

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 413**

51 Int. Cl.:

C07C 35/08 (2006.01)

C07C 49/403 (2006.01)

C07C 29/132 (2006.01)

C07C 45/53 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2006 PCT/EP2006/001003**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2006 WO06079562**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2006 E 06706658 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 1841721**

54 Título: **Proceso para preparar ciclohexanona y ciclohexanol**

30 Prioridad:

25.01.2005 EP 05075184

25.01.2005 EP 05075185

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

02.10.2018

73 Titular/es:

CAP III B.V. (100.0%)

Mauritslaan 49

6129 EL Urmond, NL

72 Inventor/es:

WYATT, LARRY, WALKER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 684 413 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 preparar ciclohexanona y ciclohexanol

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho proceso

(a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una solución orgánica que comprende además ciclohexilhidroperóxido mezclando la solución orgánica con una primera solución de base acuosa para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica,

10 (b) separar una porción de la primera fase acuosa de la primera fase orgánica dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra porción de la primera fase acuosa, descargando la primera fase acuosa separada y suministrando la mezcla restante a la descomposición,

15 (c) descomponer el ciclohexilhidroperóxido presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante con una segunda solución de base acuosa para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,

(d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica.

20 Dicho proceso se describe por ejemplo en el documento EP-A-4105. En el proceso como se describe en el documento EP-A-4105 una mezcla obtenida por oxidación de ciclohexano y que comprende ciclohexilhidroperóxido, los ácidos y el dióxido de carbono se someten a neutralización para neutralizar los ácidos y el dióxido de carbono presente en dicha mezcla de oxidación añadiendo una solución de base acuosa, dando como resultado una mezcla que comprende una fase acuosa y una fase orgánica. La neutralización tiene lugar a una temperatura de entre 80-170 °C, preferentemente entre 130-160 °C. El pH de la fase acuosa es mayor de 7 a 25 °C, preferentemente 8 a 13. Después de la neutralización, la fase acuosa se separa y la solución orgánica resultante se somete a una descomposición para descomponer ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona y ciclohexanol. La descomposición tiene lugar a una temperatura de entre 80-170 °C. El documento EP-A-4105 describe que, después de completarse la reacción de descomposición, la capa acuosa resultante puede separarse y pueden aislarse la ciclohexanona y el ciclohexanol de la solución orgánica resultante por medio de destilación.

35 Se ha descubierto que en el proceso del documento EP-A-4105 la selectividad en ciclohexanona y ciclohexanol es baja. Se ha descubierto además que separar la fase acuosa de la mezcla, obtenida después de completarse la reacción de descomposición, es difícil de llevar a cabo. Se ha descubierto también sorprendentemente que el proceso como se describe en el documento EP-A-4105 puede dar como resultado formación de suciedad y/o subproductos en la columna o columnas de destilación en las que se destila la solución orgánica obtenida en la descomposición.

40 En consecuencia, es una meta de la invención mejorar la selectividad den la ciclohexanona y el ciclohexanol y al mismo tiempo mejorar la separación de la mezcla obtenida después de la descomposición.

45 Este objeto se logra efectuando la neutralización a una temperatura de 50 a 80 °C y a un pH de la primera fase acuosa de 8,5 a 13, efectuando la descomposición a una temperatura de 60 a 110 °C y efectuando la separación de la mezcla obtenida después de descomponer a una temperatura mayor de 80 °C. Se ha descubierto ahora que dicha neutralización también puede tener lugar a una temperatura de 50 a 80 °C sin influir negativamente en el proceso para la preparación de ciclohexanona y ciclohexanol y en particular sin influir negativamente en el proceso para neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una solución orgánica que comprende además ciclohexilhidroperóxido.

50 En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho proceso

(a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una solución orgánica que comprende además ciclohexilhidroperóxido mezclando la solución orgánica con una primera solución de base acuosa a una temperatura de 50 a 80 °C para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa con un pH de 8,5 a 13 y una primera fase orgánica,

55 (b) separar una porción de la primera fase acuosa de la primera fase orgánica dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra porción de la primera fase acuosa, descargando la primera fase acuosa separada y suministrando la mezcla restante a la descomposición,

60 (c) descomponer el ciclohexilhidroperóxido presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante con una segunda solución de base acuosa a una temperatura de 60 a 110 °C para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,

65 (d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a una temperatura mayor de 80 °C.

Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la invención es una selectividad mejorada a ciclohexanona y ciclohexanol obtenido en el proceso de la invención.

Preferentemente, dicha neutralización se lleva a cabo a una temperatura de 55 a 70 °C.

