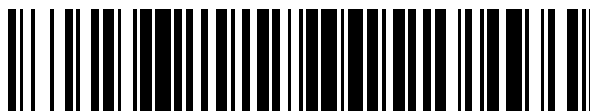


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 990**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/33** (2006.01)

**C07C 27/26** (2006.01)

**C07C 29/88** (2006.01)

**C07C 45/85** (2006.01)

**C07C 49/403** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2006 E 06832838 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2013 EP 1975145**

54 Título: **Procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol**

30 Prioridad:

**06.12.2005 JP 2005351446**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**05.11.2013**

73 Titular/es:

**UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)  
1978-96, OAZA KOGUSHI  
UBE-SHI, YAMAGUCHI 755-8633, JP**

72 Inventor/es:

**KUGIMOTO, JUNICHI;  
KAISO, KOUJI y  
SHIMOMURA, HIDEO**

74 Agente/Representante:

**FÀBREGA SABATÉ, Xavier**

ES 2 427 990 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

Procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol

**Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol de una mezcla de alto punto de ebullición producida como producto secundario en un procedimiento para producir ciclohexanona mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano por un gas oxigenado.

**Técnica anterior**

- 10 En un procedimiento para producir ciclohexanona (denominada en lo sucesivo anona) mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano (denominado en lo sucesivo Cx) por un gas oxigenado, una sustancia que tiene un punto de ebullición mayor que la anona se produce como producto secundario en cada una de las siguientes etapas como es sabido.

[Etapa A] La etapa de oxidar Cx en fase líquida y la posterior etapa de post-tratamiento (tal como la etapa de descomposición de peróxidos en disoluciones de reacción ácidas); en lo sucesivo, una sustancia de alto punto de ebullición producida en esta etapa se denomina sustancia de alto punto de ebullición A.

- 15 [Etapa B] La etapa de deshidrogenar ciclohexanol (denominado en lo sucesivo anol) para invertirlo en anona; en lo sucesivo, una sustancia de alto punto de ebullición producida en esta etapa se denomina sustancia de alto punto de ebullición B.

[Etapa C] La etapa de destilación purificando anona y anol; en lo sucesivo, una sustancia de alto punto de ebullición producida en esta etapa se denomina sustancia de alto punto de ebullición C.

- 20 En un procedimiento para producir industrialmente anona mediante una oxidación en fase líquida de Cx por un gas oxigenado, la sustancia de alto punto de ebullición A y la sustancia de alto punto de ebullición B se llevan normalmente a la etapa C para obtener una mezcla de ellas con la sustancia de alto punto de ebullición C. Un procedimiento de recuperación de anona y anol de una mezcla de alto punto de ebullición tal incluye un procedimiento de procesamiento de la mezcla en dos etapas bajo unas 5 a 100 atmósferas a 150 a 300 °C en presencia de un álcali, como se ha propuesto (documento de patente 1). Sin embargo, este procedimiento tiene un problema industrialmente no deseable, debido al uso de una gran cantidad del álcali, que dificulta transferir residuos que se han vuelto altamente viscosos después de la recuperación de la anona y el anol. No es fácil limpiar/eliminar el álcali de los residuos y es difícil utilizar eficazmente los residuos como combustibles.

- 30 Un procedimiento para resolver el problema incluye un procedimiento de recuperación de productos de anona y anol, que comprende ajustar una concentración de álcali del 0,5% en peso o inferior por lavado anterior y descomponer térmicamente una mezcla de alto punto de ebullición a 200 a 500 °C, como se ha propuesto (documento de patente 2). En este procedimiento, como los residuos tienen fluidez y el contenido del álcali es pequeño, los residuos pueden utilizarse como combustibles. El procedimiento usa un sistema de destilación de reacción y por consiguiente requiere un cierto tiempo de destilación, que dificulta reducir el tamaño del aparato de reacción.

