

306124



PATENTE DE INVENCION.

P.D. File 700-293.

Your Order No.FA/16988.

306124

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento de oxidación de un hidrocarburo
alicíclico saturado"

Solicitante: ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,
residente en 61 Broadway, New York 6, New York, -
EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con la oxi
dación de hidrocarburos alicíclicos saturados, es
pecialmente cicloexano.

El procedimiento general de oxidación -
5. de hidrocarburos alicíclicos, tales como cicloexano,



306124

- es conocido. En la patente alemana número 1.190.659, por ejemplo, se expone que el ciclohexano puede oxidarse con una mezcla gaseosa de oxígeno-nitrógeno, que contenga un 5 % en volumen de oxígeno, a una temperatura y presión de reacción de 158°C. y 10 atmósferas, respectivamente. El ciclohexano se carga en el sistema a razón de 23 litros por hora, con 8.800 litros por hora de la mezcla gaseosa. En este procedimiento, se emplean naftenato de cobalto y benzaldehído como catalizadores e iniciadores de la reacción de oxidación. Mediante este procedimiento, reacciona un 6 % del ciclohexano cargado y un 69,8 % del material reaccionado consiste en una mezcla de ciclohexanona y ciclohexanol. Sin embargo, este procedimiento, aunque proporciona un método de oxidación de ciclohexano a una mezcla de cetona/alcohol, requiere el uso de catalizadores e iniciadores y sólo resulta una pequeña conversión del ciclohexano. Además, la ciclohexanona y el ciclohexanol constituyen sólo un 70 % aproximadamente de los productos de conversión. Otros métodos de oxidación de átomos de carbono secundarios en hidrocarburos a cetonas incluyen el uso de un bromuro tal como de hidrógeno, de magnesio o de cobalto como catalizador en presencia de un gas que contenga oxígeno molecular. Sin embargo, estos procedimientos han resultado ser comercialmente ineficaces para la oxidación de hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano, puesto que se obtienen buenas producciones sólo con una conversión muy baja por paso de gas, por ejemplo del 5 al 10 %.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

306124



5. Esto requiere una gran manipulación para producir una cantidad sustancial del producto oxidado. Es por consiguiente ventajoso proporcionar un procedimiento que incremente el ritmo de conversión del hidrocarburo alicíclico sin disminución en la producción.

10. Por consiguiente, la invención proporciona un método de oxidación de hidrocarburos alicíclicos saturados a una mezcla de la cetona y alcohol correspondientes, en el que se evita el empleo de costosos catalizadores e iniciadores y se obtiene un ritmo relativamente elevado de conversión del hidrocarburo alicíclico a una mezcla que contiene a la cetona y alcohol correspondientes, con un buen rendimiento.

20. El procedimiento de la invención comprende el calentamiento a 100°C. por lo menos de un hidrocarburo alicíclico en estado líquido bajo presión con una mezcla gaseosa que contenga oxígeno y cloro moleculares, siendo la relación molar entre oxígeno y cloro de 50:1 por lo menos. Ordinariamente, la temperatura es de 100 a 200°C. El procedimiento puede llevarse a cabo adecuadamente en ausencia de luz.

25. A temperaturas superiores a 150°C. se obtienen excelentes producciones de la mezcla cetona/alcohol, pero la temperatura preferida es de 160 a 165°C, puesto que a esta temperatura particular se han observado la mejor conversión del hidrocarburo alicíclico y la mejor producción de la cetona y

30.

306124



alcohol correspondientes.

- Es además preferible que al realizar -
el procedimiento el ritmo de alimentación de la mezcla gaseosa sea de unos 3.000 cm³. por 2.500 c.c. -
5. de hidrocarburo alicíclico por minuto. Este ritmo de alimentación ha resultado suministrar una cantidad continuamente elevada y constante de oxígeno al sistema. A este respecto, se comprenderá que no es esencial ningún ritmo particular de alimentación de
 10. gas para la satisfactoria realización del procedimiento, siempre que la relación entre oxígeno y cloro sea de 50:1 (2% de cloro) o mas, pero preferiblemente inferior a 2.000:1 (0,05 % de cloro). Si la relación entre oxígeno y cloro es inferior al límite inferior crítico de 50:1, por ejemplo de 25:1, -
 15. la reacción del hidrocarburo alicíclico tiende a formar el correspondiente cloruro de hidrocarburo alicíclico, reduciendo así la producción de la mezcla alcohol/cetona. Por otra parte, cuando la relación entre oxígeno y cloro es tan elevada como de
 20. 2.000:1, la reacción tiende a invertir un mayor tiempo para una buena conversión del hidrocarburo alicíclico, puesto que el cloro se encuentra presente solamente en cantidades relativamente pequeñas. Este
 25. cloro es esencial para iniciar la abstracción de un átomo de hidrógeno del hidrocarburo saturado. La explicación teórica es que el gas cloro añadido al sistema de acuerdo con esta invención se emplea como iniciador, es decir para facilitar la abstracción
 30. de un átomo de hidrógeno del núcleo del hidrocarburo