Preferentemente, el pH de la primera fase acuosa es mayor de 9, medido a 25 °C. Se ha descubierto que un pH de la primera fase acuosa mayor de 9 (medido a 25 °C), da como resultado una mejora significativa de la separación de la segunda fase acuosa a partir de la mezcla obtenida después de completarse la reacción de descomposición, dando como resultado un contenido de sodio disminuido en la segunda fase orgánica. Se ha descubierto que un contenido de sodio reducido en la segunda fase orgánica da como resultado menos formación de suciedad, por ejemplo debida a la precipitación de sal, y/o de subproductos, por ejemplo, debido a la condensación de aldol, en la columna o columnas de destilación en las que se destila la mezcla que comprende la segunda fase orgánica. No hay límite superior específico para el pH de la primera fase acuosa. Sin embargo, un pH aumentado de la primera fase acuosa da como resultado un consumo de base aumentado. Por lo tanto, el pH de la primera fase acuosa es preferentemente menor de 13, más preferentemente menor de 11 e incluso más preferentemente menor de 10,5. Lo más preferentemente, el pH de la primera fase acuosa es preferentemente menor de 13, más preferentemente menor de 11 e incluso más preferentemente menor de 10,5. Lo más preferentemente, el pH de la primera fase acuosa es de 9 a 10. El pH de la primera fase acuosa puede ajustarse por cualquier método adecuado. Un método preferido es mezclar la solución orgánica que comprende ciclohexilhidroperóxido y ácidos y/o dióxido de carbono con una cantidad tal de la primera solución de base acuosa que el pH de la primera fase acuosa tenga el valor deseado.

Dicha descomposición se efectúa preferentemente a una temperatura de entre 70 a 110 °C, más preferentemente a una temperatura de entre 80 y 110 °C.

Dicha descomposición se efectúa preferentemente a una temperatura de entre 70 a 110 °C, más preferentemente a una temperatura de entre 80 y 110 °C.

El separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se lleva preferentemente a cabo a una temperatura mayor de 85 °C y más preferentemente a una temperatura mayor de 90 °C. Separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a una temperatura aumentada da como resultado un aumento de la eficiencia de la separación. Preferentemente, separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se lleva a cabo a la temperatura de salida del último reactor de descomposición.

La segunda mezcla obtenida en dicha descomposición comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol. El proceso de la invención comprende además ciclohexanona y ciclohexanol. El proceso de la invención comprende además separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica. Preferentemente, dicha separación se lleva a cabo de tal manera que después de dicha separación el contenido de sodio en la segunda fase orgánica es menos que 100 ppm, más preferentemente menos que 50 ppm e incluso más preferentemente menos que 10 ppm (con respecto a la segunda fase orgánica). Se ha demostrado sorprendentemente que el pH de la primera fase acuosa tiene un efecto significativo en la separación de la segunda fase acuosa de la mezcla obtenida después de completarse la reacción de descomposición. Dicha separación puede efectuarse por cualquier operación conocida por un experto en la materia para separar la fase acuosa de la fase orgánica, por ejemplo decantación y/o hacer uso de separadores en placa o de separadores electrostáticos. En una realización preferida, dicha separación se efectúa usando uno o más asentadores de gravedad seguidos de un separador en placa.

En el proceso de la invención, los ácidos neutralizantes y/o el dióxido de carbono presente en una solución orgánica que comprende además ciclohexilhidroperóxido se efectúa mezclando la solución orgánica con una primera solución de base acuosa. Dicha mezcla puede efectuarse por cualquier método adecuado, por ejemplo usando una columna empacada, un mezclador de flujo o en línea, una bomba, un mezclador estático, un recipiente agitado o combinaciones de los mismos. La mezcla también puede implicar inyectar la primera solución de base acuosa en la solución orgánica.

La primera mezcla obtenida en dicha neutralización comprende una primera fase acuosa que comprende ácidos neutralizados y una primera fase orgánica que comprende ciclohexilhidroperóxido. También se describe en el presente documento es un proceso que comprende además separar la primera fase acuosa de la primera mezcla dando como resultado una mezcla restante que comprende una primera fase orgánica. Dicha separación puede efectuarse por cualquier método adecuado, por ejemplo por decantación haciendo uso de uno o más asentadores de gravedad.

Se describe en el presente documento un proceso que comprende además descargar al menos una porción de la primera fase acuosa (la purga). También se describe en el presente documento un proceso que comprende separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica, descargar una porción de la primera fase acuosa separada y suministrar otra porción de la primera fase acuosa separada, preferentemente la primera fase acuosa restante, a la descomposición. El proceso de la invención comprende separar una porción de la primera fase acuosa de la primera

fase orgánica dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra porción de la primera fase acuosa, descargando la primera fase acuosa separada y suministrando la mezcla restante a la descomposición.

