

276341

PATENTE DE INVENCION

=====

Your Case Nº 562-Spain



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de ácido adípico "

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.,
entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue,
New York 16, New York, EE. UU. de A.

Este invento se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido adípico, por oxidación de una ciclohexanona que contenga mezcla, y más especialmente, a un procedimiento que proporcione rendimientos mejorados por regulación de la pro-

5.



porción de oxidación, mediante el control de la alimentación del gas, o del grado de agitación o turbulencia.

5. Es sabido que el ciclohexano puede oxidarse catalíticamente mediante oxígeno molecular, al estado de un aceite que contiene ciclohexanona, ciclohexanol y otros productos oxigenados, y se han descrito procedimientos para obtener ácido adípico, que comprenden una separación antieconómica de la ciclohexanona del ciclohexanol y demás sustancias con las que se halla mezclado, y la oxidación subsiguiente de la ciclohexanona con oxígeno molecular. La técnica se enfrenta con el problema de proporcionar un procedimiento para obtener un rendimiento más elevado de ácido adípico, -partiendo de una ciclohexanona que contenga material o substrato- de modo económicamente factible.

10. Los descubrimientos asociados con este invento y relacionados con la solución de los problemas anteriores, y los objetos logrados de acuerdo con este invento, tal como luego se describe, comprenden el suministro de un procedimiento para la obtención de ácido adípico partiendo de una ciclohexanona que contenga substrato, que comprende el poner en contacto este último con oxígeno molecular, en una zona de oxidación, en presencia de un catalizador elegido del grupo constituido por manganeso y manganeso de cobre, a una temperatura del orden de 55° a 100°C aproximadamente, y a una presión absoluta desde la atmosférica a 70 kg/cm², y el separar de aquélla ácido adí



pico; la proporción mínima de oxígeno para la reacción es, por lo menos de 0,002 moléculas-gramo por 100 g. de substrato, como mínimo y, como máximo alrededor de 0,03;

5. de un procedimiento en el que el catalizador es manganeso, la temperatura inicial de reacción, es de 65° a 75°C y la proporción máxima de oxígeno durante el período de reacción a dicha temperatura es, como mínimo, de 0,0025;

10. de un procedimiento en el que la temperatura inicial de reacción es de 75° a 85°C y la proporción máxima de oxígeno para aquella durante el período de reacción de 75° a 85°C, es de 0,006, como mínimo;

15. de un procedimiento en el que el substrato se obtiene haciendo reaccionar ciclohexano con oxígeno molecular, a la temperatura del orden de 125° a 175°C aproximadamente y a una presión absoluta de 3,85 a 35 kg/cm², y se retira el ciclohexano sin reaccionar;

20. de un procedimiento en el que el substrato contiene ciclohexanol en pequeña cantidad.

Con objeto de indicar más detalladamente todavía la naturaleza de este invento, se facilitan los ejemplos siguientes de procedimientos típicos, en los que las partes y porcentajes son ponderales, debiendo tenerse presente que estos ejemplos no tienen más valor que el aclaratorio y no están destinados a limitar el alcance del invento.

EJEMPLO 1 -

30. Se añaden ciclohexano y un catalizador



- (100 partes por millón de naftenato de cobalto) a una primera zona de oxidación mantenida a 125°-150°C y a una presión absoluta de 10,5 kg/cm² (con objeto de conservar el ciclohexano en fase líquida) se hace
5. barbotar aire a través del ciclohexano hasta que el 10% de éste, aproximadamente se haya convertido en aceite que contiene ciclohexanona, ciclohexanol y otros compuestos oxigenados. La mezcla de reacción, puede enfriarse a unos 25°C y filtrarse para separar un sólido que contiene ácido adípico. Todo el ciclohexano sin reaccionar, se separa del filtrado por destilación y se devuelve a la primera zona de oxidación, para ulterior conversión. Esta sucesión de operaciones, puede invertirse, si así se desea, o puede obtenerse una segunda cantidad de sólido, después de separar el ciclohexano.
- 10.
- 15.

