

3119261



1er. CERTIFICADO DE ADICION

Case-563A
=====

Memoria Descriptiva

sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 275.393 concedida el 29 de marzo de 1.962, por: "Procedimiento de producción de ácido adípico a partir de material que contenga ciclohexanona".

- - - - -

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016, EE. UU. de A.

- - - - -

Esta solicitud se relaciona con un proceso para la producción de ácido adípico mediante la oxidación de material que contiene ciclohexanona y particularmente con la realización de la oxidación a temperaturas del orden

5.



de 65° a 85° C aproximadamente, que aumenta al progresar la oxidación, por ejemplo de una manera escalonada.

- Es sabido que el cicloexano pue
5. de oxidarse catalíticamente mediante oxígeno - molecular en aceites que contengan cicloexano- na y cicloexanol, habiéndose descrito procesos para producir ácido adípico, que comprenden la separación de cicloexanona del cicloexanol y -
10. otros productos oxigenados con que se forma, y la subsiguiente oxidación de la cicloexanona con oxígeno molecular. El arte se halla enfren- tado con el problema de proporcionar un proce- so para obtener mejoradas producciones de áci- do adípico a partir de productos de oxidación
15. del cicloexano, de una manera económicamente - factible.

- Los descubrimientos asociados a la invención y relacionados con la solución de
20. los citados problemas, y los objetos consegui- dos de acuerdo con la invención tal como aquí se expone, incluyen la provisión de:

- Un procedimiento para la produc- ción de ácido adípico a partir de material que
25. contiene cicloexanona, que comprende la puesta en contacto de dicho material con oxígeno mole- cular en una zona de oxidación en presencia de un catalizador tal como manganeso, o manganeso más cobre, a temperaturas de reacción crecien- tes escalonadamente, del orden de 65 a 85° C y
- 30.

344020

- 3 -



la separación de ácido adípico de ello.

Tal proceso, en el que el material inicial es una mezcla obtenida por la oxidación de ciclohexano.

5. Tal proceso, llevado a cabo en disolvente de ácido acético, en el que se mantiene la temperatura en el orden de 69 a 80°C, preferiblemente 65 a 75°C de 1 a 4 horas y luego a una temperatura superior durante el período restante, preferiblemente de 75 a 85°C, y a una presión del valor atmosférico hasta 70,31 kg/cm². aproximadamente.
- 10.

Tal proceso, en el que el catalizador comprende manganeso.

15. Tal proceso, en el que el catalizador comprende manganeso y cobre.

Tal proceso, en el que el primer período es de 3 horas y el segundo de 4 horas aproximadamente.

20. Tal proceso, en el que, después de separar ácido adípico, el residuo es recirculado a la segunda zona de oxidación.

Y otros objetos, que resultarán evidentes al exponerse seguidamente detalles o

25. versiones de la invención.

Para indicar más plenamente aún la naturaleza de la presente invención, se ofrecen los siguientes ejemplos de procedimientos típicos, en los que partes y porcentajes lo son por peso, salvo indicación en contrario, enten-

- 30.



diéndose que estos ejemplos se presentan sólo como ilustrativos, no pretendiéndose con ellos limitar el ámbito de la invención.

EJEMPLO 1

5. Se añade cicloexano (7500 partes) y un catalizador (tal como 10 partes por millón de naftenato de cobalto) a una primera zona de oxidación mantenida a una temperatura de 125 a 150° C y a una presión de 10,55 kg/cm²
10. (a fin de mantener al cicloexano en fase líquida). Se pasan burbuja de aire a través del cicloexano durante hora y cuarto aproximadamente, a razón de 14,2 dm³/m. medidos en condiciones normales. Aproximadamente un 10% del cicloexano se convierte en aceite que contiene cicloexanona, cicloexanol y otros compuestos oxigenados.
15. La mezcla en reacción es enfriada a 25°C aproximadamente y filtrada para separar ácido adípico sólido. Todo el cicloexano es separado del filtrado por destilación y devuelto a la primera zona de oxidación para su ulterior conversión, quedando 750 partes de aceite.
20. Se mezcla el aceite o residuo (396 partes) con 744 partes de ácido acético y 1,4 partes de acetato de manganeso (que puede aumentarse con acetato de cobre) y se pasa la mezcla a una segunda zona de reacción. Se pasa una mezcla de oxígeno (7% en nitrógeno) a través de la mezcla líquida a razón de 680,4
25. kg/hr a una presión de 7,03 kg/cm² durante un
- 30.