- 5 En el proceso de la invención, la descomposición del ciclohexilhidroperóxido presente en dicha mezcla restante se efectúa mezclando dicha mezcla restante con la segunda solución de base acuosa para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol. Dicha mezcla puede efectuarse por cualquier método adecuado, por ejemplo usando una columna empaquetada, un mezclador de flujo o en línea, una bomba, un mezclador estático, un recipiente agitado o combinaciones de los mismos. La mezcla también puede implicar inyectar la segunda solución de base acuosa en la mezcla restante. En una realización preferida, la descomposición se efectúa en una zona de reacción con características de flujo pistón, por ejemplo en un mezclador en línea o varios reactores de tanque agitado continuos en serie.
- 10
- 15 Preferentemente, dicha descomposición se efectúa en presencia de un catalizador de sal metálica hidrosoluble que cataliza la descomposición de ciclohexilhidroperóxido en ciclohexanona y ciclohexanol, por ejemplo las sales de los metales de transición, tales como cobalto, cromo, níquel, hierro, manganeso y cobre. Se da preferencia a efectuar la descomposición con, como una sal de un metal de transición, una sal de cobalto y/o de cromo, por ejemplo un sulfato o nitrato. La concentración de la sal metálica hidrosoluble puede diferir dentro de amplios intervalos, por ejemplo una concentración de 0,1 a 100 ppm (calculado como metal y con respecto al peso de la fase acuosa). Preferentemente, se aplica una concentración de 1 a 10 ppm.
- 20

La primera y la segunda bases acuosas se refieren a soluciones acuosas que comprenden base o bases disueltas. Preferentemente, la base es un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalino. De esta manera, la primera y la segunda soluciones de base acuosas son preferentemente soluciones acuosas que comprenden un hidróxido de metal alcalinotérreo y/o una o más sales de un metal alcalinotérreo o las soluciones de base acuosa son soluciones que comprenden un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Más preferentemente, la primera y la segunda soluciones de base acuosa son soluciones que comprenden un hidróxido de metal alcalino y/o una o más sales de un metal alcalino. Las sales de metales alcalinos (alcalinotérreos) adecuadas son fosfatos de metales alcalinos (alcalinotérreos) y bicarbonatos de metales alcalinos (alcalinotérreos). Las sales metálicas de metales alcalinos (alcalinotérreos) preferidas son carbonatos de metales alcalinos (alcalinotérreos) y bicarbonatos de metales alcalinos (alcalinotérreos). Un metal alcalinotérreo preferido es magnesio. El metal alcalino es preferentemente potasio o sodio, más preferentemente sodio. En una realización preferida, la primera y la segunda soluciones de base acuosas comprenden además sales de ácidos carboxílicos. La presencia de sales de ácido carboxílico da como resultado una velocidad de reacción aumentada para descomponer ciclohexilhidroperóxido en los productos deseados ciclohexanona y ciclohexanol. Son adecuadas sales de ácidos mono y policarboxílicos en las que el resto de ácido carboxílico comprende preferentemente 1-24 átomos de C, más preferentemente el resto de ácido carboxílico comprende 1-12 átomos de C. Los ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido esteárico, ácido decanoico, ácido glutárico, ácido adípico y ácido heptan dicarboxílico. Se da preferencia especial al uso de mezclas de diferentes ácidos carboxílicos, ya que estos se obtienen de forma sencilla. Preferentemente, la concentración de sales de ácido carboxílico en la primera y la segunda soluciones de base acuosas es mayor del 5 % en peso, más preferentemente más altas que el 10 %. Preferentemente, la concentración de las sales de ácido carboxílico en la primera y la segunda soluciones de base acuosa es menor que el límite de solubilidad de las sales de ácido carboxílico en las soluciones de base acuosa en las condiciones de reacción aplicadas.

25

30

35

40

45

Preferentemente, la primera solución de base acuosa es una solución acuosa que comprende un carbonato de metal alcalino, un bicarbonato de metal alcalino y sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos. Más preferentemente, la primera solución de base acuosa es una solución acuosa que comprende carbonato sódico, bicarbonato sódico y sales sódicas de ácidos carboxílicos. Preferentemente, la cantidad de suma de sales ácidas, bicarbonato y carbonato de la primera fase acuosa es menor o igual al 40 % en peso y mayor o igual al 20 % en peso (con respecto a la primera fase acuosa).

50

Preferentemente, la segunda solución de base acuosa es una solución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino, preferentemente hidróxido sódico. Más preferentemente, la segunda solución de base acuosa es una solución acuosa que comprende un hidróxido de metal alcalino, un carbonato de metal alcalino y sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos. Preferentemente, la cantidad de suma de sales ácidas y carbonato de la segunda fase acuosa es menor o igual al 40 % en peso y mayor o igual al 20 % en peso (con respecto a la segunda fase acuosa).

55

60

Preferentemente, el pH de la segunda fase acuosa es mayor de 13, medido a 25 °C para obtener una descomposición eficiente de ciclohexilhidroperóxido. El pH de la segunda fase acuosa puede ajustarse por cualquier método adecuado. Un método preferido es ajustar el pH de la segunda fase acuosa suministrando una cantidad tal de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino a la descomposición que el pH de la segunda fase acuosa del último reactor de descomposición tenga el valor deseado.

65

La relación en volumen de la segunda fase acuosa a la segunda fase orgánica es preferentemente mayor de 0,01, más preferentemente mayor de 0,02, más preferentemente mayor de 0,05 e incluso más preferentemente mayor de 0,1. Aumentar la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica da como resultado una velocidad de reacción de descomposición aumentada. No hay límite superior específico para la relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica. Puede usarse una relación en volumen de la fase acuosa a la fase orgánica mayor de 1, pero no ofrece ventajas particulares. Por lo tanto, la relación en volumen de la segunda fase acuosa a la segunda fase orgánica es preferentemente menor de 1, más preferentemente menor de 0,6. En una realización preferida, la mezcla restante que comprende la segunda fase orgánica se mezcla con una cantidad tal de segunda solución de base acuosa que la relación en volumen de la segunda fase acuosa a la segunda fase orgánica tenga el valor deseado.