306124



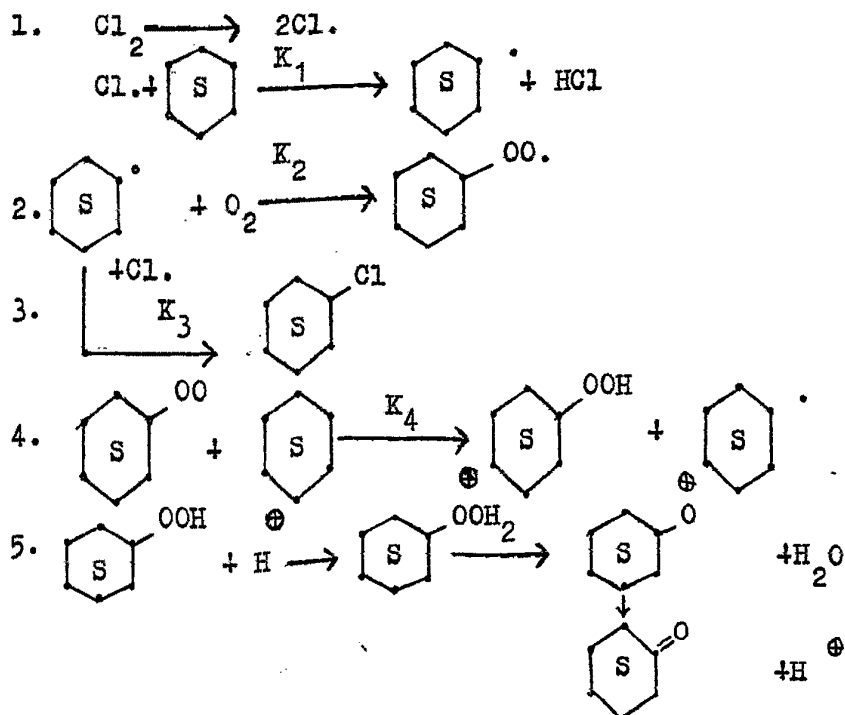
1064

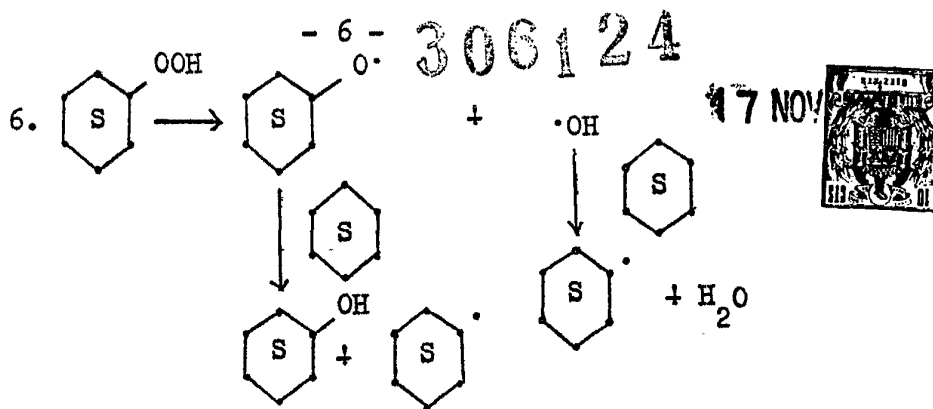
alícyclico saturado, y no se destina a tomar parte - en la reacción por sí mismo. Por consiguiente, si se encuentra presente una excesiva cantidad de cloro - respecto a la cantidad de oxígeno cargada, el cloro

- 5. tenderá a reaccionar para dar un producto de sustitución hidrocarburo alícyclico (en el caso del cicloexano, cloruro cicloexílico) en lugar de una mezcla de productos de reacción de oxígeno-hidrocarburo alícyclico, tal como, en el caso del cicloexano, cicloexanona y cicloexanol.