- El aceite o residuo (396 partes) se mezcla con 744 partes en peso de ácido acético y 1,4 partes de acetato de manganeso, y la mezcla se introduce
20. en una segunda zona de reacción (autoclave de acero inoxidable con un agitador tipo turbina a 700 revoluciones por minuto) mantenida a 80°C. A través de la mezcla líquida se hace pasar oxígeno mezclado (7% en nitrógeno) a razón de 1.500 litros (temperatura y presión normales) /hora a una presión absoluta de 7 kg/cm², hasta que cesa la absorción de oxígeno, (que se determina por análisis del gas de escape). La proporción máxima de reacción con el oxígeno (que se presenta alrededor de 1 hora después de iniciarse la reacción), es de 0,0095 mols/100 partes
- 25.
- 30.



-5-

de aceite/mínimo, y luego disminuye al proseguir la reacción. El efluente de la segunda zona de reacción se somete a refrigeración, y el ácido adípico se solidifica y se separa. Se obtiene un rendimiento total de 64,8 partes de ácido adípico por 100 partes de aceite empleado.

5.

EJEMPLO COMPARATIVO A -

Se repite el procedimiento del ejemplo 1 utilizando una proporción de alimentación de gas, de 2.200 litros/hora. La proporción máxima de reacción con oxígeno es de 0,0063, y el rendimiento de ácido adípico es de 49,8. A pesar de la elevada proporción de alimentación, la agitación (distribución) es deficiente, lo mismo que el rendimiento.

10.

Esto demuestra claramente que el procedimiento de este invento, utilizando una agitación perfeccionada del gas (con un grado elevado de reacción con oxígeno, resultante) proporciona un rendimiento de producto notablemente mejorado. Además, este rendimiento mejorado se logra con una inversión mínima de capital adicional.

15.

20.

EJEMPLO 2 -

Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la temperatura es de 70°C durante un período inicial de tres horas, y luego, durante el resto de la reacción, es de 80°C. La proporción de alimentación de gas es de 800 litros/hora; la máxima absorción de oxígeno en el período de 70°C es de 0,0045 inicialmente, y el rendimiento de ácido adípico es de 65,7.

25.

30.



EJEMPLO COMPARATIVO B -

5. Se repite el procedimiento del ejemplo 2, excepto que la proporción de alimentación de gas es de 250 litros/hora; la absorción máxima de oxígeno en el período de 70°C, es de 0,0027, y el rendimiento de ácido adípico es de 55,5.

10. Al disminuir todavía más la proporción de reacción con oxígeno, disminuirá también el rendimiento, hasta el punto en que no se obtenga ácido adípico.

15. De los datos anteriores resulta evidente que el rendimiento puede mejorarse aumentando o controlando la proporción de alimentación de gas, de tal modo que se obtenga una agitación o distribución perfeccionada, y por tanto mayores proporciones de reacción con oxígeno para cualquier serie de temperaturas de reacción. Al descender la temperatura inicial de reacción, se reduce también de modo correspondiente la proporción mínima de oxígeno de reacción, para obtener buenos rendimientos. Estos resultados se obtienen también utilizando columnas (zonas de reacción) rellenas o de bandejas.

25. Se obtienen resultados análogos, aumentando la agitación mecánica para mejorar las proporciones de reacción de oxígeno y el rendimiento de ácido adípico.

30. La proporción mínima de oxígeno de reacción en la oxidación de ciclohexanona que contenga material o substrato (el aceite) es, por lo menos de 0,002 moléculas gramo/100 de substrato/mínimo, y con



preferencia por lo menos 0,004 cuando la temperatura inicial de reacción es de 70°C (ejemplo 2) y por lo menos 0,008 y con preferencia 0,009 cuando la temperatura inicial es de 80°C, y superior a temperaturas iniciales más elevadas.

5.

Se obtienen resultados comparables a los anteriores, con distintas modificaciones del procedimiento, entre ellas las siguientes. En la primera etapa de oxidación del ciclohexano, la mezcla puede mantenerse a 125-175°C y a una presión absoluta de 3,85 a 35 kg/cm². Pueden utilizarse temperaturas más elevadas, pero estas precisaran presiones superiores, con objeto de mantener el ciclohexano en fase líquida. La conversión del ciclohexano puede ser del orden de 3

10.