- 35 También hay un procedimiento de recuperación de productos de anona y anol, que comprende descomponer térmicamente un flujo de producto secundario que tiene un punto de ebullición superior al de la anona, en presencia de un catalizador de óxido de aluminio bajo presión a 200 a 450 °C, como se ha propuesto (documento de patente 3). Este procedimiento, sin embargo, requiere nuevamente un catalizador para la descomposición de sustancias de alto punto de ebullición como auxiliar de reacción. Además, tal descomposición por contacto seguramente requiere un cierto tiempo de residencia, que dificulta reducir el tamaño del aparato.

- 40 Hay otro procedimiento de recuperación de productos de anona y anol, que comprende descomponer térmicamente un flujo de producto secundario que tiene un punto de ebullición superior al de la anona, en presencia de un catalizador que contiene alta cantidad de óxido de aluminio (documento de patente 4). Este procedimiento también requiere un catalizador como auxiliar de reacción y un cierto tiempo de residencia.

- 45 Documento de patente 1: JP 43-8266B

Documento de patente 2: JP 8-81407A

Documento de patente 3: JP 2001-139506A

Documento de patente 4: US 6 255 533 B1

## Divulgación de la invención

### Problema a resolver por la invención

5 La presente invención tiene el objeto de proporcionar un procedimiento que pueda recuperar eficientemente ciclohexanona y ciclohexanol de una mezcla de alto punto de ebullición producida como producto secundario en un procedimiento para producir ciclohexanona mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano por un gas oxigenado, sin la adición de un auxiliar de reacción tal como un álcali y un catalizador, incluso con el uso de un aparato de reacción pequeño y simple.

### Medios para resolver el problema

10 Los inventores et al. estudiaron ansiosamente y por consiguiente encontraron que la descomposición de la mezcla de alto punto de ebullición en presencia de agua subcrítica o supercrítica hace posible recuperar eficientemente ciclohexanona y ciclohexanol y finalmente alcanzaron la conclusión de la invención.

El objeto de la presente invención puede resolverse por la siguiente invención.

15 1) Un procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol que comprende: descomponer una mezcla de alto punto de ebullición en presencia de agua a una temperatura de 320 °C o superior bajo una presión de 12 MPa o superior, la mezcla de alto punto de ebullición producida como producto secundario en un procedimiento para producir ciclohexanona mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano por un gas oxigenado.

2) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la primera invención, en el que la descomposición incluye descomposición a la temperatura crítica de agua o superior bajo la presión crítica de agua o superior.

20 3) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la segunda invención, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura de 600 °C o inferior bajo una presión de 300 MPa o inferior.

4) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la primera invención, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura inferior a la temperatura crítica de agua.

25 5) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la cuarta invención, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura de 330 °C o superior bajo una presión de 12 a 300 MPa.

30 6) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la primera invención, en el que la descomposición incluye descomposición bajo una presión inferior a la presión crítica de agua a la temperatura crítica de agua o superior.

7) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la sexta invención, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura de 600 °C o inferior.

8) El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la primera invención, en el que la descomposición incluye el uso de un reactor de flujo continuo tipo tubo.

### 35 Efecto de la invención

La presente invención hace posible recuperar eficientemente ciclohexanona y ciclohexanol de una mezcla de alto punto de ebullición producida como producto secundario en un procedimiento para producir ciclohexanona mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano por un gas oxigenado, sin la adición de un auxiliar de reacción tal como un álcali y un catalizador, incluso con el uso de un aparato de reacción pequeño y simple.

### 40 El mejor modo para llevar a cabo la invención

La presente invención se describirá ahora en detalle.

45 La mezcla de alto punto de ebullición usada en la presente invención incluye una mezcla de sustancias que tiene un punto de ebullición superior al de la anona (sustancias de alto punto de ebullición A, B, C), que se produce como producto secundario en cada una de las siguientes etapas en un procedimiento para producir ciclohexanona (denominado en lo sucesivo anona) mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano (denominado en lo sucesivo Cx) por un gas oxigenado. Las sustancias de alto punto de ebullición anteriores son todas públicamente conocidas en el documento de patente 1 y similares.

