



PATENTE DE INVENCION
=====

Your Case 319 (Spain)
=====

253330

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de ácido adípico "

=====

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, Inc. entidad norteamericana
domiciliada en 2 Park Avenue, NUEVA YORK, Estados Unidos
de America.

=====

Esta solicitud se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido adípico. En una modalidad preferida, este invento, se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido adípico por oxidación de mezclas que comprenden ciclohexanona y ciclohexanol.

5. En otra modalidad, este invento se relaciona con un procedimiento para la fabricación de ácido adípico partiendo del ciclohexano, por oxidación de éste, separación de

- 2 - 253330



ciclohexano de la mezcla de reacción y nuevo tratamiento del mismo, y ulterior oxidación de los demás productos de oxidación.

- En general, este invento se relaciona con un
5. procedimiento para la fabricación de ácido adípico, que comprende el poner en contacto una mezcla que contenga ciclohexanol y ciclohexanona en la fase líquida, con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contenga manganeso y un elemento elegido del grupo
 10. constituido por cobre y hierro y mezclas de estos, en cuya mezcla la relación ponderal de la ciclohexanona al ciclohexanol es, por lo menos, alrededor de 1. Además, este invento se relaciona con un procedimiento para la fabricación de ácido adípico, que comprende el poner en
 15. contacto una mezcla que contenga ciclohexanol y ciclohexanona en fase líquida, con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contenga manganeso y un elemento elegido del grupo constituido por cobre y hierro y mezclas de éstos, y el mantener la relación ponderal de ciclohexanona a ciclohexanol de dicha mezcla, por lo menos
 20. alrededor de la unidad.

- En otra modalidad, este invento se refiere a un procedimiento para la fabricación de ácido adípico partiendo de la ciclohexanona, que comprende el poner en
25. contacto ésta con oxígeno molecular en una primera zona de oxidación, para formar una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados; el separar la ciclohexanona sin reaccionar y el introducirla de nuevo en la primera zona de oxidación; el poner en contacto dicha mezcla

- 3 - 253330



11 NOV

5. con oxígeno molecular, en una segunda zona de oxidación, en presencia de un catalizador que contenga manganeso y cobre y/o hierro y el separar ácido adípico de aquella introduciendo de nuevo en la segunda zona de oxidación el residuo, para su ulterior tratamiento.
- En otra nueva modalidad, esta solicitud se relaciona con un procedimiento para la fabricación de ácido adípico que comprende el poner en contacto la ciclohexanona con oxígeno molecular, en una primera zona de oxidación, a una temperatura de unos 150° C. y a una presión absoluta de 10,5 kg./cm² para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados; el separar la ciclohexanona sin reaccionar e introducirla de nuevo en la primera zona de oxidación; el poner en contacto la mezcla citada con oxígeno molecular, en una segunda zona de oxidación, a una temperatura del orden de 85 a 95° C. aproximadamente a una presión comprendida entre la atmosférica y 70 kg/cm² absoluta, en presencia de un catalizador que contenga manganeso y cobre y/o hierro; el separar ácido adípico de la misma y el tratar nuevamente el residuo en la segunda zona de oxidación citada.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Constituye una característica especial de este invento el que el ciclohexanol puede convertirse en ácido adípico por oxidación, en presencia de catalizadores, con oxígeno molecular. Es sabido que la ciclohexanona puede oxidarse catalíticamente por oxígeno molecular, pasando a ácido adípico; se han descrito procedimientos para la producción de ácido adípico, que comprenden la



- separación de la ciclohexanona con oxígeno molecular. El ejemplo 1 aclara que utilizando los procedimientos previamente conocidos en la técnica, no se obtiene ácido adípico oxidando el ciclohexanol en condiciones completamente favorables para convertir en él la ciclohexanona (ejemplo 2).
5. Es una característica de este invento, ^{que} el ciclohexanol puede convertirse en ácido adípico fácilmente y con buen rendimiento, en las mismas condiciones que sirven para la conversión de la ciclohexanona en ácido adípico, a condición de que la oxidación del ciclohexanol se realice en una solución en la que se oxide simultáneamente la ciclohexanona para pasar a ácido adípico, la condición además de que la relación molar de la ciclohexanona al ciclohexanol dispuesto para la oxidación sea por lo menos de 1. Esto se aclara por los datos del ejemplo 3 y por el dibujo que representa dichos datos y muestra gráficamente el rendimiento ponderal de ácido adípico con respecto a la relación ponderal de la ciclohexanona al ciclohexanol preparado para la oxidación. El dibujo representa que cuando la relación ponderal de la ciclohexanona al ciclohexanol es por lo menos la unidad (como mínimo 50% de ciclohexanona) se alcanza la cresta de la curva y se obtiene un elevado rendimiento de ácido adípico, sobre la base del ciclohexanol y de la ciclohexanona. Las condiciones de reacción precisas para obtener los datos del ejemplo 3, son precisamente los mismos que se emplean en los ejemplos 1 y 2.

