



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 353 236**

51 Int. Cl.:
C07C 45/53 (2006.01)
C07C 45/39 (2006.01)
C07C 49/403 (2006.01)
C07D 201/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05822993 .1**
96 Fecha de presentación : **30.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1819655**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2007**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ciclohexanona.**

30 Prioridad: **07.12.2004 FR 04 12976**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.02.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.02.2011

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
40, rue de la Haie Coq
93300 Aubervilliers, FR

72 Inventor/es: **Leconte, Philippe;**
Veracini, Serge y
Morel, Philippe

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 353 236 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

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de ciclohexanona a partir de ciclohexano.

Dicha invención se refiere más particularmente a un procedimiento de preparación de ciclohexanona que presenta un contenido en impurezas que permite la
5 utilización de la ciclohexanona como materia prima para la fabricación de ϵ -caprolactama.

En efecto, la poliamida 6 o policaprolactama es uno de los materiales termoplásticos principales para la fabricación de hilos y fibras así como de piezas moldeadas diversas. Este polímero se obtiene por polimerización de la ϵ -
10 caprolactama.

Este compuesto se puede obtener por diferentes procedimientos. Entre éstos, uno de los más utilizados consiste en producir la ciclohexanona oxima a partir de ciclohexanona.

En este procedimiento, la ciclohexanona debe tener un grado de pureza
15 elevado para evitar introducir impurezas que podrían ser perjudiciales, especialmente durante la etapa de polimerización de la caprolactama, y que podrían igualmente alterar las propiedades de la poliamida obtenida, especialmente la coloración de la poliamida y su resistencia al envejecimiento.

La ciclohexanona se obtiene generalmente por oxidación del ciclohexano en
20 estado líquido con un gas que contiene oxígeno para dar una mezcla ciclohexanol/ciclohexanona, seguida de purificación, separación del ciclohexanol y la ciclohexanona y deshidrogenación del ciclohexanol a ciclohexanona.

Esta oxidación del ciclohexano en ciclohexanona/ciclohexanol se realiza bien en una única etapa, en presencia de un catalizador de oxidación, bien en una primera
25 etapa de oxidación del ciclohexano a hidroperóxido de ciclohexilo, sin catalizador, seguida de la descomposición catalítica de este hidroperóxido en ciclohexanol y ciclohexanona.

En el curso de estas etapas de oxidación se producen numerosas impurezas, tales como aldehídos, ácidos, alcoholes y cetonas. Generalmente, estas impurezas no
30 pueden transformarse a continuación en productos valorizables, tales como ácido adípico o ϵ -caprolactama. Consecuentemente, estas impurezas deben eliminarse y separarse de la ciclohexanona y/o del ciclohexanol, especialmente en el caso de la producción de ciclohexanona.

En los procedimientos de oxidación del ciclohexano en presencia de un
35 catalizador, éstos comprenden una etapa de purificación de la mezcla

ciclohexanona/ciclohexanol mediante un tratamiento básico o una destilación en medio básico. Estos procedimientos de tratamiento de la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona con compuestos alcalinos se encuentran descritos especialmente en los documentos JP5271143 et GB 1018557 A. Con dicho tratamiento básico, las impurezas son
5 eliminadas.

Sin embargo, dicho procedimiento requiere un tratamiento complementario con la utilización de un nuevo reactivo, un compuesto básico, tal como un hidróxido metálico. Por tanto, es igualmente obligatorio prever una separación y recuperación de este compuesto básico en forma de efluentes que generalmente es necesario tratar
10 (vía incineración u otra técnica).

En la solicitud de patente EP0450498 A se describe un procedimiento para purificar las impurezas residuales que no han podido separarse mediante los procedimientos descritos anteriormente.

En el caso de una oxidación del ciclohexano a hidroperóxido de ciclohexilo, es
15 posible también efectuar un tratamiento con un compuesto básico, con las mismas ventajas e inconvenientes que los anteriormente descritos.

Uno de los objetivos de la presente invención es remediar estos inconvenientes proponiendo un procedimiento de preparación de ciclohexanona a partir de la oxidación del ciclohexano sin efectuar el tratamiento de purificación utilizando un
20 compuesto básico.

A este efecto, se propone en la invención un procedimiento de fabricación de ciclohexanona caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- Oxidar ciclohexano a hidroperóxido de ciclohexilo en ausencia de catalizador mediante oxígeno o un gas que contiene oxígeno,
- 25 • Purificar el medio de reacción mediante lavado con agua,
- Descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanol y ciclohexanona en presencia de un catalizador,
- Recuperar la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona por separación del ciclohexano que no ha reaccionado y separación de los productos de punto
30 de ebullición más elevado que los de ciclohexanol/ciclohexanona,
- Deshidrogenar el ciclohexanol contenido en la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona en presencia de un catalizador de deshidrogenación,
- Destilar, en una primera etapa de destilación, la mezcla obtenida para
35 obtener una fracción de cabeza (F_1), que comprende los compuestos de

punto de ebullición inferior a la temperatura de ebullición de la ciclohexanona, y una fracción de cola (Q_1),

- Destilar, en una segunda etapa de destilación, la fracción de cola (Q_1) para obtener una fracción de cabeza (F_2) constituida por la ciclohexanona, y una fracción de cola (Q_2).