1. Sustancia de alto punto de ebullición A: esta es una sustancia de alto punto de ebullición producida como producto secundario en la etapa de oxidar Cx en fase líquida y la posterior etapa de post-tratamiento (denominada etapa A) tal como la etapa de descomposición de peróxidos.

5 2. Sustancia de alto punto de ebullición B: esta es una sustancia de alto punto de ebullición producida como producto secundario en la etapa de deshidrogenar ciclohexanol (denominado en lo sucesivo anol) para invertirlo en anona (denominado etapa B).

3. Sustancia de alto punto de ebullición C: esta es una sustancia de alto punto de ebullición producida como producto secundario en la etapa de destilación purificando anona y anol (denominado etapa C).

10 Entre las sustancias de alto punto de ebullición, la sustancia de alto punto de ebullición A está contenida al 4 a 8% en peso en una disolución, que principalmente incluye anona y anol obtenidos en la etapa A [por ejemplo, la etapa de procesar un líquido de reacción de oxidación de Cx con una disolución alcalina acuosa para la saponificación y para la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo, separar y eliminar después una fase de agua y destilar y eliminar Cx sin reaccionar de la fase de aceite resultante]. La sustancia A comprende ésteres de anol, productos condensados de anona y otros productos condensados complicados.

15 La sustancia de alto punto de ebullición B se produce como producto secundario en una proporción de aproximadamente el 1% en peso con respecto a la anona en la etapa B (la etapa de deshidrogenar el anol) y consiste en productos condensados de anona, etc. La sustancia de alto punto de ebullición C se produce como producto secundario en una proporción de aproximadamente el 1% en peso con respecto al material de destilación en la etapa C (la etapa de destilar y purificar anona y anol a partir de la fase de aceite obtenida en la etapa A y la etapa de destilar y purificar anona obtenida en la etapa B). La sustancia C consiste en ésteres de anol y productos condensados de anona producidos mediante condensación, descomposición y recombinación de anona y anol, etc.

20 De esta forma, la sustancia de alto punto de ebullición A y la sustancia de alto punto de ebullición B se llevan generalmente a la etapa C. Por consiguiente, la mezcla de alto punto de ebullición de la presente invención se obtiene como una mezcla de sustancias de alto punto de ebullición A, B, C, es decir, un residuo de destilación después de la destilación y purificación de anona y anol para la separación y recuperación en la etapa C. Por la presente invención es posible descomponer eficientemente la mezcla de alto punto de ebullición usando el residuo de destilación tal y como está, sin ejecutar particularmente un tratamiento con álcali y lavado con agua de la mezcla de alto punto de ebullición como es en la técnica anterior. Debido a que la mezcla de alto punto de ebullición se obtiene como residuo de destilación en la etapa C, puede contener una pequeña cantidad de anona y anol y adicionalmente puede contener el álcali (tal como un álcali cáustico y un carbonato de metal alcalino) y un ácido carboxílico. Los contenidos de los mismos no están particularmente limitados si se encuentran dentro de un intervalo inevitablemente concomitante en la obtención del residuo de destilación.

25 En la presente invención la mezcla de alto punto de ebullición se somete a una reacción de descomposición para la descomposición en presencia de agua en una condición tal como a una temperatura de 320 °C o superior bajo una presión de 12 MPa o superior. Preferentemente, se logra (1) a esta temperatura bajo esta presión y al mismo tiempo, en una condición tal como cualquiera de: (2-1) a la temperatura crítica de agua o superior bajo la presión crítica de agua o superior; (2-2) a una temperatura inferior a la temperatura crítica de agua; o (2-3) bajo una presión inferior a la presión crítica de agua a la temperatura crítica de agua o superior. A una temperatura inferior a 320 °C se produce indeseablemente una descomposición insuficiente de la mezcla de alto punto de ebullición. A una presión inferior a 12 MPa similarmente se produce indeseablemente una descomposición insuficiente de la mezcla de alto punto de ebullición.