Constituye otra característica de este



invento el poderse obtener ácido adípico de la ciclohexanona y del ciclohexanol, sin necesidad de que estos dos compuestos se separen uno de otro, cuando se producen juntos.

5. En la oxidación de mezclas que contengan ciclohexanona y ciclohexanol, de acuerdo con este invento, es conveniente ajustar la relación ponderal de ciclohexanona a ciclohexanol a 1 aproximadamente por lo menos, antes de poner en contacto dicha mezcla con oxígeno molecular. Aunque es posible realizar la oxidación del ciclohexanol en presencia de la ciclohexanona en proporciones tales que la relación ponderal de ciclohexanona a ciclohexanol sea superior a la unidad, no es necesario hacerlo. Esto puede verse en el dibujo que muestra que
10. la cresta se alcanza a una relación ponderal de 1 aproximadamente. Así, si la ciclohexanona figura en suministro relativamente corto, comparado con el ciclohexanol, los rendimientos máximos basados en el ciclohexanol y la ciclohexanona, se obtienen partiendo de la relación
15. ponderal de ciclohexanona a ciclohexanol igual aproximadamente a la unidad.
- 20.

Es también una característica de este invento el que el producto oleaginoso de oxidación de la ciclohexanona, obtenido como en el ejemplo 5, es un iniciador superior para la oxidación del ciclohexano, comparado con los materiales anteriormente usados como iniciadores, tales como la ciclohexanona.

Este invento se aclara, pero no se limita por las modalidades indicadas en los ejemplos siguientes, en



- 6 - 253330

los que las "partes" y con "porcentajes" son ponderales a menos que se indique lo contrario.

5. EJEMPLO 1 - Se mezclaron 25 partes de ciclohexanol con 25 partes de ácido acético al que se añadieron 0,28 partes de acetato de manganeso y 0,4 parte de acetato de cobre. La mezcla se conservó de 85 a 90° C., durante unas 6 horas y en este periodo se hizo borbotar oxígeno a través de la mezcla, a razón de unos 40 l/hora. La mezcla se enfrió con objeto de facilitar la precipitación de cualquier ácido adípico formado durante la oxidación. No se obtuvo ácido adípico. La destilación del residuo de reacción proporcionó una recuperación casi cuantitativa del ciclohexanol primitivo no reaccionado.
10. EJEMPLO 2 - Se repite el Ejemplo 1, sustituyendo el ciclohexanol en aquel empleado por 50 partes de ciclohexanona. Se obtienen 48,5 partes de ácido adípico.
15. EJEMPLO 3 - Se repite el Ejemplo 1 sustituyendo el ciclohexanol en él empleado por varias mezclas que contienen las relaciones ponderales indicadas de ciclohexanona y ciclohexanol, como figura en la tabla 1 siguiente. Se obtienen las cantidades indicadas de ácido adípico.
- 20.



T A B L A I

	<u>Relación ponderal de ciclohexanona a ciclohexanol.</u>	<u>Porcentaje ponderal de rendimiento de ácido adípico sobre la base de ciclohexanona y ciclohexanol.</u>
5.	0/100	0
	12/88	19,5
	26/74	44,1
	48/52	89,2
	75/25	93,0
10.	100/0	93,2

EJEMPLO 4 - Se repite el ejemplo 3 sustituyendo el acetato de cobre utilizado por un peso igual de hierro. Prácticamente se obtienen los mismos resultados.

