de la fase acuosa es
mayor que 9, medido a 25°C, y en donde dicha mezcla se efectúa a una temperatura inferior a 170°C, y en donde
la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica es mayor que 0,1.

10 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque dicha mezcla se efectúa a una temperatura
inferior a 150°C.

15 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque dicha mezcla
se efectúa a una temperatura mayor que 70°C.

20 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque dicha mezcla se
efectúa a una temperatura mayor que 100°C.

25 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque el pH de la fase acuosa
es mayor que 10, medido a 25°C.

30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque el pH de la fase acuosa
es mayor que 13, medido a 25°C.

35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque dicha solución acuosa
básica es una solución acuosa que comprende una o más bases disueltas.

40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque dicha solución acuosa
básica comprende sales de ácidos carboxílicos.

45 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque el proceso comprende
adicionalmente separar la fase acuosa de la fase orgánica.

50 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado** porque la solución acuosa básica comprende al
menos una porción de la fase acuosa obtenida después de dicha separación.

55 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** porque el proceso com-
prende adicionalmente destilar la fase orgánica para obtener ciclohexanona.

60

65

70

75

80

85