35 En el caso de las condiciones (1) y (2-1), la temperatura puede no ser inferior a la temperatura crítica de agua (373,95 °C). Una temperatura excesivamente superior, sin embargo, puede posiblemente producir un rendimiento reducido debido a que la anona y el anol se someten adicionalmente a reacciones tales como descomposición, e imponen un entorno grave al material del aparato. Por tanto, la temperatura no es inferior a la temperatura crítica de agua (373,95 °C) y preferentemente 600 °C o inferior, más preferentemente 500 °C o inferior y particularmente preferentemente 450 °C o inferior. La presión puede no ser inferior a la presión crítica de agua (22,064 MPa). Una presión excesivamente mayor, sin embargo, puede requerir el uso de un material especial para el aparato. Por tanto, desde el punto de vista económico, la presión es preferentemente 300 MPa o inferior y más preferentemente 50 MPa o inferior. En este caso, el agua puede estar presente a 1 parte en peso, preferentemente 10 partes en peso o más, con respecto a 100 partes en peso de la mezcla de alto punto de ebullición. La presencia de una mayor cantidad de agua no causa problemas sobre las reacciones y manipulación, aunque es preferible inferior a 200 partes en peso para evitar el consumo de energía para calentar el agua. No hay restricción sobre la densidad del agua posteriormente descrita.

50 En el caso de las condiciones (1) y (2-2), la temperatura puede no ser inferior a 320 °C e inferior a la temperatura crítica de agua, preferentemente no inferior a 330 °C e inferior a la temperatura crítica de agua. La presión puede ser 12 MPa o superior y preferentemente 15 MPa o superior. Similar al caso anterior, sin embargo, desde el punto de vista

económico, la presión es preferentemente 300 MPa o inferior y más preferentemente 50 MPa o inferior. El agua puede controlarse para que exista de forma que la densidad del agua sea 0,05 kg/l o superior, más preferentemente 0,1 kg/l o superior, particularmente preferentemente 0,1 a 0,8 kg/l, en una proporción similar a la mezcla de alto punto de ebullición, como en el caso de las condiciones anteriores. La densidad del agua se define como el cociente derivado de la división del suministro de agua (kg) entre el volumen espacial de un reactor (un valor derivado de la resta del volumen de la mezcla de alto punto de ebullición del volumen del reactor: unidad L). El volumen de la mezcla de alto punto de ebullición es en el presente documento un volumen a la temperatura de reacción obtenido suponiendo que la cantidad total de la mezcla es anona (esto se aplica similarmente a continuación).

En el caso de las condiciones (1) y (2-3), la presión puede no ser inferior a 12 MPa e inferior a la presión crítica de agua, preferentemente no inferior a 15 MPa e inferior a la presión crítica de agua. La temperatura puede no ser inferior a la temperatura crítica de agua, similar al caso de las condiciones anteriores (1) y (2-1), no inferior a la temperatura crítica de agua (373,95 °C) y preferentemente 600 °C o inferior, más preferentemente 500 °C o inferior y particularmente preferentemente 450 °C o inferior. La cantidad de agua puede controlarse para que exista de forma que la densidad del agua sea 0,04 kg/l o superior, más preferentemente 0,06 a 0,73 kg/l, en una proporción similar a la mezcla de alto punto de ebullición, como en el caso de las condiciones anteriores.

En el procedimiento de descomposición de la presente invención, el sistema de reacción no está limitado y cualquier sistema, tal como un tipo discontinuo, un tipo semidiscontinuo y un tipo de flujo continuo, puede no tener problemas si puede usarse industrialmente en general. El reactor no está particularmente limitado y puede usarse apropiadamente uno industrialmente disponible en general, tal como un tipo tanque, un tipo columna y un tipo tubo. En la presente invención, sin embargo, es particularmente preferible usar un reactor de flujo continuo tipo tubo de diámetro pequeño debido a un tiempo de descomposición extremadamente más corto.

