

321550

PATENTE DE INTRODUCCION

O.Z. 19 333  
=====



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de alcoholes y cetonas por oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos".

-----

*Solicitante:* BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, -  
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein, República Federal Alemana.

INVENTORES: Dr. HANS JOACHIM WALDMANN, ERNET PLAUTH, y Dr. OTTO.  
GOEHRE.

-----

En la actualidad la obtención de alcoholes y cetonas a partir de hidrocarburos cicloalifáticos por tratamiento de estos últimos con oxígeno o gases oxigenados en la fase líquida, se realiza en varios recipientes de reacción dispuestos en

5.



serie. Los productos de oxidación se lavan después de salir de cada etapa de la oxidación, con el objeto de aumentar los rendimientos y evitar la formación de subproductos desfavorables.

5. En la mayoría de los procedimientos de oxidación en varias etapas, se opera con grados de conversión reducidos para aumentar los rendimientos, ya que se sabe que éstos disminuyen con grados de conversión crecientes. En estos procesos, se impone por
10. lo tanto la necesidad de eliminar grandes cantidades de sustancias de partida quedadas sin transformar, de la mezcla de oxidación. La eliminación, por destilación, de estas sustancias de partida no transformadas necesaria antes de efectuar la descomposición
15. propiamente dicha de los productos de oxidación, requiere cantidades relativamente elevadas de energía.

- Según lo indicado en la patente -
20. alemana 859.465, la oxidación del ciclohexano es una reacción exotérmica, por lo cual basta un calentamiento exterior de los recipientes de reacción, para originarla. Una vez originada la reacción, puede prescindirse de todo calentamiento ulterior de los reactores, gracias al calor liberado en el transcurso de
25. la reacción. Además la patente estadounidense - 2.615.921 se refiere a una posibilidad para emplear útilmente el calor de reacción liberado, es decir por ejemplo en el precalentamiento de las sustancias de partida.

30. Encontróse, pues, que en cuanto -

321550



- al aprovechamiento y economía de calor, el procedimiento resulta sumamente ventajoso si la mezcla de reacción caliente saliente de cada recipiente de oxidación y obtenida por introducción de las sustancias a oxidar y oxígeno o gases oxigenados, a una temperatura inferior a la de reacción y a presión elevada, en los recipientes de reacción dispuestos en serie, en los que las sustancias reaccionantes se mantienen en movimiento circulante, se conduce - a la presión de reacción - a través de un intercambiador de calor en el que la mezcla cede su calor indirectamente a - la mezcla líquida lavada de presión casi normal, descargada del último recipiente de reacción y compuesta de productos de oxidación y sustancias de partida, descomponiendo luego, por destilación, la mezcla parcialmente evaporada en los intercambiadores de calor, en los productos de oxidación y la sustancia de partida quedada sin transformar. En este caso, conviene conducir la mezcla de oxidación descargada del primer intercambiador de calor a través de un segundo intercambiador de calor, para que ceda su calor residual a la sustancia de partida a oxidar.

- En cuanto a las sustancias de partida, se emplean cicloparafinas tales como ciclohexano o ciclooctano.

- Como de costumbre, la sustancia de partida y el oxígeno o bien el aire se introducen juntos o por separado, en el primer recipiente de reacción, siendo la temperatura de la sustancia a oxidar, en el momento de entrar en el reactor, conve



- nientemente en por lo menos 10, preferentemente 15 a 40°C inferior a la temperatura de reacción a la cual transcurre la oxidación en este recipiente de reacción. El oxígeno o aire se introduce en el recipiente de reacción en estado frío o ligeramente precalentado, eventualmente junto con los catalizadores en cada caso empleados. La introducción simultánea del catalizador y el oxígeno o aire permite mantener aquél en estado de fina repartición. En cuanto a los catalizadores, entran en consideración el cobalto, el titanio, el vanadio, el cromo y el manganeso, empleados convenientemente en forma soluble en aceite, por ejemplo en forma de naftenatos, acetatos o formiatos, habiéndose obtenido resultados óptimos con naftenato de cobalto.
- 5.
- 10.
- 15.

La temperatura de reacción está comprendida entre 100 y 180°C, especialmente entre 125 y 150°C, y la presión de reacción, entre 3 y 50 at, convenientemente entre 3 y 35 at.

20. Entre los reactores adecuados, figuran los recipientes con agitador y las torres de reacción verticales provistas de elementos tubulares con los extremos distantes del suelo del recipiente de reacción, de forma que la introducción de las sustancias de partida y del aire en el fondo del reactor pueda facilitar la puesta en circulación de la mezcla de oxidación. Esta circulación puede verificarse también con ayuda de tuberías de retorno exteriores. Conviene hacer circular una masa de por lo menos 10, preferentemente 20 a 50 veces la cantidad
- 25.
- 30.