A fin de ilustrar mas fácilmente la naturaleza de esta invención, se expone el siguiente conjunto de ecuaciones teóricas. Estas ecuaciones representan un mecanismo teórico propuesto a fin de explicar el éxito del presente procedimiento. En estas ecuaciones el cicloexano es hidrocarburo alícyclico saturado, pero podrían exponerse ecuaciones exactamente similares para otros hidrocarburos alícyclicos.

15.





Sin embargo, estas ecuaciones representan solo un mecanismo de reacción teórico, y el procedimiento de esta invención no depende de su corrección.

- El procedimiento de la invención favorece la
5. relación número 2, la formación del radical hidroperoxilo. Si se favorece la tercera ecuación, es decir la reacción de formación del cloruro de hidrocarburo alicíclico, se encontrarán presentes menos radicales hidropoxilos para la formación del correspondiente hidroperoxido. Este último reacciona teóricamente (a) con un átomo de hidrógeno positivamente cargado, como en la reacción número 5, con subsiguiente formación de ciclohexanona y regeneración del átomo de hidrógeno positivamente cargado y formación de agua, o (b), como en la reacción número 6, con formación de ciclohexanol junto con agua y radicales cicloexilos, que pueden reaccionar luego de acuerdo con la reacción número 2.
- 10.
- 15.

- El ritmo de alimentación de cloro en el procedimiento de la invención no es crítico mientras la relación molar entre oxígeno y cloro sea por lo menos de 50:1. Sin embargo, en experimentos de laboratorio, hemos observado que unos ritmos de alimentación de cloro comprendidos entre 1,5 y 22 cm³. por minuto proporcionaban buenas producciones en aparatos tubulares de una longitud de 0,914 m. aproximadamente y un diámetro de 76,20 mm. Naturalmente, los ritmos de alimentación de cloro y oxí
- 20.
- 25.

306124



geno deben estar correlacionados en la práctica de la invención con el tamaño del aparato empleado y con otras variables del procedimiento.

- La temperatura a la que se realiza el procedimiento es crítica para la formación de una elevada producción de la mezcla de cetona/alcohol, junto con una buena conversión, por ejemplo del 15 al 20 % aproximadamente del hidrocarburo alicíclico. Si la temperatura de la reacción es inferior a 100°C, por ejemplo de 90 a 95°C, no se forman cantidades detectables de la cetona y alcohol correspondientes. Sin embargo, cuando se calienta ciclohexano a temperaturas comprendidas por ejemplo entre 152 y 158°C, y a una presión de 5,1 a 5,2 kg/cm², se obtiene una adecuada producción en porcentaje molar de ciclohexanona y ciclohexanol, con satisfactoria conversión del ciclohexano. Aunque estas condiciones de temperatura, tan bajas como de 100°C, están incluidas en el ámbito de la invención, la conversión del hidrocarburo alicíclico se incrementa considerablemente, y se obtienen excelentes producciones (por ejemplo, de ciclohexanona y ciclohexanol cuando se reacciona ciclohexano) bajo las condiciones más preferidas, es decir temperaturas de 160 a 165°C. con suficiente presión, por ejemplo de unas 6,33 kg/cm². ó superiores para mantener al hidrocarburo en estado líquido. Bajo estas condiciones, las producciones en 3 sucesivas pruebas fueron del 71,5; 74,2 y 65,0 % molar, con compresiones del 19,8; 12,5 y 18,4 % molar, respectivamente. En la realización del nuevo procedimiento
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

306124



5. pueden emplearse temperaturas superiores a este nivel preferido, pero generalmente unas temperaturas superiores a 200°C. no son ventajosas, puesto que a estas temperaturas se requiere un gran y costoso aparato para mantener el hidrocarburo alicíclico líquido.

10. El único requisito respecto a presión en el sistema es el de que aquella sea suficiente para mantener el hidrocarburo alicíclico saturado líquido en este estado. Con temperaturas de 152 a 158°C. - aproximadamente, han resultado ser suficientes unas presiones de 5,1 a 5,2 kg/cm², en el caso de cicloexano. La presión necesaria es naturalmente función de la temperatura y depende del hidrocarburo alicíclico saturado.