Es posible lograr por el reactor de flujo continuo tipo tubo un tiempo de reacción sustancial, para la descomposición, no inferior a 1 minuto y no superior a 20 minutos, no superior a 15 minutos, o no superior a aproximadamente 3 minutos. El tiempo de reacción sustancial es el cociente derivado de la división del volumen del reactor entre la cantidad total de la mezcla de alto punto de ebullición y agua a la temperatura de reacción. El volumen de la sustancia de alto punto de ebullición es el cociente derivado de la división del suministro de la mezcla de alto punto de ebullición (kg) entre la densidad de la mezcla de alto punto de ebullición a la temperatura de reacción (kg/l; suponiendo que la cantidad total de la mezcla es anol). El volumen de agua es el cociente derivado de la división del suministro de agua (kg) entre la densidad del agua anteriormente descrita (kg/l).

Después de la reacción, el líquido de reacción se enfría para la separación de aceite/agua y luego se somete a una operación de destilación normal para recuperar anona y anol. Al enfriarse, la recuperación térmica se lleva a cabo preferentemente debido a que el líquido de reacción todavía está a una temperatura mayor. En la separación de aceite/agua, el líquido de reacción tiene una viscosidad inferior y el aceite/agua puede separarse bien. Si se requiere, puede usarse un disolvente de extracción habitual sin problemas, que incluye un hidrocarburo alifático tal como n-hexano y ciclohexano; un hidrocarburo aromático tal como xileno y tolueno; y una cetona tal como metiletilcetona.

### Ejemplos

La presente invención se describirá ahora específicamente con ejemplos y ejemplos comparativos. La anona y el anol se analizaron por cromatografía de gases. Los incrementos de anona y anol se representaron por proporciones (% en peso) de las cantidades elevadas de anona y anol con respecto a la mezcla de material de alto punto de ebullición.

#### [Ejemplo 1]

Un tubo de reacción de acero inoxidable (un diámetro interno de 0,5 mm y una longitud de 7,5 mm) se dispuso en un horno eléctrico. Un reactor de flujo continuo tipo tubo, configurado para suministrar y mezclar cuantitativamente la mezcla de alto punto de ebullición previamente calentada y agua en el tubo de reacción mediante bombas de pistón respectivas, se usó para la descomposición de la mezcla de alto punto de ebullición. La presión está controlada con una válvula de contrapresión dispuesta en una salida de la tubería. El tiempo de residencia aparente (volumen de reactor (l)/suministro total de la mezcla de alto punto de ebullición y agua (l/h); en el que el suministro total se representa por un valor a temperatura ambiente) se ajusta por la cantidad de descarga de la bomba de pistón. La mezcla de alto punto de ebullición usada fue una mezcla de alto punto de ebullición (i) (una mezcla de sustancias de alto punto de ebullición A, B, C; con 11% en peso de contenido de anol) obtenida en un procedimiento produciendo anona mediante una oxidación de Cx en fase líquida por un gas oxigenado.

En la condición de que la temperatura de reacción sea 350 °C, la presión de reacción sea 30 MPa, el tiempo de residencia aparente sea 2,4 minutos y la relación de suministro de la mezcla de alto punto de ebullición con respecto a agua (agua/mezcla de alto punto de ebullición; base en peso) sea 0,57, se llevó a cabo una reacción para el análisis. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 11,0% en peso y el 1,9% en peso, respectivamente. La densidad del agua se calculó a 0,63 kg/l a partir de la temperatura de reacción, la presión de reacción y la relación de

suministro de la mezcla de alto punto de ebullición con respecto a agua. El tiempo de reacción sustancial fue 1,4 minutos.