En una primera realización preferida, el proceso comprende además suministrar una porción de la segunda fase acuosa separada a la neutralización y suministrar una porción de la segunda fase acuosa separada a la descomposición. En ese caso, la primera y la segunda soluciones de base acuosa comprenden una porción de la segunda fase acuosa obtenida después de dicha separación. La primera y la segunda soluciones de base acuosa después ya contendrán sales de ácido carboxílico como se ha mencionado anteriormente. Los ácidos carboxílicos pueden formarse como sub-producto en la descomposición, después de lo que debido a la presencia de metal alcalino (alcalinotérreo), se forman sales con los ácidos carboxílicos.

En una segunda y más preferida realización, el proceso comprende además, después de dicha separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica, dividir dicha segunda fase acuosa separada en dos partes, suministrar una parte (parte A) de dicha segunda fase acuosa separada a la neutralización y suministrar la otra parte (parte B) de dicha segunda fase acuosa separada a la descomposición. Preferentemente, la primera solución de base acuosa es la parte A de dicha segunda fase acuosa separada; y una parte de la segunda solución de base acuosa es la parte B de dicha segunda fase acuosa separada y siendo la otra parte de la segunda solución de base acuosa una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino. Preferentemente, la cantidad de solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino suministrado a la descomposición es tal que el pH de la segunda fase acuosa del último reactor de descomposición tiene el valor deseado. Preferentemente, el pH de la segunda fase acuosa es mayor de 13, medido a 25 °C. Preferentemente, la cantidad de la segunda fase acuosa separada suministrada a la neutralización es de tal manera que el pH de la primera fase acuosa es mayor de 8,5 y menor de 13, más preferentemente mayor de 9 y menor de 11 e incluso más preferentemente de 9 a 10, medido a 25 °C. Preferentemente, la cantidad de la segunda fase acuosa suministrada a la descomposición es de tal manera que la relación en volumen de la segunda fase acuosa a la segunda fase orgánica tiene el valor deseado. La relación en volumen de la segunda fase acuosa a la segunda fase orgánica es preferentemente mayor de 0,01 y preferentemente menor de 1. También se describe en el presente documento un proceso que comprende además descargar al menos una porción de la primera fase acuosa (la purga). También se describe en el presente documento un proceso que comprende separar la primera fase acuosa de la primera fase orgánica, descargar una porción de la primera fase acuosa separada y suministrar otra porción de la primera fase acuosa separada, preferentemente la primera fase acuosa restante, a la descomposición. El proceso de la invención comprende separar una porción de la primera fase acuosa de la primera fase orgánica dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra porción de la primera fase acuosa, descargar la primera fase acuosa separada y suministrar la mezcla restante a la descomposición. Preferentemente una cantidad tal de la primera fase acuosa se separa de la primera mezcla y se descarga evitando la acumulación de agua en el proceso.

Los ácidos y/o el dióxido de carbono a neutralizarse y el ciclohexilhidroperóxido a descomponerse de acuerdo con la invención pueden estar presentes en cualquier solución orgánica que comprende ácidos y ciclohexilhidroperóxido. Por ejemplo, la solución orgánica que comprende entre el 0,1 y el 20 % de ciclohexilhidroperóxido y entre el 0,1 y el 3 % en peso de ácidos (con respecto a la solución orgánica).

El ciclohexilhidroperóxido y los ácidos que están presentes en la solución orgánica administrada a dicha neutralización pueden obtenerse con diversos procesos conocidos.

Preparar el ciclohexilhidroperóxido y los ácidos, por ejemplo, implica oxidar ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en presencia o ausencia de sustancias que promueven la descomposición del ciclohexilhidroperóxido formado dando como resultado una mezcla de oxidación que comprende ciclohexano, ciclohexanona, ciclohexanol, ciclohexilhidroperóxido, ácidos, dióxido de carbono, ésteres, compuestos de bajo punto de ebullición y compuestos de alto punto de ebullición. Por compuestos de bajo punto de ebullición se entienden compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición menor que el de la ciclohexanona y mayor que el ciclohexano. Los ejemplos son butanol, pentanal, hexanal, pentanol y epoxiciclohexano. Por compuestos de alto punto de ebullición se entienden compuestos orgánicos que tienen un punto de ebullición más alto que el ciclohexanol. Los ejemplos son 2-ciclohexiliden ciclohexanona, 2-hexiliden ciclohexanona y 2-(ciclohexen-1-il)ciclohexanona. La oxidación tiene lugar habitualmente en la fase líquida. Como gas que contiene oxígeno puede hacerse uso por ejemplo de oxígeno puro, aire, rico o pobre en oxígeno, u oxígeno mezclado con nitrógeno u otro gas inerte. Las temperaturas de oxidación adecuadas están entre 120 y 200 °C. Preferentemente, se usa una temperatura de oxidación entre 140 y 190 °C. La reacción de oxidación se lleva a cabo habitualmente durante 5 minutos a 24 horas. La presión está habitualmente

entre 0,3 y 5 MPa, preferentemente entre 0,4 y 2,5 MPa.

