

258575



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref. No. 435 Spain
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de ácido adípico."

=====

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, Inc. entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, NEW YORK, Estados Unidos de América.

=====

Esta solicitud se relaciona con un procedimiento para la obtención de ácido adípico. Se relaciona además con un método para la producción de ácido adípico por oxidación de ciclohexano. Este invento se relaciona asimismo con un método para la preparación de ácido adípico por oxidación de ciclohexano con un gas que contenga oxígeno molecular.

5. Es conocido en la técnica el oxidar ciclohexano con oxígeno molecular, en presencia de distintos materiales catalíticos, para producir precursores de ácido adípico

10.



tales como, por ejemplo, ciclohexanona y ciclohexanol, y mezclas que contengan estos dos compuestos. Es conocido también el oxidar estos precursores utilizando por ejemplo ácido nítrico, para obtener ácido adípico.

5. Tal como se emplea a continuación y en las reivindicaciones adjuntas, la denominación "peróxido de ciclohexilo" se utiliza para abarcar los compuestos peroxidados derivados del ciclohexano en general, y especialmente el peróxido de diciticlohexilo y el hidroperóxido de ciclohexilo.

10. Uno de los inconvenientes con que se ha tropezado, como se ha indicado antes, en la preparación del ácido adípico es la formación de peróxido de ciclohexilo. Esto ocurre en la oxidación del ciclohexano, esta oxidación, convenientemente, se realiza de tal modo que se oxida aproximadamente

15. del 5 al 20 % del ciclohexano introducido. Así, es necesario eliminar el ciclohexano no-reaccionado, con objeto de obtener los precursores de ácido adípico. La mezcla oxidada contiene peróxido de ciclohexilo que tiene una propensión bien conocida a la explosión. Es conveniente que el peróxido de ciclo-

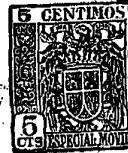
20. hexilo se separe antes de que se elimine el ciclohexano de la mezcla. Se han sugerido distintos procedimientos en la técnica, tal como el tratamiento térmico de la mezcla que contiene peróxido de ciclohexilo para llevar a cabo la descomposición del mismo; el tratamiento térmico con ciclohexano,

25. para llevar a cabo la descomposición con objeto de producir dos moles de precursores de ácido adípico por mol de peróxido de ciclohexilo, y el paso de la mezcla de reacción por encima de una capa sólida de catalizador de descomposición, con objeto de descomponer el peróxido.

30. Se ha descubierto como característica de este



- invento, que la etapa de un tratamiento separado con objeto de descomponer con seguridad y económicamente el peróxido de ciclohexilo, puede eliminarse añadiendo a la mezcla de ciclohexano en oxidación, en un punto entre la
5. zona de oxidación del ciclohexano y de la zona de eliminación del ciclohexano, una combinación de sales de manganeso y de cobre, susceptible de dispersarse en dicha mezcla de reacción. Esta introducción permite la descomposición del peróxido de ciclohexilo simultáneamente con la eliminación del ciclohexano, de modo seguro y eficiente. Además, es ventajoso introducir para este objeto sales de cobre y manganeso que no solo dan lugar a la descomposición del peróxido de ciclohexilo y no interfieren la eliminación del ciclohexano, sino que además pueden utilizarse para la
 10. oxidación del residuo de eliminación, con un gas que contenga oxígeno molecular, para producir ácido adípico. La denominación "dispersable", como se utiliza en este caso, se destina a significar que las sales son o bien solubles en la mezcla de ciclohexano parcialmente oxidada, o son
 15. capaces de suspenderse o dispersarse en ella de modo tal que se distribuyan prácticamente con homogeneidad en la misma. O sea, durante la eliminación del ciclohexano, no se depositan en las superficies del recipiente o de las tuberías, sino que pueden eliminarse de la zona de eliminación del ciclohexano, y, de este modo, pueden utilizarse
 20. en la ulterior oxidación de los precursores adípicos. Puede también ocurrir, en el caso de acetatos, que aunque no solubles en la mezcla de ciclohexano, sean solubles en la mezcla de los precursores de ácido adípico y ácido acético
 25. ulteriormente usado en una nueva oxidación, con un gas que
 - 30.



contenga oxígeno molecular para producir ácido adípico.

La combinación de naftenatos de manganeso y cobre es otro ejemplo de las sales utilizables en este invento.

Otras sales, tales como los acetatos, pueden usarse también.