**[Ejemplo 2]**

5 Salvo que el tiempo de residencia aparente se cambió a 1,5 minutos, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 1. La densidad del agua fue 0,63 kg/l y el tiempo de reacción sustancial fue 0,6 minutos. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 9,1% en peso y el 1,9% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo 3]**

10 Salvo que la temperatura de reacción se cambió a 370 °C, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 1. La densidad del agua fue 0,53 kg/l y el tiempo de reacción sustancial fue 1,2 minutos. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 12,1% en peso y el 1,7% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo 4]**

15 Salvo que la temperatura de reacción se cambió a 400 °C y que el tiempo de residencia aparente se cambió a 1,1 minutos, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 1. La densidad del agua fue 0,11 kg/l y el tiempo de reacción sustancial fue 0,2 minutos. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 11,9% en peso y el 1,7% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo 5]**

Salvo que la presión de reacción se cambió a 20 MPa y que el tiempo de residencia aparente se cambió a 1,2 minutos, se realizó una reacción similar, como en el Ejemplo 4. La densidad del agua fue 0,05 kg/l. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 11,5% en peso y el 1,6% en peso, respectivamente.

20 **[Ejemplo 6]**

Salvo que la presión de reacción se cambió a 40 MPa, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 4. La densidad del agua fue 0,31 kg/l y el tiempo de reacción sustancial fue 0,5 minutos. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 11,6% en peso y el 1,5% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo comparativo 1]**

25 Salvo que la temperatura de reacción se cambió a 310 °C y que el tiempo de residencia aparente se cambió a 1,1 minutos, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 1. La densidad del agua fue 0,75 kg/l y el tiempo de reacción sustancial fue 0,7 minutos. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 3,1% en peso y el 1,6% en peso, respectivamente. Los resultados de los Ejemplos 1 a 6 y el Ejemplo comparativo 1 se muestran en la Tabla 1.

30

[Tabla 1]

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Ejemplo 1	350	30	2,4	1,4	0,63	11,0	1,9	12,9
Ejemplo 2	350	30	1,5	0,6	0,63	9,1	1,9	11,0
Ejemplo 3	370	30	2,4	1,2	0,53	12,1	1,7	13,8
Ejemplo 4	400	30	1,1	0,2	0,11	11,9	1,7	13,6
Ejemplo 5	400	20	1,2	0,1	0,05	11,5	1,6	13,1
Ejemplo 6	400	40	1,1	0,5	0,31	11,6	1,5	13,0
Ejemplo comparativo 1	310	30	1,1	0,7	0,75	3,1	1,6	4,7
(1) Temperatura de reacción (°C) (2) Presión de reacción (MPa) (3) Tiempo de residencia aparente (min) (4) Tiempo de reacción sustancial (min) (5) Densidad del agua (kg/l) (6) Incremento de anona (%) (7) Incremento de anol (%) (8) Incremento total (%)								

**[Ejemplo 7]**

Salvo que se dispuso un tubo de reacción que tenía un diámetro interno de 3,2 mm y una longitud de 3,8 m, que se usó una mezcla de alto punto de ebullición (ii) (que contenía 0,2% en peso de anona, 11,0% en peso de anol y 4,5% en peso de ciclohexenilciclohexanona) y que se suministraron 2158 g de la mezcla de alto punto de ebullición y 845 g de agua en una condición tal como a una temperatura de reacción de 400 °C bajo una presión de reacción de 30 MPa durante un tiempo de residencia aparente de 2 minutos, se usó un reactor similar llevando a cabo una reacción, como en el Ejemplo 1. El líquido resultante se separó y se destiló una fase líquida ligera. Como resultado se obtuvieron 249 g de anona y 241 g de anol.