5

Una preparación de la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona tal como la descrita en las primeras etapas no permite eliminar todas las impurezas perjudiciales, especialmente el α,β -ciclopenten-1-carboxialdehído (ciclopentenal), que se vuelve a encontrar en la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona.

10

Este compuesto, que presenta un punto de ebullición próximo al de la ciclohexanona, es muy difícil de separar de ésta por destilación. Ahora bien, este compuesto responde a varios ensayos de cualificación comúnmente practicados para cualificar la ciclohexanona especialmente para la síntesis de caprolactama, como el ensayo UV realizado con un rayo luminoso de una cierta longitud de onda o un ensayo de oxidación.

15

En el procedimiento de la invención, este compuesto, el ciclopentenal, se transforma químicamente durante la etapa de deshidrogenación en productos separables de la ciclohexanona mediante, por ejemplo, una operación clásica de destilación, tal como la prevista en la secuencia de operaciones descritas anteriormente.

20

La etapa de deshidrogenación del ciclohexanol contenido en la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona se realiza en presencia de un catalizador de deshidrogenación y en condiciones de temperatura y presión usuales y descritas en la literatura, tales como, por ejemplo, una temperatura comprendida entre 200°C y 450°C y una presión absoluta comprendida entre 1 y 3 bares. A modo de ejemplo de descripción de esta etapa de deshidrogenación, se puede citar la patente US4918239.

25

En una forma de realización de la invención, esta etapa de deshidrogenación se efectúa en presencia de un catalizador a base de óxidos de cobre, magnesio, zinc y/o sus mezclas.

30

Así, el procedimiento de la invención permite producir una ciclohexanona que responde a los criterios de pureza requeridos especialmente para la fabricación de la ϵ -caprolactama, en particular al ensayo UV consistente en determinar la trasmisión de un rayo luminoso de longitud de onda 230 nm a través de un volumen de ciclohexano.

35

Esta trasmisión debe ser superior a 86%.

Según otra característica de la invención, la fracción de cola Q_2 se destila en una tercera etapa de destilación para obtener una fracción de cabeza (F_3) constituida por ciclohexanol/ciclohexanona y una fracción de cola (Q_3) constituida por compuestos de puntos de ebullición elevados.

5 La fracción de cabeza (F_3) se recicla ventajosamente en el flujo de mezcla ciclohexanol/ciclohexanona introducido en la etapa de deshidrogenación del ciclohexanol.

Según otra característica del procedimiento de la invención, la fracción de cabeza (F_1) se destila para obtener una nueva fracción de cabeza (F_4), constituida por compuestos de punto de ebullición poco elevado, y una nueva fracción de cola (Q_4),
10 constituida esencialmente por ciclohexanona. Esta fracción de cola (Q_4) se recicla ventajosamente en la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona introducida en la etapa de hidrogenación.

El procedimiento de la invención permite recuperar una ciclohexanona, en la
15 fracción de cabeza (F_2), que presenta criterios de pureza elevados, especialmente en el ensayo UV (% transmisión a $\lambda = 230$ nm superior a la especificación solicitada). La ciclohexanona producida por el procedimiento se utiliza, por tanto, ventajosamente para la fabricación de ϵ -caprolactama por oximación.

Otras ventajas y detalles de la invención aparecerán más claramente a la vista
20 de los ejemplos que se dan a continuación únicamente a título indicativo y de la descripción de una forma de realización del procedimiento de la invención hecha en referencia a la figura única anexada, que representa un esquema sinóptico de esta forma de realización.

Ejemplo 1:

25 Se alimenta, a través de 1, una mezcla de ciclohexanol que contiene 600 ppm de ciclopentenal en un reactor columna 2.

En la columna 2 se dispone un catalizador de lecho fijo. El catalizador es a base de óxido de cobre. La temperatura en la columna 2 es de 230°C. La tasa de transformación del ciclohexanol en ciclohexanona es de 30%. La concentración de
30 ciclopentenal en el medio de reacción a la salida del reactor 2 es inferior al límite detectable por los métodos de medida conocidos, a saber, inferior a 30 ppm.

Ejemplo 2:

Se alimenta en el reactor 2 una mezcla que contiene 59% en peso de ciclohexanona, 39% en peso de ciclohexanol, 0,5% en peso de agua y 1,5% en peso
35 de productos pesados o ligeros considerados como impurezas a eliminar. Se puede

citar como impureza en particular el ciclopentenal, que está presente en una concentración de 2950 ppm.

El flujo de alimentación de esta mezcla en el reactor es de 215 g/h.

La temperatura del reactor es de 310°C.