5. Se comprenderá que no es necesario que las sales de manganeso y cobre tengan el mismo anión; lo necesario es que los aniones sean tales que la combinación de sales sea dispersable en la mezcla de reacción de oxidación del ciclohexano, así como el residuo del eliminador o separador de ciclohexano.
- 10.

Estas sales pueden introducirse convenientemente en forma de solución o mezcla de ciclohexano, o de cualquier otro modo conveniente.

15. En esta memoria y en las reivindicaciones adjuntas, las partes y porcentajes significan partes y porcentajes ponderales, de no indicarse lo contrario.

Este invento se aclara por los ejemplos siguientes.

- EJEMPLO 1. - A.1.000 partes de ciclohexano se añade 0,1 parte de naftenato de cobalto (6% de cobalto) y se hace pasar agua a su través mientras el ciclohexano se mantiene aproximadamente a 125-130°C. hasta obtenerse un oxidado que contenga el 90 % de ciclohexano sin reaccionar, el 10 % de una mezcla que contiene ciclohexanona, ciclohexanol, otros productos de oxidación parcial y 0,6 % de peróxido de ciclohexilo (calculado al estado de hidropéroxido de ciclohexilo).
20. Al oxidado se le añade 0,37 parte de acetato de manganeso tetrahidratado y 2,67 partes de acetato de cobre monohidratado. El ciclohexano se elimina, o sea se separa por destilación, y se obtienen 10 partes de la mezcla antes citada, que contiene
25. precursores de ácido adípico, y una proporción de peróxido
- 30.



de ciclohexilo, prácticamente nula. Análogamente, el análisis del ciclohexano eliminado, demuestra que no contiene peróxido de ciclohexilo.

5. EJEMPLO 2 - Se repite el procedimiento del ejemplo 1, sustituyendo los acetatos de cobre y manganeso en él usados, por cantidades equimoleculares de naftenatos de cobre y manganeso. Prácticamente se obtienen resultados análogos.

10. EJEMPLO 3 - La mezcla obtenida por el procedimiento del Ejemplo 1, después de eliminar el ciclohexano, se mezcla con 230 partes de ácido acético y se hace pasar aire a su través mientras la mezcla se mantiene a una temperatura de 85°C. y a una presión absoluta de 7 kg/cm², hasta que el contenido de oxígeno del gas de escape es de 7 % en volumen. La mezcla de reacción se enfría a 10°C. Se separan 65 partes de ácido adípico cristalino prácticamente puro.

15. EJEMPLO 4 - Se repite el ejemplo 3, sustituyendo el aceite utilizado en el ejemplo 1, por el aceite obtenido por el procedimiento del ejemplo 2. Se obtienen resultados prácticamente análogos.

20. Se observará que los Ejemplos 3 y 4, tomados respectivamente en combinación con los ejemplos 1 y 2, aclaran un procedimiento para la producción de ácido adípico.

25. EJEMPLO 5 - Se repiten los ejemplos 1 y 2 sin la adición de los acetatos y naftenatos en estos utilizados. Se obtienen aceites que contienen proporciones de peróxido de ciclohexilo, del orden de 4 á 6 %.

EJEMPLO 6 - Se repiten los ejemplos 3 y 4, utilizando los aceites obtenidos de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 5. Prácticamente no se recupera ácido adípico alguno.

30. Los ejemplos anteriores aclaran una ventaja

258575



especial de este invento dado que la utilización de la combinación de sales dispersables de cobre y manganeso realiza una función doble; a saber, la destrucción del peróxido de ciclohexilo y la catalisis de la oxidación subsiguiente del aceite libre de peróxido, para producir ácido adípico.

5. Se comprenderá que, si se desea, la cantidad total de combinación de sales de cobre y manganeso utilizadas para producir ácido adípico, puede añadirse en porciones. O sea, puede añadirse una parte despues de la oxidación del ciclohexano, y antes de la eliminación del mismo, mientras que la parte restante puede añadirse después de la eliminación. La cantidad precisa a añadir para llevar a cabo la descomposición del peróxido de ciclohexilo, depende del porcentaje de conversión de ciclohexano, y del contenido de peroxido de ciclohexilo. Dado que la conversión de ciclohexano es reducida, es conveniente utilizar pequeñas cantidades de la combinación de sales de cobre y manganeso, antes de la eliminación del ciclohexano, de tal modo que permanezcan solubles o dispersables en el aceite restante; o sea, el residuo de eliminación. Cuando el contenido de peróxido de ciclohexilo es elevado, resulta conveniente utilizar cantidades mayores de la combinación de sales, para llevar a cabo la descomposición más rápida del peróxido de ciclohexilo.

