

- 2 ABR



286669

PATENTE DE INVENCION

SC. 2165

286669

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento de oxidación del ciclohexano"

.....

*Solicitante:* RHONE-POULENC, S.A. entidad francesa,  
residente en: 22, Avenue Montaigne,  
PARIS VIIIe, Francia.

.....

La presente invención, se refiere a un procedimiento perfeccionado de oxidación del ciclohexano.

Ya es conocido oxidar el ciclohexano por el aire en ciclohexanol y ciclohexanona. Se

- 2 ABR.



- 2 - 286669

- forma, durante la oxidación, hidropéroxido de ciclohexilo que se admite como el cuerpo intermedio en la formación del ciclohexanol y de la ciclohexanona. Sin embargo, la oxidación no se para en la fase ciclohexanol y ciclohexanona. Existe formación tanto a partir del hidropéroxido de ciclohexilo como a partir de la ciclohexanona y por reacción de uno como otro de los cuerpos más oxidados con apertura de ciclo ciclohexánico en particular de cuerpos ácidos. Estos ácidos están constituidos por diácidos, principalmente el ácido adípico, al lado del ácido glutárico y succínico y por monoácidos que oscilan del ácido valeriánico hasta el ácido fórmico. También se obtienen hidroxiaácidos, lactonas y oxoácidos. Se observa hasta una oxidación aun en la fase óxido de carbono y anhídrido carbónico. Los ácidos reaccionan durante la oxidación, en parte con el ciclohexanol para dar los ésteres correspondientes. Por otra parte, estos ácidos provocan la descomposición del hidropéroxido en productos indeseables. Se observa efectivamente, en el curso de la oxidación que la proporción en hidropéroxido, después de haber alcanzado un máximo, disminuye de nuevo a medida que la proporción de los ácidos aumenta, y se observa paralelamente un aumento de la proporción de óxido de carbono y de anhídrido carbónico en los gases que salen de la oxidación.

Por otra parte, la ciclohexanona se condensa sobre sí misma para dar productos de punto de ebullición más elevado.



- 2A

- 3 - 286669

5. El empleo principal de la mezcla ciclohexanol-ciclohexanona, es su oxidación en ácido adípico, lo que se efectúa ya sea por una oxidación más intensa al aire, o ya sea por una oxidación mediante ácido nítrico.

10. A primera vista, parece resultar interesante, intensificar la oxidación lo más posible para aumentar la proporción en ácido adípico, pero la formación concomitante de monoácidos y de ácidos otros que el ácido adípico, disminuye el rendimiento y necesita una separación de los ácidos. Se sabe que el ácido adípico debe ser extremadamente puro para su empleo, de antemano el más importante, que es la preparación de poliamidas, y la purificación es tanto más difícil cuantos más otros ácidos hay presentes.

15.

Se pueden valorizar los ésteres que se forman en el curso de la oxidación, saponificándolos con ciclohexanol y ácidos, pero la saponificación es una operación onerosa.

20. Para disminuir la formación de ésteres, se han propuesto varias medidas: oxidación en varias fases eliminando intermediariamente, los ácidos mediante un lavado con agua y/o una solución acuosa alcalina, u oxidación en una fase pero lavado con agua en una corriente derivada, el producto de oxidación

25. que, desprovisto de ácidos, entra en el ciclo de oxidación.

30. Se puede recuperar el ácido adípico de estas aguas de lavado, pero como se ha dicho anteriormente, la separación del ácido adípico puro de los otros



286669

ácidos, presentes es difícil.

5. Un modo operatorio conocido que permite obtener un rendimiento satisfactorio consiste en realizar un buen contacto entre el gas oxidante y el líquido, haciendo circular el líquido un gran número de veces a través del mismo reactor de oxidación. Se insufla por debajo del reactor, el gas oxidante que arrastra el líquido hacia arriba. El gas agotado en oxígeno se escapa hacia arriba y el líquido se lleva hacia abajo, ya sea por una tubería exterior, o  
10. ya sea por un compartimentado interior y solo sale hacia arriba del reactor, una fracción del líquido total parcialmente oxidado que es compensado en la parte baja por la llegada de líquido fresco.

15. Por otra parte, es conocido operar en varias fases, pasando el líquido por una serie de oxidadores en cada uno de los cuales se insufla el gas oxidante. Este dispositivo permite variar de un oxidador a otro las condiciones de oxidación: temperatura, presión etc. e intercalar operaciones de eliminación de productos formados indeseables o hasta perjudiciales para la continuación de las oxidaciones.  
20.