15. EJEMPLO 5 - Se añade ciclohexano a una primera zona de oxidación mantenida a 150° C. y a una presión tal que el ciclohexano se conserve en fase líquida. Se hace borbotar aire a través del ciclohexano durante aproximadamente una hora, a razón de 0,7 a 1,0 scfm. Aproximadamente el 15% de ciclohexano se convierte en aceite que contiene 34,2% de ciclohexanona, 27% de ciclohexanol y el resto, compuestos oxigenados. Todo el ciclohexano que no ha reaccionado, se elimina de la mezcla de reacción, por destilación y vuelve a introducirse en la
20. primera zona de oxidación, para ulterior conversión.
25. Se mezclan 25 partes del aceite así obtenido, con 75 partes de ácido acético 0,15 partes de acetato de manganeso y 0,2 parte de acetato de cobre, y la mezcla se introduce



en una segunda zona de reacción, mantenida de 85 a 90° C. Se hace pasar oxígeno a través de la zona, a razón de 1 a 2 scfm durante un periodo de unas 6 horas. La mezcla de reacción se enfría a continuación y se separa ácido

5. adípico, y se obtienen 14,1 partes de este cuerpo.

- En la oxidación antes descrita del ciclohexano, la mezcla ha de mantenerse por lo menos alrededor de 150° C. Pueden utilizarse temperaturas superiores, pero desde luego estas requieren presiones más elevadas, con objeto de que el ciclohexano se mantenga en la fase líquida. La conversión del ciclohexano puede ser del orden de 3 a 20% aproximadamente, convenientemente, la conversión es del orden de 10 a 20% y se prefiere utilizar una conversión de alrededor del 15%. Si la conversión de ciclohexano es inferior al 3-5% ,aproximadamente, se tropieza con dificultades en la etapa de separación del ciclohexano del aceite. Las conversiones superiores a 20% no son deseables porque, en general, al aumentar la conversión en esta primera etapa de oxidación del ciclohexano, el rendimiento relativo de ciclohexano y ciclohexanol , sobre la base del ciclohexano convertido, desciende, y el rendimiento relativo de productos secundarios indeseables, aumenta. Además, con el aumento en la conversión, asciende la cantidad de ácidos sólidos formados. Estos, dado que tienen una solubilidad solamente limitada en la mezcla de reacción, dan lugar a problemas de manejo.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

En la oxidación del aceite descrita en el ejemplo 5, la temperatura de la zona de oxidación puede mantenerse entre aproximadamente 60 a 105° C.,siendo

11 NOV



253330

- 9 -

- convenientemente del orden de 80 a 100° C.y, con preferencia, de 85° C. La presión mantenida ha de ser suficiente para que la presión parcial del oxígeno sea por lo menos de media atmosfera. Pueden utilizarse presiones más elevadas y en algunos casos pueden ser tales que la presión
5. parcial del oxígeno en la mezcla que se dirige al reactor de oxidación, sea tan elevada como 14 kgs./cm² aproximadamente. El ritmo a que el gas que contiene oxígeno o el aire se introduce para la oxidación del ciclohexano o
10. del aceite obtenido, está regida, en parte por lo menos por la forma geométrica de la zona de reacción especial utilizada; desde luego, no ha de ser tan grande que dé lugar a la inundación o al arrastre indeseado del material que se oxida.
15. Los peritos en la materia comprenderán, desde luego que pueden usarse cantidades variables del aceite obtenido por oxidación de ciclohexano (por ejemplo tal como se lleva a cabo en el ejemplo 5) como iniciador de la oxidación del ciclohexano. En general, no es necesario emplear mas de 0,5 a 1 parte de aceite por 100 partes
20. de ciclohexano sometidas a oxidación, debiendo tenerse presente que pueden usarse cantidades superiores.
- Aunque en los ejemplos anteriores se ha empleado el ácido acético como medio de reacción, se
25. comprenderá que se obtienen resultados igualmente buenos utilizando cualquiera de los ácidos carboxílicos saturados, que contengan de 2 a 6 átomos de carbono por molécula, como disolventes de reacción. Además, pueden utilizarse otra variedad de medios de reacción, entre los cuales pueden



- citarse el clorobenceno, el alcohol t-butílico, etc.
- En general, puede usarse casi cualquier substancia que actúe con el disolvente para los reactivos y que no es en esencia oxidada, o que por lo menos no se oxida fácilmente. Desde luego, como se comprenderá sin dificultad, un cambio de disolvente puede precisar una variación en el anion de la sal usada para introducir el manganeso, cobre y hierro como catalizadores de oxidación. Así, mientras que con el ácido acético estos iones metálicos pueden usarse provechosamente en forma de acetatos, en el clorobenceno, por ejemplo, la insolubilidad de los acetatos impone que los catalizadores de ión metálico se empleen al estado de naftenatos, estos cambios son evidentes para los peritos en la materia en el campo de las oxidaciones catalizadas con ion metálico utilizando oxígeno molecular.
- 5.
 - 10.
 - 15.