31-926

- 5 -



- período de unas siete horas. La temperatura es de 70° C durante 3 horas y de 80° C durante las 4 horas restantes. Luego se enfría la mezcla en reacción y se separa ácido adípico; por 100 partes de ciclohexano consumido, se obtiene una producción total de 75,0 partes de ácido adípico.
5. Si se desea, la masa del filtro de la primera fase puede disolverse en la mezcla reactiva de la segunda fase inmediatamente antes de enfriarse; si se hace esto, la producción total de ácido adípico será mayor aún que la anteriormente señalada.
- 10.

EJEMPLOS COMPARATIVOS A, B y C

- En las pruebas siguientes, se repite el ejemplo 1 con la excepción de que cada reacción de segunda fase se lleva a cabo a una sola temperatura. Se obtiene una producción total de 62,2 partes de ácido adípico a 90° C (C), 69,8 partes de 80° C (B) y 69,3 partes a 70° C (A).
- 15.
- 20.

- Esto muestra claramente que el proceso de la presente invención proporciona una producción de material marcadamente mejorada. Además esta producción mejorada se consigue prácticamente sin adicional inversión de capital.
- 25.

Similares resultados se obtienen en la oxidación de ciclohexanona o mezclas de ella con ciclohexanol en cantidad menor.

- Se obtienen resultados comparables a los precedentes con varias modificaciones, in-
- 30.



- cluyendo las siguientes. En la primera fase de la oxidación de cicloexano, la mezcla debe mantenerse a 125 a 175°C aproximadamente y a una presión de 3,52 a 35,15 kg/cm². aproximadamente.
5. Pueden utilizarse temperaturas superiores, pero éstas requerirán, naturalmente, superiores presiones a fin de que el cicloexano se mantenga en fase líquida. La conversión del cicloexano puede ser del orden -
10. del 3 al 20% aproximadamente. Deseablemente, la conversión es del orden del 10 al 20%, siendo preferible utilizar una conversión del 10 al 15% aproximadamente. Si la conversión del cicloexano es inferior al 3-5% aproximadamente,
15. surgen dificultades en la operación de separar el cicloexano del aceite. No son deseables conversiones superiores al 20%, porque en general al aumentar la conversión en esta primera fase de oxidación del cicloexano, la relativa producción de cicloexanona y cicloexanol,
20. basada en el cicloexano convertido, desciende y la producción relativa de productos laterales aumenta.
25. En la oxidación del aceite, o material que contenga cicloexanona, la temperatura de la mezcla de reacción de oxidación es mantenida en un periodo a una temperatura del orden de 65 a 80°C., por cerca de 1 a 4 horas. Subsecuentemente la temperatura de la mezcla de reacción es elevada, en un segundo periodo, en por
- 30.