Los dos dispositivos en operación con reciclados múltiples del líquido en un reactor y operación en varias etapas pueden, por otra parte, utilizarse simultáneamente.  
25.

Se ha descubierto ahora, y este es el objeto de la presente invención, que se disminuye la formación de subproductos indeseables acoplando  
30.

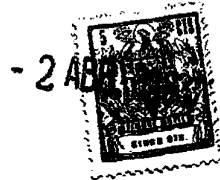
- 2 APR



- 5 -

286669

- la fase oxidación del ciclohexano con una fase de reducción que tenga por objeto transformar en ciclohexanol el hidropéroxido de ciclohexilo y la mayor parte de la ciclohexanona, es decir, los dos precursores de los productos indeseables.
5. Si se opera la oxidación en varias fases, la reducción se efectúa entre cada fase.
- Cuando la oxidación se efectúa en un reactor de oxidación con reciclados múltiples, del líquido, se puede efectuar la reducción en la corriente de retorno del líquido.
10. La sucesión de las operaciones de oxidación y reducción puede efectuarse en continuo o en discontinuo.
15. En el caso de oxidación nítrica ulterior, la mezcla con gran contenido en ciclohexanol se oxida tanto como la mezcla rica en ciclohexanona. El procedimiento se adapta pues particularmente, a dar mezclas por oxidación nítrica. Ya es conocido reducir el hidropéroxido de ciclohexilo en ciclohexanol, pero esta operación solo se ha efectuado sobre el producto final de oxidación. Ha servido, pues, para transformar el hidropéroxido todavía presente al final de la oxidación en ciclohexanol, pero no ha podido tener efecto alguno sobre la producción de subproductos indeseables en el curso de la oxidación.
20. La reducción puede efectuarse mediante una hidrogenación catalítica o por reductores químicos.
25. La hidrogenación catalítica puede efect-
- 30.



tuarse a la temperatura y a la presión utilizadas para la oxidación, o a temperaturas o presiones diferentes. Como catalizadores de hidrogenación, se utilizan los catalizadores habituales a base de níquel, cobre, platino, paladio, rutenio, rodio, etc.

5. Es conveniente utilizar un catalizador poco sensible al óxido de carbono que es uno de los subproductos de la oxidación y que se halla disuelto en el medio orgánico. También se puede eliminar previamente el óxido de carbono mediante una degasificación parcial del medio antes de la hidrogenación. El catalizador se deposita, de preferencia, sobre un soporte sólido dispuesto en lecho fijo, chorreando el medio a hidrogenizar a través de este lecho en contracorriente con el hidrógeno.

10. 15.

Como reductores químicos se pueden utilizar metales que, en contacto con los ácidos formados, desprenden hidrógeno nascente o hidruros tales como borohidruros alcalinos o hidruro de litio y de aluminio. Si los reductores son solubles en agua, se les puede incorporar en el agua que sirve para los lavados.

20.

El ejemplo siguiente ilustra la invención sin limitarla.

25. EJEMPLO -

Este ejemplo describe una operación de oxidación en tres fases, yendo seguida cada fase de una hidrogenación catalítica. A los fines de comparación, se ha efectuado una operación de oxidación en tres fases, pero sin hidrogenación.

30.



- 7 - 286669

El modo operatorio es, en los dos casos, el siguiente:

- Los reactores de oxidación están compartimentados en sentido vertical. En un compartimento se insufla aire por abajo de modo que arrastre el ciclohexano hacia arriba. Este ciclohexano vuelve a descender por otro compartimento hacia la base donde entra en el ciclo de oxidación. En el circuito descendente se inyecta agua de lavado que se decanta en la parte baja. Se introduce por la base en continuo, ciclohexano y se evacúa un volumen igual de líquido oxidado que se hace pasar a una columna de hidrogenación que contiene el catalizador en forma de lecho fijo. El líquido chorrea sobre el catalizador a través del cual pasa el hidrógeno. De la columna de hidrogenación el líquido pasa a un segundo reactor de oxidación y así sucesivamente.

En el ensayo comparativo se suprimen las fases de hidrogenación.