Preferentemente, el ciclohexilhidroperóxido a descomponerse de acuerdo con la invención se obtiene por oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno en ausencia de sustancias que promuevan la descomposición del ciclohexilhidroperóxido formado, tales como compuestos de metales de transición, en lo sucesivo en el presente documento denominado oxidación de ciclohexano sin catalizar. La oxidación de ciclohexano sin catalizar se prefiere a la oxidación de ciclohexano catalizada porque la oxidación de ciclohexano sin catalizar da como resultado rendimientos más altos de ciclohexilhidroperóxido. Como regla, la mezcla obtenida en dicha oxidación de ciclohexano sin catalizar comprende un porcentaje en peso de ciclohexilhidroperóxido que es al menos comparable con los porcentajes en peso de ciclohexanona y ciclohexanol. A menudo, la cantidad de ciclohexilhidroperóxido en la mezcla obtenida en dicha oxidación de ciclohexano sin catalizar es al menos dos veces tan grande como la cantidad de ciclohexanona y ciclohexanol. Por el contrario a la oxidación de ciclohexanona sin catalizar, la oxidación catalizada - donde se aplican habitualmente compuestos de cobalto y/o de cromo - el ciclohexanol y la ciclohexanona son los productos principales formados, además de una cantidad relativamente pequeña de ciclohexilhidroperóxido, descomponiéndose una gran porción de ciclohexilhidroperóxido a ciclohexanol durante la oxidación. La oxidación catalizada produce una mezcla que contiene menos del 50 % de ciclohexilhidroperóxido con respecto al porcentaje en peso de ciclohexanol + ciclohexanona. Esto es a menudo incluso menos del 40 % de peróxido en comparación con el porcentaje en peso de ciclohexanol + ciclohexanona. Con respecto a esto, el proceso de acuerdo con la invención puede también aplicarse de forma ventajosa para descomponer ciclohexilhidroperóxido obtenido por oxidación catalizada.

Opcionalmente, antes de someter a dicha neutralización los ácidos y/o el dióxido de carbono, presentes en una mezcla de reacción obtenida por oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno, la mezcla obtenida por oxidación de ciclohexano con un gas que contiene oxígeno puede concentrarse separando, preferentemente flasheando o destilando, todo o preferentemente parte del ciclohexano.

Preferentemente, el proceso comprende además, antes de dicha neutralización, desgasificar los gases arrastrados y/o disueltos presentes en la solución orgánica.

En el caso en que la solución orgánica que comprende ciclohexilhidroperóxido y ácidos y/o dióxido de carbono se origine de oxidación de ciclohexano, la solución orgánica habitualmente comprende también otros compuestos, por ejemplo (1) ciclohexano y/o (2) ciclohexanona y/o (3) ciclohexanol. La concentración de ciclohexilhidroperóxido, la concentración de dióxido de carbono y la concentración de ácidos en la solución orgánica no son críticas. El ciclohexilhidroperóxido y los ácidos pueden estar presentes por ejemplo en una solución orgánica que comprende entre el 0,1 y el 20 % en peso de ciclohexilhidroperóxido y entre el 0,1 y el 3 % en peso (con respecto a la solución orgánica). La suma de la concentración de ciclohexanona y ciclohexanol en la solución orgánica no es crítica y es por ejemplo entre el 0 y el 20 % en peso (con respecto a la solución orgánica total).

El proceso de la invención preferentemente comprende además destilar la segunda fase orgánica, si se desea así después de lavar con agua, para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

Breve descripción de la figura

La Figura 1 representa una realización preferida del proceso de acuerdo con la invención. En esta figura, los símbolos tienen el siguiente significado:

- (1) = solución orgánica
- (2) = primera solución de base acuosa
- (3) = primera fase acuosa
- (4) = mezcla restante que comprende la primera fase orgánica
- (5) = segunda solución de base acuosa
- (6) = segunda fase acuosa
- (7) = segunda fase orgánica
- (8) = parte A
- (9) = parte B
- (10) = solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino
- (11) = solución acuosa de un catalizador de sal de un metal de transición hidrosoluble
- la = reactor o reactores de neutralización
- lb = separador o separadores líquido/líquido
- lla = reactor o reactores de descomposición
- llb = separador o separadores líquido/líquido