15. Esta reacción puede efectuarse en cualquier recipiente de reacción adecuado capaz de mantener - los hidrocarburos alicíclicos en estado líquido bajo presión y a temperaturas de 100°C. por lo menos. El reactor estará preferiblemente provisto de medios para la introducción del oxígeno y cloro. Es también - preferible que el aparato esté provisto de un dispositivo para calentar el hidrocarburo alicíclico contenido en el mismo. Como ejemplo de un dispositivo - muy adecuado para tal fin, puede indicarse una camisa de calentamiento a través de la cual pueda pasarse un aceite calentador, tal como aceite de silico - na. Es también deseable que el reactor esté configurado de manera que el cloro y el oxígeno pasen a - través de un gran volumen del hidrocarburo alicíclico

306124



co. Por consiguiente, son preferibles los reactores tubulares.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

5. EJEMPLO 1.

Se preparó un aparato a partir de una tubería de acero-vidrio Pfaudler y se homologó para 10,55 kg/cm². El aparato tenía un diámetro interno de 76,20 mm. y una longitud de 0,914 m. Estaba provisto de una camisa a través de la cual se pasó aceite de silicona, un aceite calentador, para mantener la mezcla de reacción a una temperatura de 150°C. por lo menos. Se cargaron en el reactor 1.950 gramos de cicloexano, cuyo reactor se selló después de someterse a presión con oxígeno. Cuando la presión del reactor era de 6,25 kg/cm²., se abrió la válvula de aguja de salida de gas del reactor jústamente lo suficiente para retener esta presión del reactor mientras se pasaba una corriente lenta de oxígeno a razón de 2.900 a 3.055 cm³. por minuto a través del sistema. Este ritmo fué medido mediante rotómetros calibrados. Luego se aplicó calor al reactor mediante bombeo de aceite de silicona calentado a través de una camisa del reactor. Cuando la temperatura del aceite era de 162-164°C, se inició la alimentación del cloro. El comienzo de la introducción del gas cloro se consideró como el comienzo del periodo de oxidación para la reacción. El cloro fué cargado a razón de 10,5 cm³. por minuto aproximadamente. El porcentaje

306124

17



- molar de cloro en el gas de alimentación era aproximadamente de 0,31 a 0,36. El tiempo de oxidación para esta reacción fué de 3,5 horas, después de lo cual se terminó la alimentación de cloro y se redujo la
5. de oxígeno. Luego se enfriaron el reactor y su contenido mediante la circulación de aceite de silicona que había sido enfriado mediante el paso de agua a través de serpentines en el recipiente calentador del aceite de silicona. Cuando la temperatura se hubo reducido a 55°C, se vació el reactor permitiendo que la presión en el mismo expulsase al producto a través del fondo del reactor. El oxígeno total cargado en el sistema fué de 509 a 704 litros y el gas desprendido fué de 509 litros. La recuperación total fué
15. de 2019 g, 1913 g, en la fase oleosa y 106 g. de residuo. La ganancia total de peso fué de 64 gramos, incluyendo el residuo de lavado acetónico. Un análisis con fractómetro de vapor de la fase oleosa dió los siguientes resultados: Cicloexanona, 11 % en peso;
20. cicloexanol, 6 % en peso; cloro-cicloexano, 1 % en peso y cicloexano, 82 % en peso. En esta prueba se cargaron 23,2 moles de cicloexano, reaccionaron 4,6 moles dando 3,29 moles de mezcla de cicloexanona-cicloexanol en el producto. La conversión fué del
25. 19,8 % molar y la producción del 71,5 % molar, basado en los moles de cicloexano reaccionado.

EJEMPLO 2.

- El aparato y el método fueron los mismos que se describen en el ejemplo 1. Después
30. de cargarse 1.960 gramos de cicloexano en el reactor,

306124



- se selló este, y seguidamente se sometió a presión -
con oxígeno. Cuando la presión del reactor fué de
6,33 kg/cm², se abrió la válvula de salida de gas lo
suficiente para mantener esta presión del reactor -
5. mientras se pasaba una corriente lenta de oxígeno, -
de 2.750 a 3.430 cm³. por minuto, a través del siste
ma. La temperatura del reactor era de 160 a 165°C. -
El cloro se cargó junto con el oxígeno a razón de
1,5 cm³. por minuto. El porcentaje molar de cloro en
10. el gas de alimentación fué aproximadamente de 0,044
a 0,054. El tiempo de oxidación para esta prueba fué
de 5 horas. El oxígeno total cargado fué de 825 a
1.029 litros y el gas desprendido fué de 781 litros.
La recuperación total fué de 2.040 gramos, 1.928 -
15. gramos en la fase oleosa y 112 gramos en el resi
duo. El análisis con fractómetro de vapor dió los
siguientes resultados: Ciclohexanona, 8 % en peso;
ciclohexanol, 3 % en peso; clorociclohexano, una pe
queñísima cantidad como porcentaje en peso, y ci
20. clohexano, 89 % en peso. En esta prueba, se carga
ron 23,3 moles de ciclohexano y reaccionaron 2,9 mo
les, dando 2,15 moles de mezcla de ciclohexanona-ci
clohexanol en el producto. La conversión fué de -
12,5 % molar y la producción del 74,2 % molar.
25. EJEMPLO 3.
- El aparato y el método fueron los mismos
que se describen en el ejemplo 1. Después
de cargarse 1.980 gramos de ciclohexano en el reac
tor, se selló éste, sometién dose luego a presión -
30. con oxígeno. Cuando la presión fué de 6,33 kg/cm²;