15.

a 20%, aproximadamente. Convenientemente, la conversión es del orden de 10 a 20% y se prefiere utilizar una conversión de 10 a 15% aproximadamente. Si la conversión del ciclohexano es inferior a 3-5% aproximadamente, se tropieza con dificultades en la etapa

20.

de separar el ciclohexano del aceite. Las conversiones superiores al 20% no son de desear ya que, en general, al aumentar la conversión en esta primera fase de oxidación del ciclohexano, el rendimiento de ciclohexanona y ciclohexanol, sobre la base de ciclohexano convertido, desciende, aumentando en cambio

25.

el rendimiento de productos secundarios indeseables.

30.

En la segunda etapa u oxidación del aceite o substrato, la temperatura de la zona de oxidación debe mantenerse entre los límites de 60° a 105°C



aproximadamente, convenientemente entre 70° y 90°C y, con preferencia, de 70° a 80°C. La presión suficiente es la que hace que la presión parcial del oxígeno sea aproximadamente de 0,07 a 2,10 kg/cm².

5. Como iniciador para la primera etapa de oxidación del ciclohexano, pueden utilizarse cantidades variables del aceite obtenido por la oxidación del ciclohexano. En general, no es necesario utilizar más de 0,5 a 1 parte de aceite, aproximadamente, por 100 partes de ciclohexano sometidas a oxidación, debiendo entenderse que pueden emplearse cantidades superiores o inferiores.

10. En lugar de ácido acético, el medio de reacción puede ser cualesquiera de los ácidos carboxílicos saturados que contengan de 2 a 6 átomos de carbono por molécula, clorobenceno o t-butil alcohol. En general puede utilizarse casi cualquier sustancia que actúe como disolvente para los reactivos y que, "per se" no se oxide o por lo menos no se oxide con facilidad. Desde luego, como es fácilmente evidente, un cambio de disolvente puede precisar un cambio en el anión de la sal utilizada para la introducción de los catalizadores de oxidación, a base de manganeso y cobre. Así, aunque en el ácido acético estos iones metálicos pueden usarse provechosamente en forma de acetatos, en el clorobenceno, por ejemplo, la insolubilidad del acetato implica que los catalizadores de ión metálico se utilicen al estado de naftenatos. Estos cambios resultaran evidentes para los peritos en la materia en el campo de oxida-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



2-763411
ciones catalizadas con ión metálico, utilizando oxígeno molecular.

- Como resultado de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán que son posibles distintas variaciones y modificaciones del procedimiento, y se trata de que todas ellas queden comprendidas en el invento, excepto si no figuran en el alcance de las reivindicaciones siguientes.

N O T A

10. 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 el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 11 de abril de 1.961, nº ser. 126.730 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 OBTENCION DE ACIDO ADIPICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 15.
- 20.
25. 1ª - Procedimiento de obtención de ácido adípico, partiendo de una ciclohexanona que contenga, substrato, caracterizado por comprender el poner en contacto este substrato con oxígeno molecular en una zona de oxidación, en presencia de un catalizador elegido del grupo constituido por manganeso y manga-
- 30.



- neso más cobre, a una temperatura del orden de 65° a 100°C aproximadamente, y a una presión parcial absoluta de oxígeno de 0,07 a 2,1 kg/cm², y el separar ácido adípico de aquella; la proporción mínima inferior de oxígeno de reacción es, por lo menos, de 0,002 moléculas gramo/100 g de substrato/mínimo.
5. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador es manganeso.
10. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción mínima inferior de oxígeno de reacción es, por lo menos, de 0,0025, y la temperatura inicial de reacción es de 65 a 75°C, aproximadamente.
15. 4ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción mínima inferior de oxígeno de reacción es, por lo menos, de 0,006 y la temperatura inicial de reacción es de 75 a 85°C.
20. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el substrato se obtiene haciendo reaccionar ciclohexano con oxígeno molecular, a una temperatura del orden de 125° a 175°C a una presión absoluta de 3,85 a 35 kg/cm², y retirando el ciclohexano sin reaccionar.
25. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el substrato contiene ciclohexanol en pequeña cantidad.
30. 7ª - Procedimiento de obtención de ácido adípico, tal y como queda substancialmente des-



rito en la presente Memoria. 27634

Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.,

GOMEZ ACIBO Y CAÑA