Descripción de una realización

Con referencia a la Figura 1, la representa un reactor de neutralización. La línea 1 representa una solución orgánica que comprende ácidos, dióxido de carbono y ciclohexilhidroperóxido. La línea 2 representa una primera solución de

base acuosa, que es una parte (parte A) de la segunda fase acuosa (línea 6) obtenida en el separador (el último separador en el caso de la separación de la mezcla obtenida en la descomposición implica más de un separador). La solución orgánica se pre-mezcla con la primera solución de base acuosa antes de suministrarse al reactor Ia de neutralización. Después de neutralizar la primera mezcla que comprende una primera fase acuosa y una primera fase orgánica se suministra al separador Ib líquido/líquido, donde se separan una primera fase acuosa y una primera fase orgánica. Una porción de la primera fase acuosa separada se descarga a través de la línea 3. La mezcla restante (línea 4) que comprende la fase orgánica y la otra porción de la primera fase acuosa se pre-mezcla con la segunda solución de base acuosa (línea 5) antes de suministrarse al reactor Ila de descomposición (el primer reactor de descomposición en el caso de descomponer se efectúa en una serie de reactores de descomposición). La segunda solución de base acuosa se obtiene mezclando una parte (parte B) (línea 9) de la segunda fase acuosa (línea 6) obtenida en el separador (el último separador en el caso de separar la mezcla obtenida en la descomposición implica más de un separador) con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino (línea 10), preferentemente hidróxido sódico. Una solución acuosa de un catalizador de sal de metal de transición hidrosoluble se suministra a un reactor de descomposición Ila a través de la línea 11. En el caso de que la descomposición se efectúe en una serie de reactores de descomposición, las corrientes anteriormente mencionadas se suministran al primer reactor de descomposición. Después de la descomposición, la segunda mezcla que comprende la segunda fase acuosa y la segunda fase orgánica se suministra al separador IIb líquido/líquido (el primer separador en el caso en que la separación de la mezcla obtenida en la descomposición implique más de un separador), donde la segunda fase acuosa (línea 6) se separa de la segunda fase orgánica (línea 7). La segunda fase orgánica (línea 7) se destila, opcionalmente después de lavar con agua, para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

La invención se elucidará mediante los siguientes ejemplos sin limitarse a los mismos.

Ejemplo 1

Una mezcla de oxidación (línea 1 en la figura 1), obtenida a partir de una oxidación de ciclohexano sin catalizar, consistió en ciclohexanona, 3,2 % en peso de ciclohexilhidroperóxido, 0,5 % en peso de ciclohexanol, 0,3 % en peso de ciclohexanona y sub-productos. Entre otros sub-productos, esta mezcla también contenía un 0,02 % en peso de CO₂ y un 0,4 % en peso de ácidos orgánicos mixtos (mono y di-ácidos que varían de C1 a C6). La mezcla de oxidación se enfrió a 60 °C. Antes de suministrarse a un reactor de neutralización bien agitado (Ia en la Figura 1), la mezcla de oxidación enfriada se pre-mezcló con una solución de base acuosa (línea 2 en la figura 1) obtenida del separador en placa después de los reactores de descomposición de ciclohexilhidroperóxido. La solución de base acuosa (línea 2) contenía un 4,1 % en peso de Na₂CO₃, un 1,4 % de NaOH y un 14,6 % de carboxilatos sódicos de monoácidos mixtos y di-ácidos que varían de C1 a C6. Las soluciones tanto acuosas como orgánicas se mezclaron exhaustivamente en el reactor de neutralización (Ia) para obtener una emulsión orgánica-acuosa fina. El contenido de la fase acuosa en esta emulsión fue un 3,8 % en volumen. A la salida de este reactor, se neutralizaron CO₂ y ácidos orgánicos cuantitativamente. La temperatura a la salida del reactor de neutralización fue 65 °C. Después de este reactor, la emulsión se suministró a un asentador por gravedad (Ib en la Figura 1) en el que la fase acuosa se separa de la emulsión. La fase acuosa resultante contuvo un 0,3 % de Na₂CO₃, un 3,6 % en peso de NaHCO₃ y un 21,5 % en peso de Na-carboxilatos de monoácidos y di-ácidos mixtos que varían de ácidos C1 a C6 (No NaOH). La cantidad de corriente 2 se eligió de tal manera que el pH de la fase acuosa que deja el asentador por gravedad fuera 9,1. La cantidad de la fase acuosa purgada (línea 3 en la figura 1) fue el 65 % de la fase acuosa que deja el asentador por gravedad. De esta manera, el 35 % de la fase acuosa que deja el asentador por gravedad se unió con la fase orgánica separada (línea 4 en la figura 1). La mezcla resultante (línea 4) se pre-mezcló con una solución de base acuosa (línea 5) antes de suministrarse al primer reactor Ila de descomposición bien agitado. La solución de base acuosa (línea 5) se obtuvo mezclando una parte (línea 9) de la solución de base acuosa (línea 6 en la figura 1) obtenida del separador de placa después de los reactores de descomposición de ciclohexilhidroperóxido con una solución de NaOH acuosa (línea 10). Una solución de NaOH acuosa adicional (línea 10) se suministró a la corriente 9 para rellenar la base consumida en el proceso de neutralización y descomposición. La cantidad de NaOH suministrada fue de tal manera que la concentración de NaOH en la fase acuosa en la salida del último reactor de descomposición fue 0,4 mol/litro. También se añadió una pequeña cantidad de solución acuosa que contiene sulfato de cobalto (línea 11 en la figura 1) al primer reactor de descomposición como catalizador para la descomposición de ciclohexilhidroperóxido a ciclohexanol y ciclohexanona. La concentración de cobalto en la fase acuosa presente en los reactores de descomposición fue aproximadamente 5 ppm. Después del último reactor de descomposición se completó la conversión de ciclohexilhidroperóxido. Debido a la elevación de temperatura adiabática, la temperatura en la salida del último reactor de descomposición fue 95 °C. La emulsión obtenida a la salida de este reactor se dejó asentar (IIb en la 1) en 2 ajustadores por gravedad consecutivos seguidos de un separador en placa. Después de la separación L/L el contenido de sodio de la fase orgánica resultante (línea 7 en la figura 1) fue menos que 5 ppm, demostrando una retirada eficaz de la fase acuosa. La fase orgánica separada comprendió principalmente ciclohexano y además un 1,7 % en peso de ciclohexanona y un 1,7 % en peso de ciclohexanol. Esto correspondió a una selectividad de la reacción de descomposición de ciclohexilhidroperóxido del 91,5 %. La fase acuosa de los separadores L/L después de los reactores de descomposición se recicló en grande al primer reactor de descomposición (línea 9 en la figura 1). El tamaño de esta corriente se controló de tal manera que los reactores de descomposición contenían aproximadamente un 15 % en volumen de fase acuosa. Una parte minoritaria de la fase acuosa de los separadores L/L después de los reactores de descomposición se suministró al suministro del reactor de neutralización (línea 8 de la figura 1).