10. A condición de que la conversión del ciclohexano sea del orden de 10 á 20 %, es conveniente y posible añadir, antes de las eliminaciones de ciclohexano, la cantidad total de catalizador precisa para la oxidación del residuo de eliminación en ácido adípico. En general, esta pue-



de ser del orden de 0,05 á 3 partes de acetato de cobre y de 0,3 a 1,0 parte de acetato de manganeso, aproximadamente, por 100 partes de aceite contenido en el ciclohexano. La relación ponderal de cobre a manganeso en la combinación de sales utilizada para el objeto de este invento puede estar comprendida, aproximadamente entre 2/1 y 10/1, convenientemente de 4/1 á 9/1 y con preferencia de 6/1 á 8/1,

Teniendo en cuenta la descripción anterior, resultarán evidentes para los peritos en la materia variaciones y modificaciones de introducción susceptible y se trata de que queden comprendidas en el alcance de este invento todas aquellas variaciones y modificaciones posibles excepto si son ajenas al alcance de las reivindicaciones siguientes.

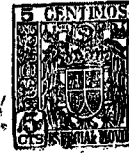
N O T A

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 se hace constar que este invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con fecha 3 de junio de 1.959, nº Ser. 817.726 acogiéndose, por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de ácido adípico"; caracterizándose por lo siguiente.

1º - Procedimiento de obtención de ácido adípico,



5. caracterizado por utilizarse la descomposición de peróxido de ciclohexilo en una mezcla de ciclohexano, y la oxidación parcial de los productos de la misma y por comprender el añadir a la mencionada mezcla una cantidad catalítica de una combinación de sales de cobre y manganeso dispersable en dicha mezcla, y el eliminar de ésta el ciclohexano.
10. 2º - Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la combinación de sales comprende acetato de cobre y acetato de manganeso.
15. 3º - Procedimiento de obtención de ácido adípico, caracterizado por obtenerse también precursores de ácido adípico derivados de la oxidación parcial de ciclohexano, y porque la mezcla está prácticamente libre de peróxido de ciclohexilo; el procedimiento comprende el poner en contacto ciclohexano con un gas que contenga oxígeno molecular, para realizar la oxidación de una parte pequeña de dicho ciclohexano, y producir un peróxido de ciclohexilo que contenga mezcla de ciclohexano y precursores del ácido
20. adípico, el añadir a la mezcla que contiene peróxido de ciclohexilo, una cantidad catalítica de una combinación de sales de manganeso y cobre, dispersables en aquélla, y el eliminar de la misma el ciclohexano sin reaccionar.
25. 4º - Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque la combinación de sales comprende acetato de cobre y acetato de manganeso.
30. 5º - Procedimiento de obtención de ácido adípico, caracterizado por comprender el poner en contacto ciclohexano con un gas que contenga oxígeno molecular para producir una primera mezcla de ciclohexano y precursores de



- ácido adípico; el añadir a dicha primera mezcla una cantidad catalítica de una combinación de sales de cobre y manganeso, dispersables en aquella; el eliminar el ciclohexano de dicha primera mezcla; el mezclar el residuo de
5. dicha primera mezcla con un ácido monocarboxílico de bajo peso molecular, para producir una segunda mezcla; el poner en contacto la segunda mezcla que contiene la mencionada combinación de sales de cobre y manganeso, con un gas que contenga oxígeno molecular y el separar el ácido adípico
10. resultante, de la segunda mezcla citada.
- 6º - Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque la combinación de sales comprende acetato de cobre y acetato de manganeso.
- 7º - Procedimiento de obtención de ácido adípico,
15. caracterizado por la preparación de precursores de ácido adípico y por comprender el poner en contacto ciclohexano con un gas que contenga oxígeno molecular, para realizar la oxidación de una parte de dicho ciclohexano y el separar ciclohexano de la misma, por destilación fraccionada, y
20. por comprender además la mejora de añadir una cantidad catalítica de una combinación de sales de cobre y manganeso dispersables en la mezcla, antes de la separación del ciclohexano de la misma, por cuyo medio el peróxido de ciclohexilo en oxidación, se descompone y se recupera después
25. de la separación del ciclohexano, una parte oxidada prácticamente libre de peróxido de ciclohexilo.
- 8º - Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 7ª, caracterizado porque la combinación de sales comprende acetato de cobre y acetato de manganeso.
30. 9º - Procedimiento de obtención de ácido adípico;

- 10 -

258575



tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SCIENTIFIC DESIGN, COMPANY, Inc.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. B.