31003

- 7 -



- lo menos 5°C., sobre la temperatura del primer periodo, llegando a ser del orden de 75 a 85°C. La mezcla es mantenida en el segundo periodo - hasta que la reacción se completa, generalmente, cerca de 1 a 10 horas, a la temperatura dicha anteriormente del segundo periodo.
- 5.
- Es posible conducir la oxidación de tal manera que la temperatura de oxidación aumente continuamente o de manera escalonada durante la reacción total. En tal práctica, la temperatura en dicho primer periodo es la temperatura media, del orden de 65 a 80°C., cuya mezcla de reacción es mantenida por cerca de 1 a 4 horas en tanto que en dicho segundo periodo la temperatura media es por lo menos 5°C., más alta que la temperatura del primer periodo, y en la cual la mezcla de reacción es mantenida por cerca de 1 a 10 horas. La presión es tal que - la presión parcial del oxígeno es por lo menos
- 10.
- 15.
- 20.
- 0,07 kg/cm². La presión total es normalmente - desde la atmosférica hasta cerca de 70,31 kg/cm², deseablemente de 3,52 a 14,06 kg/cm². Pueden - ser usadas presiones más altas, si se desea. El ritmo a que se introduce el gas conteniendo oxigeno atmosférico, en cada una de las fases de - oxidación viene dado por lo menos en parte, por la configuración geométrica de la zona particu- lar de reacción utilizada. Este no debe ser tan grande que cause rebosamiento o arrastre indesea- do del material que está siendo oxidado.
- 25.
- 30.



Pueden utilizarse varias cantidades del aceite producido por la oxidación del ciclohexano como iniciador para la oxidación de primera fase de otra carga de ciclohexano. En general, no es necesario utilizar más de 0,5 a 1 parte de aceite por 100 partes de ciclohexano objeto de oxidación, entendiéndose que pueden emplearse mayores cantidades.

En lugar de ácido acético, el medio reactivo en la segunda fase puede ser cualquiera de los ácidos carboxílicos saturados que tengan 2 a 6 átomos de carbono por molécula, clorobenceno o alcohol t-butílico. En general, puede utilizarse casi cualquier sustancia que actúe de disolvente de los reactivos y que no sea oxidada o, al menos, no lo sea fácilmente. Un cambio de disolvente puede requerir un cambio en el anión de la sal usada para la disolución del catalizador de manganeso y, cuando se emplee, del catalizador de cobre. En ácido acético, estos iones metálicos pueden usarse como acetatos, pero en clorobenceno la insolubilidad de los acetatos exige que los catalizadores de iones metálicos se usen como naftenatos u otras sales solubles.

A la vista de lo que antecede, resultará evidente para el especialista en la materia la posibilidad de introducir variaciones y modificaciones, que se pretende incluir en la invención, salvo en los casos que no caigan en el ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

341925



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que
5. las disposiciones 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 Norteamérica, con fecha 17 de abril de 1.964, bajo el número Ser. No. 360.729, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
10. se solicita ser certificado de adición sobre:
15. "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 275.393 CONCEDIDA EL 29 DE MARZO DE 1.962, POR: "PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ACIDO ADIPICO A PARTIR DE MATERIAL QUE CONTENGA CICLOEXANONA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
25. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 275.393 concedida el 29 de marzo de 1962, por: "Procedimiento de producción de ácido adípico a partir de material que contenga ciclohexanona", caracterizadas porque comprende el mantener la oxidación en la segunda fase de oxidación en un primer periodo a una temperatura del orden de 65 a 80°C,
30. durante 1-4 horas y luego elevando la temperatura



de oxidación en un segundo periodo en por lo me- nos 5°C por encima de dicha temperatura del pri- mer periodo siendo dicha temperatura en el 2º pe- riodo del orden de 75 a 85°C.

5. 2ª.- Mejoras según la reivindica- ción 1, caracterizadas porque dicha segunda fase de oxidación es mantenida inicialmente en un pri- mer periodo a una temperatura del orden de 65 a 75°C.

10. 3ª.- Mejoras según la reivindica- ción 1, caracterizadas porque dicha segunda fase de oxidación es mantenida en un primer periodo a una temperatura del orden de 70°C durante cerca de tres horas y en el segundo periodo a 80°C du- rante cuatro horas.

15. 4ª.- Mejoras introducidas en el - objeto de la patente principal nº 275.393 conce- dida el 29 de marzo de 1.962, por: "Procedimien- to de producción de ácido adípico a partir de ma- terial que contenga ciclohexanona", tal y como - queda sustancialmente descrito en la presente Me- moria.

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

25.

Madrid,

17 ABR 1965

FALCON INTERNATIONAL, INC.,

GOMEZ AÑEDO Y MODER