En este experimento el consumo total de NaOH fue 96 kg por tonelada de ciclohexanona+ciclohexanol producida.

Experimento comparativo A

5 El Ejemplo 1 se repitió, con la diferencia de que el tamaño de la corriente 2 se ajustó de tal manera que el pH de la fase acuosa a la salida del reactor la de neutralización fue 8,3. También en este experimento la corriente 9 se controló de tal manera que la emulsión obtenida en los reactores de descomposición contuvo aproximadamente un 15 % en volumen de fase acuosa y las corrientes 10 y 11 se controlaron de una manera tal que en la fase acuosa a la salida del último reactor de descomposición el contenido de NaOH y cobalto fue 0,4 mol/litro y 5 ppm respectivamente. La conversión de ciclohexilhidroperóxido se completó y la selectividad de la reacción de descomposición fue el 91,5 %. En este experimento pareció que la separación de las fases acuosa y orgánica se volvió ligeramente peor en comparación con el Ejemplo 1 y se volvió más difícil mantener el proceso en las condiciones de proceso deseadas. Esto también provocó que el contenido de sodio en la corriente 8 de producto orgánico fluctuara entre aproximadamente 5 y 20 ppm. En este experimento el consumo total de NaOH fue 95 kg por tonelada de ciclohexanona+ciclohexanol producida.

Experimento comparativo B

20 El Ejemplo 1 se repitió con la diferencia de que el tamaño de la corriente 2 se ajustó de tal manera que el pH de la fase acuosa a la salida del reactor la de neutralización fue pH = 7,5. También en este caso se aspiraba al 15 % en volumen de fase acuosa (con 5 ppm de Cobalto y 0,4 mol NaOH/litro) a la salida total del último reactor de descomposición. Sin embargo el proceso se volvió altamente inestable debido a la formación de emulsiones más estables que fueron más difíciles de separar. Aunque la conversión de ciclohexilhidroperóxido aún estaba completa, se observaron fluctuaciones fuertes en el contenido de sodio de la Corriente 7. El contenido de sodio promedio fue > 25 100 ppm y este modo de funcionamiento tuvo que abandonarse debido a efectos desfavorables en los funcionamientos aguas abajo (suciedad y pérdida de rendimiento en los recalentadores).

Experimento comparativo C

30 El Ejemplo 1 se repitió con la diferencia de que la mezcla de oxidación (Corriente 1) se enfrió a 95 °C. El tamaño de la corriente 2 se ajustó de tal manera que el pH de la fase acuosa a la salida del reactor de neutralización fue 9,1. También en este experimento la corriente 9 se controló de tal manera que la emulsión obtenida en los reactores de descomposición contuviera aproximadamente un 15 % en volumen de fase acuosa y las corrientes 10 y 11 se controlaron de una manera tal que en la fase acuosa a la salida del último reactor de descomposición el contenido de NaOH y cobalto fue 0,4 mol/litro y 5 ppm respectivamente. La conversión de ciclohexilhidroperóxido se completó y la selectividad de la reacción de descomposición fue el 87,6 %. Se obtuvo una separación de fases buena similar al Experimento 1. El contenido de sodio en la corriente 8 fue menos de 5 ppm. En este experimento el consumo total de NaOH fue 112 kg por tonelada de ciclohexanona+ciclohexanol producida.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar ciclohexanona y ciclohexanol, comprendiendo dicho proceso