306124

17



se abrió la válvula de salida de gas lo suficiente para mantener esta presión en el reactor mientras - se pasaba una corriente lenta de oxígeno, de 3.180 a 3.600 cm³. por minuto, a través del sistema. La

5. temperatura del reactor era de 163 a 165°C. El cloro se cargó a razón de 22 cm³. por minuto. El porcentaje molar de cloro en el gas de alimentación - fué aproximadamente de 0,61 a 0,69.

El tiempo de oxidación de esta prueba

10. fué de 3,5 horas. El oxígeno total cargado fué de 668 a 756 litros y el gas desprendido fué de 533 litros. La recuperación total fué de 2.122 gramos, - 1.815 gramos en la fase oleosa y 211 gramos en la fase residual, que incluía 121 gramos de residuo y

15. 90 gramos de aceite. También se produjeron 74 gramos de agua. El análisis con el fractómetro de vapor de la fase oleosa dió los siguientes resultados: Ciclohexanona, 7 %, en peso; ciclohexanol, 4 % en peso; clorociclohexano, 0,5 % en peso y ciclohexano, -

20. 88,5 % en peso.

En esta prueba se cargaron 23,5 moles de ciclohexano y reaccionaron 4,4 moles, dando 2,8 moles de mezcla de ciclohexanona-ciclohexanol en el producto. La conversión fué del 18,4 % molar y la

25. producción del 65,0 % molar.

En los anteriores ejemplos se ha empleado ciclohexano como hidrocarburo alicíclico, pero pueden emplearse sin ninguna variación en el procedimiento manipulativo otros hidrocarburos alicíclicos, en particular derivados ciclohexanos nuclea-

30.

306124

17



- res sustituidos, tales como metil-ciclohexano. Asimismo, aunque el gas que contiene oxígeno, empleado en los anteriores ejemplos, era oxígeno puro, pueden emplearse en lugar de aquel aire, es decir una mezcla
5. de nitrógeno y oxígeno, siempre que se observe la requerida relación molar entre oxígeno y cloro. Naturalmente, cuando se emplea aire, será necesario un mayor volumen de gas que contenga oxígeno, debido al porcentaje relativamente pequeño de oxígeno contenido en aquel.
- 10.

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
15. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Estados Unidos de América con fecha 18 de Noviembre
20. de 1.963 bajo el número 324.277 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
25. "Procedimiento de oxidación de un hidrocarburo alicíclico saturado", caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- "Procedimiento de oxidación de un hidrocarburo alicíclico saturado" con oxígeno gaseoso, al alcohol y cetona correspondientes a temperatura
- 30.



30612417

- ra y presión elevadas, caracterizado porque el citado hidrocarburo alicíclico se calienta por lo menos a 100°C. en estado líquido bajo presión, con una mezcla gaseosa que contenga oxígeno y cloro moleculares, siendo la relación molar entre oxígeno y cloro de 50:1 por lo menos.
5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado, porque el citado hidrocarburo alicíclico saturado se calienta entre 100 y 200°C.
10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 2ª, caracterizado, porque el citado hidrocarburo alicíclico se calienta por lo menos a 150°C.
15. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, caracterizado, porque el citado hidrocarburo alicíclico se calienta entre 160 y 165°C.
20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado, porque el citado hidrocarburo alicíclico es ciclohexano o metilciclohexano.
25. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado, porque la relación molar entre oxígeno y cloro es de 50:1 a 2.000:1.
- 7ª.- "Procedimiento de oxidación de un hidrocarburo alicíclico saturado"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

306124



1964

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

Madrid,

1964

ALLIED CHEMICAL
CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y CA