Se añadieron 418 g de agua a 1088 g del residuo de destilación y ambos se suministraron al reactor para una reacción con la condición anterior. Como resultado se obtuvieron 26,7 g de anona y 3,1 g de anol a partir de la fase líquida ligera mediante destilación. 80 partes en peso de agua se añadieron a 100 partes en peso del residuo de destilación y ambos se alimentaron a un recipiente de presión para otra reacción en una condición tal como a una temperatura de reacción de 375 °C bajo una presión de reacción de 30 MPa durante un tiempo de reacción de 40 minutos. Como resultado, 63,7 g de anona y 10,5 g de anol se obtuvieron de la fase líquida ligera. Por otra parte, se encontró que la fase líquida pesada resultante (fase de agua) contenía 22,2 g de anona y 20,5 g de anol. Por tanto, la cantidad de anona resultante en total fue 361,6 g y la cantidad de anol resultante en total fue 275,1 g. Así, después de la resta de aquella en el material de la misma, el incremento de anona fue 357,3 g (una tasa de aumento del 16,6%) y el incremento de anol fue 38,4 g (una tasa de aumento del 1,8%).

**[Ejemplo 8]**

Salvo que se usó una mezcla de alto punto de ebullición (iii) (que contenía 11,7% en peso de anol, 0,3% en peso de ciclohexenilciclohexanona) y a una condición tal como a una temperatura de reacción de 370 °C bajo una presión de reacción de 30 MPa durante un tiempo de residencia aparente de 2,1 minutos en la mezcla de alto punto de ebullición/agua (peso en base) de 2,5, se usó un reactor similar llevando a cabo una reacción, como en el Ejemplo 7. Como resultado, se encontró que la disolución de reacción resultante contenía 12,1% en peso de anona y 13,4% en peso de anol.

**[Ejemplo 9]**

3,00 g de la mezcla de alto punto de ebullición (i) y 3,00 g de agua se añadieron a un tubo de reacción de acero inoxidable (un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 35,4 cm) que tenía un extremo cerrado y el otro extremo herméticamente cerrado con una tapa (conectada a un sensor de temperatura y un sensor de presión) después de la sustitución con nitrógeno. El tubo de reacción se dispuso en un horno eléctrico y después de que la temperatura interna alcanzara 350 °C (después de transcurridos 20 minutos), se llevó a cabo una reacción durante 10 minutos. La presión durante la reacción fue 34 MPa y se calculó la densidad del agua de 0,64 kg/l. Después de la reacción, el tubo de reacción se lanzó a agua enfriada para la desactivación y se añadió isopropanol al producto reaccionado (separado en dos fases de aceite/agua) formando una fase uniforme, que luego se analizó. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 13,1% en peso y el 0,3% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo 10]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 4,16 g y el agua a 0,13 g, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 9. La presión de reacción fue 15 MPa y la densidad del agua fue 0,05 kg/l. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 7,4% en peso y el 0,2% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo comparativo 2]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 5,21 g y el agua a 0,03 g, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 9. La presión de reacción fue 9 MPa y la densidad del agua fue 0,02 kg/l. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron simplemente del 4,6% en peso y del 0,1% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo comparativo 3]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 4,72 g y el agua a 0 g, se llevó a cabo una reacción similar para el análisis, como en el Ejemplo 9. La presión de reacción fue 4 MPa. Como resultado, el incremento de anona fue simplemente del 4,4% en peso y no pudo recuperarse anol.

**[Ejemplo 11]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 2,61 kg y el agua a 2,61 g y que la temperatura de reacción se cambió a 380 °C, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 9. La presión de reacción fue 38 MPa y la densidad del agua fue 0,53 kg/l. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 11,9% en peso y

del 0,6% en peso, respectivamente.

**[Ejemplo 12]**

5 Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 1,04 g y el agua a 1,04 g, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 10. La presión de reacción fue 28 MPa y la densidad del agua fue 0,12 kg/l. Como resultado, los incrementos de anona y anol fueron del 8,5% en peso y del 0,2% en peso; respectivamente.

**[Ejemplo comparativo 4]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 2,95 g y el agua a 0 g, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 10. La presión de reacción fue 7,6 MPa. Como resultado, el incremento de anona fue simplemente del 3,8% en peso y el anol se redujo el 2,7% en peso.

10 **[Ejemplo 13]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 2,09 g y el agua a 2,09 g y que la temperatura de reacción se cambió a 400 °C, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 9. La presión de reacción fue 41 MPa y la densidad del agua fue 0,36 kg/l. Como resultado, el incremento de anona fue del 9,8% en peso. Se encontró que el anol se redujo el 0,2% en peso.