- 5 (a) neutralizar ácidos y/o dióxido de carbono presentes en una solución orgánica que comprende además ciclohexilhidroperóxido mezclando la solución orgánica con una primera solución de base acuosa a una temperatura de 50 a 80 °C para formar una primera mezcla que comprende una primera fase acuosa con un pH ajustado de 8,5 a 13 y una primera fase orgánica,
- 10 (b) separar una porción de la primera fase acuosa de la primera fase orgánica dando como resultado una primera fase acuosa separada y una mezcla restante que comprende la primera fase orgánica y la otra porción de la primera fase acuosa, descargando la primera fase acuosa separada y suministrando la mezcla restante para la descomposición,
- 15 (c) descomponer el ciclohexilhidroperóxido presente en dicha mezcla restante mezclando dicha mezcla restante con una segunda solución de base acuosa a una temperatura de 60 a 110 °C para formar una segunda mezcla que comprende una segunda fase acuosa y una segunda fase orgánica que comprende ciclohexanona y ciclohexanol,
- (d) separar la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica a una temperatura mayor de 80 °C.

20 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicha neutralización se lleva a cabo a una temperatura de 55 a 70 °C.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** dicha separación de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica se lleva a cabo a una temperatura mayor de 90 °C.

25 4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** el pH ajustado de la primera fase acuosa es mayor de 9 y menor de 13, medido a 25 °C.

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado por que** el pH ajustado de la primera fase acuosa es de 9 a 10, medido a 25 °C.

30 6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado por que** el pH ajustado de la segunda fase acuosa se ajusta a un pH mayor de 13, medido a 25 °C.

35 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado por que** el proceso comprende además, después de dicha separación (d) de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica, suministrar una porción de dicha segunda fase acuosa separada para dicha neutralización (a) y suministrar una porción de dicha segunda fase acuosa separada para dicha descomposición (c).

40 8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado por que** el proceso comprende además, después de dicha separación (d) de la segunda fase acuosa de la segunda fase orgánica, dividir dicha segunda fase acuosa separada en dos partes, suministrar una parte (parte A) de dicha segunda fase acuosa separada para la neutralización (a) y suministrar la otra parte (parte B) de dicha segunda fase acuosa separada para la descomposición (c).

45 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** la primera solución de base acuosa es la parte A de dicha segunda fase acuosa separada, una parte de la segunda solución de base acuosa es la parte B de dicha segunda fase acuosa separada y siendo otra parte de la segunda solución de base acuosa una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino.

50 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-9, **caracterizado por que** la cantidad de la segunda fase acuosa separada suministrada para la neutralización es de tal manera que el pH de la primera fase acuosa se ajusta a un pH mayor de 8,5, medido a 25 °C.

55 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7-10, **caracterizado por que** la cantidad de la segunda fase acuosa separada suministrada para la neutralización es de tal manera que el pH de la primera fase acuosa es de 9 a 10, medido a 25 °C.

60 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, **caracterizado por que** el proceso comprende además destilar la mezcla restante que comprende la segunda fase orgánica para obtener ciclohexanona y ciclohexanol.

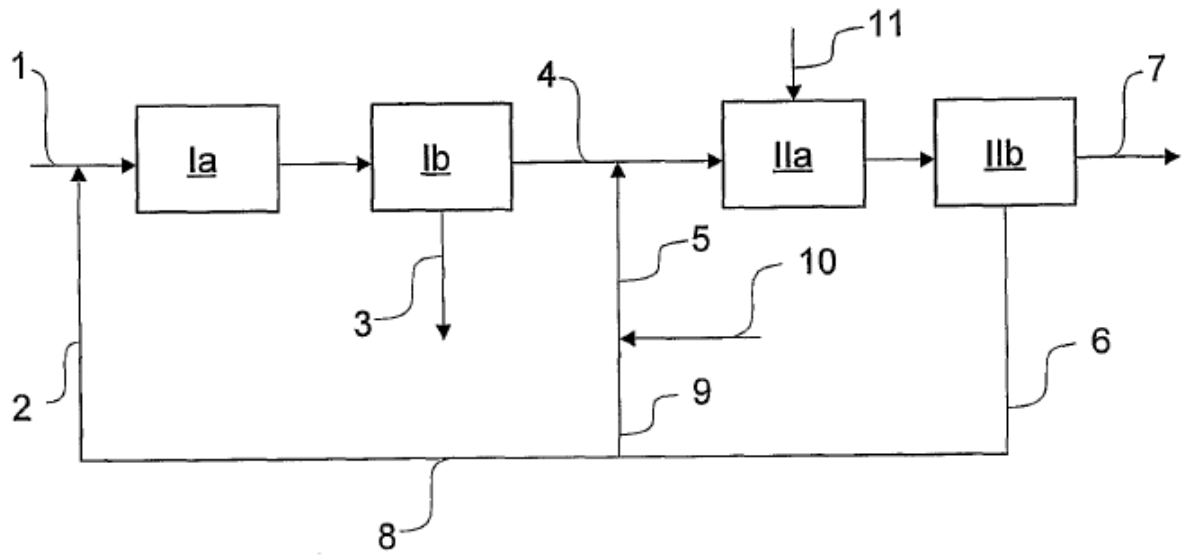


Fig. 1