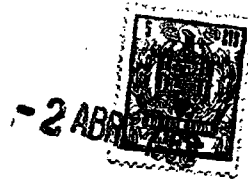
- Las condiciones de oxidación son las siguientes:

|                   |                  |                 |
|-------------------|------------------|-----------------|
| - primer reactor  | Temperatura 160° | Presión 18 atm. |
| - segundo reactor | " 155°           | " "             |
| - tercer reactor  | " 150°           | " "             |

- Insuflación de aire: 100 m<sup>3</sup>/hora por 1000 kg/hora de ciclohexano introducido.

Catalizador: octoato de cobalto, 1 parte por millón en cada reactor.

- Lavado en cada fase con una cantidad de agua correspondiente a 5% del ciclohexano introducido.



286669

La hidrogenación se efectúa a la temperatura del reactor de oxidación precedente y a la presión utilizada para la oxidación. El catalizador es un níquel reducido depositado sobre tierra de infusorios. Se hace pasar 5 m<sup>3</sup>/hora de hidrógeno por 1000 kg/hora de ciclohexano introducido en la oxidación.

5.

El cuadro siguiente indica las proporciones en ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexilo de la capa orgánica antes y después de la hidrogenación, después de cada fase de oxidación y por comparación, las proporciones obtenidas en el ensayo comparativo sin hidrogenación, al final de la tercera oxidación.

10.

| 15.           | 1ª fase             |                       | 2ª fase             |                       | 3ª fase             |                       | Ensayo comparativo sin hidrogenación |
|---------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|
|               | antes hidrogenación | después hidrogenación | antes hidrogenación | después hidrogenación | antes hidrogenación | después hidrogenación |                                      |
| Ciclohexanol  | 0,58                | 1,68                  | 2,0                 | 3,0                   | 3,85                | 5,1                   | 2,76                                 |
| Ciclohexanona | 0,82                | 0,05                  | 1,0                 | 0,4                   | 1,2                 | 0,4                   | 2,17                                 |
| Hidroperóxido | 0,36                | 0                     | 0,46                | 0                     | 0,52                | 0                     | 0,08                                 |

Se ve que la hidrogenación reduce totalmente el hidroperóxido y parcialmente la ciclohexanona en ciclohexanol.

20.

El cuadro siguiente da los resultados finales del procedimiento con hidrogenaciones comparativamente con el procedimiento sin hidrogenación.



286669

Con hidrogenaciones Sin hidrogenación

|       |  |       |       |
|-------|--|-------|-------|
|       | Ciclohexano cargado kg/h                             | 1 000 | 1 000 |
|       | Ciclohexano recuperado"                              | 940   | 940   |
|       | Ciclohexano oxidado "                                | 60    | 60    |
| <hr/> |  |       |       |
| 5.    | Productos oxidados "                                 | 75,2  | 74,4  |
|       | cuyo ciclohexanol "                                  | 52    | 29,4  |
|       | ciclohexanona "                                      | 4,3   | 20,9  |
| 10.   | Diócidos en las aguas (expresado en ácido adipico) " | 9,85  | 12,8  |
|       | Monoácidos en la capa orgánica "                     | 4     | 2,3   |
|       | Esteres "  | 3,95  | 6,6   |
| 15.   | Productos de condensación kg/h pesados               | 1,10  | 2,4   |
| <hr/> |  |       |       |
|       | Rendimientos % en ciclohexanol y ciclohexanona       | 79    | 71    |

20. Los rendimientos son los rendimientos sobre la teoría calculados para la suma ciclohexanol + ciclohexanona sobre el ciclohexano oxidado.

Se comprueba pues que con relación al procedimiento sin hidrogenación el rendimiento se eleva en un 11%.

25. N O T A

30. 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

286669



fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 2 de abril de 1.962, nº 893.036, 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 OXIDACION DEL CICLOHEXANO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de oxidación del ciclohexano, en ciclohexanol y ciclohexanona mediante oxidación en fase líquida por el oxígeno o gas que los contengan, caracterizado porque la oxidación se acopla a una reducción que tenga por objeto transformar en ciclohexanol el hidroperóxido de ciclohexilo y la mayor parte de la ciclohexanona.

15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la oxidación se efectúa en varias fases entre las cuales se intercalan unas fases de reducción.

25. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la oxidación se efectúa en continuo en un reactor con reciclados múltiples, sometiendo el líquido a una reducción en el circuito de retorno del líquido.

30. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las operaciones de oxidación y de reducción se efectúan en continuo o en discontinuo.

2866692 AB



- 11 -

5ª.- Procedimiento de oxidación del ciclohexano, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid, - 2 ABR. 1963  
PHONE-POULENC, S.A.-

GOMEZ ACEBO Y MODEY