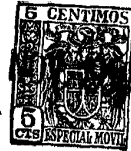
Teniendo presente la descripción anterior, resultarán evidentes para los peritos en la materia variaciones y modificaciones posibles de introducir, y se trata de que este invento abarque todas las citadas variaciones y modificaciones, excepto en cuanto no estén comprendidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

- 20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También

- 25.



- 11 - 253330

se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 23 de Diciembre de 1958, Ser. N.º 732.461, acogiendo, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia

5. del referido invento, por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de ácido adípico"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.º.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, caracterizado por comprender el poner en contacto una mezcla que contiene ciclohexanol y ciclohexanona, en la fase líquida, con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que contiene manganeso y un elemento que se elige del grupo formado por cobre y hierro y mezclas de los mismos, en cuya mezcla la reacción ponderal de ciclohexanona a ciclohexanol es, por lo menos alrededor de 1.

20. 2.º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1.ª, caracterizado porque el catalizador contiene manganeso y cobre.

3.º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1.ª, caracterizado porque el catalizador contiene manganeso y hierro.

25. 4.º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1.ª, caracterizado porque el catalizador contiene manganeso, cobre y hierro.

5.º.- Procedimiento, de obtención de ácido adípico, caracterizado por partirse de ciclohexano y por



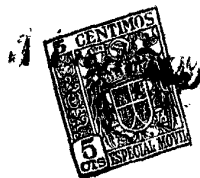
- comprender la combinación de etapas de poner en contacto el ciclohexano con oxígeno molecular en una primera zona de oxidación, para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados; de separar el ciclohexano sin reaccionar y volverlo a tratar en la primera zona de contacto; de poner en contacto dicha mezcla con oxígeno molecular en una segunda zona de oxidación, en presencia de un catalizador elegido del grupo constituido por manganeso, cobre, hierro o mezclas de estos elementos, y de separar el ácido adípico de aquella.
5. 10.

6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque la temperatura de la primera zona de oxidación se mantiene a 150° C. y a una presión de 10,5 kg./cm², absoluta, y la segunda zona de oxidación se mantiene a una temperatura del orden de 85 a 90° C. aproximadamente, y a una presión absoluta comprendida entre la atmosférica y 70 kg/cm².

15.

7^a.- Procedimiento de obtención de ácido adípico, caracterizado por la combinación de etapas de poner en contacto ciclohexano con oxígeno molecular en una primera zona de oxidación, a una temperatura de unos 150° C. y a una presión absoluta de unos 10,5 kg./cm² para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados; de separar el ciclohexano sin reaccionar y volverlo a tratar en la primera zona de contacto; de poner en contacto la mezcla mencionada con oxígeno molecular en una segunda zona de oxidación a una temperatura del orden de 85 a 95° C. aproximadamente, a una presión comprendida entre la atmosférica y la

20. 25.



absoluta de 70 kg/cm² en presencia de un catalizador elegido del grupo formado por manganeso, cobre y hierro o mezclas de los mismos, de separar el ácido adípico de aquella, y de volver a tratar el residuo en la segunda zona de oxidación.

5.

8^a.- Procedimiento, de obtención de ácido adípico, caracterizado por partirse de ciclohexano y por la combinación de etapas de poner en contacto el ciclohexano con oxígeno molecular en una primera zona de oxidación para obtener una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados; de separar la ciclohexanona no reaccionada y volverla a tratar en dicha zona de oxidación; de poner en contacto dicha mezcla en fase líquida con oxígeno molecular, en una segunda zona de reacción, en presencia de un catalizador que contenga manganeso y un elemento seleccionado del grupo constituido por cobre y hierro y mezclas de ambos, y de separar ácido adípico del efluente de dicha segunda zona de oxidación.