5 El medio de reacción a la salida del reactor contiene 80,6% en peso de ciclohexanona, 16,5% en peso de ciclohexanol e impurezas pesadas o ligeras. La concentración de ciclopentenal en este medio es inferior al umbral de detección, es decir, inferior a 30 ppm. La tasa de transformación del ciclohexanol en ciclohexanona es de 55%.

10 El medio de reacción que sale del reactor 2 es alimentado en un cambiador de calor 3 y a continuación, por el conducto 4, en una primera columna de destilación 5. Esta columna comprende 22 platos teóricos que funcionan en condiciones de temperatura y presión habituales y conocidas por los expertos en la materia en el campo de la destilación de la ciclohexanona.

15 Se introduce la fracción de cola Q1 en una segunda columna de destilación 6, que comprende igualmente 22 platos teóricos.

La fracción F2 recuperada en cabeza es de ciclohexanona, con un grado de pureza superior a 99,8% y que presenta en el ensayo UV a una longitud de onda de 230 nm una transmisión de 88,5%.

20 En la forma de realización ilustrada, la fracción de cola Q2 se puede alimentar en una tercera columna de destilación 7 que permite separar los productos pesados (productos de punto de ebullición más elevado que el de la ciclohexanona) en forma de una fracción de cola Q3. La fracción de cabeza F3 que contiene ciclohexanona y ciclohexanol se puede reciclar en el reactor 2 de deshidrogenación.

25 Según la forma de realización ilustrada en la figura anexada, la fracción de cabeza F1 recogida a partir de la columna de destilación 5 se puede alimentar en un decantador 8 para separar la fase acuosa y a continuación en una columna de destilación 9. La fracción de cola recogida Q4, que contiene ciclohexano, se puede reciclar en el reactor 2.

30 La fracción de cabeza F4 que contiene productos ligeros, es decir, de punto de ebullición bajo, se trata como un efluente.

Ejemplo 3:

35 Se ha repetido el ejemplo 2, pero alimentando el reactor con una mezcla que contiene 59% en peso de ciclohexanona, 39% en peso de ciclohexanol, 0,5% de agua y 1,5% de impurezas pesadas o ligeras, entre ellas 360 ppm de ciclopentenal.

El flujo de alimentación de esta mezcla en el reactor 2 es de 135 g/h.

La temperatura del reactor es de 270°C.

La composición del medio de reacción a la salida del reactor 2 es:

5 75,2 % en peso de ciclohexanona, 22,3% en peso ciclohexanol e impurezas pesadas y ligeras. La concentración de ciclopentenal en este medio es inferior al umbral de detección, es decir, inferior a 30 ppm.

La tasa de transformación del ciclohexanol en ciclohexanona es de 44%.

10 La ciclohexanona recuperada como fracción F2 presenta un contenido en ciclopentenal inferior a 30 mg/kg y una transmisión en el ensayo UV a 230 nm de 89,5%.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de ciclohexanona, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- 5
- Oxidar la ciclohexanona a hidroperóxido de ciclohexilo por medio de oxígeno en ausencia de catalizador
 - Purificar el medio de reacción mediante lavado con agua
 - Descomponer el hidroperóxido de ciclohexilo en ciclohexanol y ciclohexanona en presencia de un catalizador
- 10
- Recuperar la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona por separación del ciclohexano que no ha reaccionado y separación de los productos de punto de ebullición más elevado que los del ciclohexanol/ciclohexanona
 - Deshidrogenar el ciclohexanol contenido en la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona en presencia de un catalizador de deshidrogenación
- 15
- Destilar, en una primera etapa de destilación, la mezcla obtenida para obtener una fracción de cabeza (F_1), que comprende los compuestos de punto de ebullición inferior a la temperatura de ebullición de la ciclohexanona, y una fracción de cola (Q_1)
- 20
- Destilar, en una segunda etapa de destilación, la fracción de cola (Q_1) para obtener una fracción de cabeza (F_2), constituida por la ciclohexanona, y una fracción de cola (Q_2)

2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción de cola Q_2 se destila en una tercera etapa de destilación para obtener una fracción de cabeza (F_3), constituida por ciclohexanol/ciclohexanona, y una fracción de cola (Q_3), constituida por compuestos de puntos de ebullición elevados.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la fracción de cabeza (F_3) se mezcla con la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona introducida en la etapa de deshidrogenación.

30

4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la fracción de cabeza (F_1) se destila, en una cuarta etapa de destilación, para obtener una fracción de cabeza (F_4), constituida por compuestos de puntos de ebullición bajos, y una fracción de cola (Q_4), constituida por ciclohexanona.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la fracción de cola (Q₄) se añade a la mezcla ciclohexanol/ciclohexanona introducida en la etapa de deshidrogenación.

5 6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de deshidrogenación se lleva a cabo en presencia de un catalizador escogido entre el grupo que comprende los óxidos de cobre, magnesio, zinc y sus mezclas.

10 7. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la ciclohexanona obtenida en la fracción de cabeza (F2) se utiliza como materia prima para la fabricación de ϵ -caprolactama.

FIG 1