15 **[Ejemplo 14]**

Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 0,88 g y el agua a 0,88 g, se llevó a cabo una reacción similar, como en el Ejemplo 13. La presión de reacción fue 31 MPa y la densidad del agua fue 0,10 kg/l. Como resultado, el incremento de anona fue del 9,2% en peso. Se encontró que el anol se redujo el 0,3% en peso.

**[Ejemplo comparativo 5]**

20 Salvo que la mezcla de alto punto de ebullición se cambió a 2,33 g y el agua a 0 g, se realizó una reacción similar, como en el Ejemplo 13. La presión de reacción fue 11 MPa. Como resultado, el incremento de anona fue simplemente del 3,6% en peso y se encontró que el anol se redujo el 6,7% en peso. Los resultados de los Ejemplos 9 a 14 y Ejemplos comparativos 2 a 5 se muestran juntos en la Tabla 2.

Tabla 2

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Ejemplo 9	3,00	3,00	350	34	0,64	13,1	0,3	13,4
Ejemplo 10	4,16	0,13	350	15	0,05	7,4	0,2	7,6
Ejemplo comparativo 2	5,21	0,03	350	9	0,02	4,6	0,1	4,7
Ejemplo comparativo 3	4,72	0	350	4	-	4,4	0	4,4
Ejemplo 11	2,61	2,61	380	38	0,53	11,9	0,6	12,5
Ejemplo 12	1,04	1,04	380	28	0,12	8,5	0,2	8,7
Ejemplo comparativo 4	2,95	0	380	7,6	-	3,8	-2,7	1,1
Ejemplo 13	2,09	2,09	400	41	0,36	9,8	-0,2	9,6
Ejemplo 14	0,88	0,88	400	31	0,10	9,2	-0,3	8,9
Ejemplo comparativo 5	2,33	0	400	11	-	3,6	-6,7	-3,1
(1) Mezcla de alto punto de ebullición (g) (2) Agua (g) (3) Temperatura de reacción (°C) (4) Presión de reacción (MPa) (5) Densidad del agua (kg/l) (6) Incremento de anona (%) (7) Incremento de anol (%) (8) Incremento total (%)								



**Disponibilidad industrial**

5 El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la presente invención puede recuperar ciclohexanona y ciclohexanol eficientemente en un breve tiempo a partir de una mezcla de alto punto de ebullición producida como producto secundario en un procedimiento para producir ciclohexanona mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano por un gas oxigenado, sin la adición de un auxiliar de reacción tal como un álcali y un catalizador, incluso con el uso de un aparato de reacción pequeño y simple y así es extremadamente útil industrialmente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol que comprende:  
descomponer una mezcla de alto punto de ebullición en presencia de agua a una temperatura de 320 °C o superior bajo una presión de 12 MPa o superior, la mezcla de alto punto de ebullición producida como producto secundario en un proceso para producir ciclohexanona mediante una oxidación en fase líquida de ciclohexano por un gas oxigenado.
- 5 2. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 1, en el que la descomposición incluye descomposición a la temperatura crítica de agua o superior bajo la presión crítica de agua o superior.
- 10 3. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 2, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura de 600 °C o inferior bajo una presión de 50 MPa o inferior.
4. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 1, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura inferior a la temperatura crítica de agua.
- 15 5. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 4, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura de 330 °C o superior bajo una presión de 12 a 300 MPa.
6. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 1, en el que la descomposición incluye descomposición bajo una presión inferior a la presión crítica de agua a la temperatura crítica de agua o superior.
- 20 7. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 6, en el que la descomposición incluye descomposición a una temperatura de 600 °C o inferior.
8. El procedimiento de recuperación de ciclohexanona y ciclohexanol según la reivindicación 1, en el que la descomposición incluye el uso de un reactor de flujo continuo tipo tubo.