10.

15.

20.

9^a.- Procedimiento de obtención de ácido adípico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

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

Madrid,

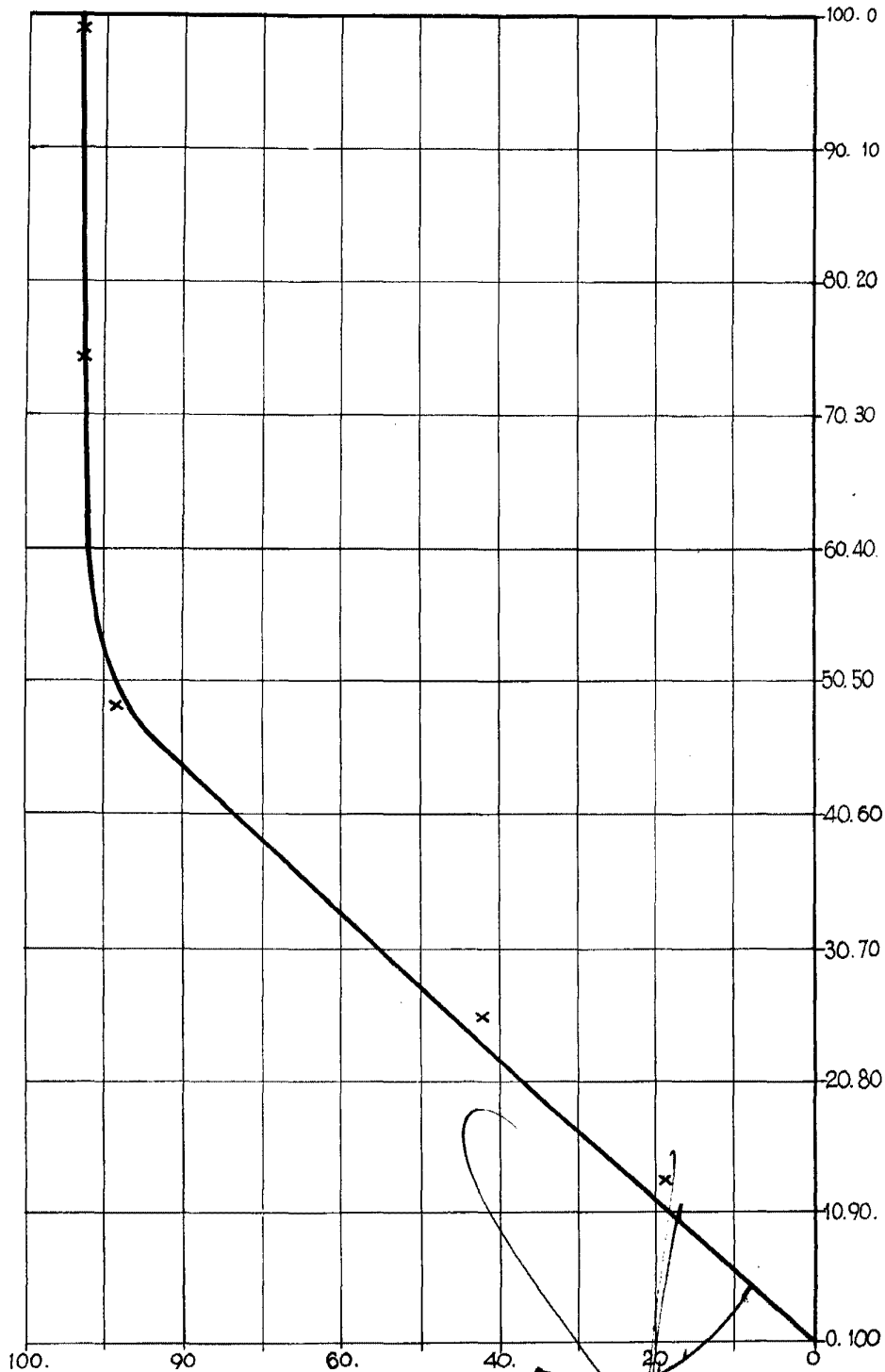
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY INC.

J. CÓMEZ AGEBO Y MODESTO

P. P.

NOV 1953

258330



MADRID. DE DE 1959
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

P.P.

J. GONZALEZ ACERO Y CA

NOV. 1959