321550

- 5 -



de sustancias de partida introducidas. Mediante dispositivos de refrigeración incorporados, se puede bajar la temperatura de la masa circulante.

5: A continuación, se lava la mezcla de oxidación de forma usual con agua, después de efectuar un intercambio de calor entre esta mezcla y el producto de oxidación lavado, de presión disminuida o nula, procedente de la última etapa, en un intercambiador de calor dispuesto detrás del primer recipiente de reacción.

10: Puede lavarse después de salir la mezcla de cada recipiente de reacción, siendo, sin embargo, importantísimo que por lo menos se efectúe un lavado con agua después del último recipiente de reacción, operación que se realiza conforme a los métodos conocidos descritos en las patentes alemanas 1.009.625 y 1.046.610.

15: Después de eliminar el agua del lavado de la mezcla de oxidación y calentarla eventualmente, la mezcla se introduce, junto con oxígeno o aire o por separado, en el siguiente recipiente de reacción. La mezcla de oxidación descargada de este reactor se conduce luego convenientemente a otro intercambiador de calor, en el cual se encuentra como substancia absorbente del calor la mezcla de oxidación lavada y de presión disminuida del primer intercambiador de calor, para ser enfriada, lavada y liberada luego del agua de lavado. Esta forma de proceder permite operar con dos hasta seis y más recipientes de reacción, cada uno seguido de un intercambia-

20:

25:

30:



- dor de calor. Conviene lavar la mezcla de oxidación líquida descargada de la última etapa con agua nueva, mientras que la mezcla de oxidación procedente de las etapas de oxidación anteriores se tratan con el agua de lavado de la última etapa. Resulta ventajoso someter la mezcla de oxidación de la última etapa de oxidación, después de lavarla con agua, a un tratamiento con una disolución acuosa de hidróxido o carbonato alcalino, por ejemplo una disolución al 5 hasta al 35 por 100, aplicando una temperatura algo elevada comprendida por ejemplo entre 50 y 95°C. A continuación, se elimina la disolución de hidróxido o carbonato alcalino de la mezcla de oxidación para someter ésta a otro lavado con agua. Después de reducir parcial o totalmente la presión de la mezcla de oxidación, debiendo la presión convenientemente ser en por lo menos 10, preferentemente en hasta 20 at inferior a la de la reacción, se lleva la mezcla al intercambiador de calor dispuesto detrás de la primera etapa de oxidación. Conviene reducir la presión hasta quedar un valor residual inferior a 3 at, pudiéndose reducir la presión igualmente a un valor inferior a 760 mm Hg. En este intercambiador de calor la mezcla de oxidación lavada de presión reducida absorbe parte del calor de la mezcla de oxidación procedente del primer recipiente de reacción cuya presión es todavía la de la reacción, gracias a un intercambio indirecto de calor. En esta operación, se evapora una parte considerable de la substancia de partida quedada sin transformar y contenida en la
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.

321550

- 7 -

-8 ENE 1966



- mezcla de oxidación lavada de presión disminuida. Conviene conducir la mezcla de oxidación parcialmente - evaporada igualmente a través de los demás intercambiadores de calor dispuestos detrás de los recipientes
5. de las etapas de oxidación subsiguientes, los cuales pueden ceder las mismas cantidades de calor, de forma que por lo menos la mayor parte de la sustancia de partida no transformada contenida en la mezcla es convertida en vapor, antes de efectuarse la destilación
10. propiamente dicha. En cuanto a economía y aprovechamiento de calor, se obtienen resultados óptimos en el caso de reducir la presión del producto de oxidación lavado, según lo indicado más arriba, a un valor inferior a 3 at, por ejemplo a 1 at, convirtiéndose en vapor, gracias al calor recuperado, hasta el
15. 80 por 100 de los hidrocarburos cicloalifáticos quedados sin transformar.

- A continuación, se libera la mezcla de oxidación medio líquida, medio evaporada, por
20. destilación de las partes residuales de sustancia - de partida no transformada. En el fondo de la columna de destilación, la temperatura es en 20 hasta 80°C superior a la temperatura de ebullición de la sustancia de partida. Opérase convenientemente conforme al procedimiento descrito en la patente alemana -
25. 1.067.429. La descomposición del producto de oxidación en alcoholes y cetonas se realiza luego a temperatura elevada. La mezcla de oxidación saliente del recipiente de reacción y que, en el primer intercambiador de calor, ya ha cedido parte de su calor al -
- 30.



5. producto de oxidación lavado de presión disminuida para la evaporación de las sustancias de partida no transformadas, puede conducirse a través de un segundo intercambiador de calor, en el que cede cantidades ulteriores de calor a las sustancias de partida a oxidar.

10. Este procedimiento ofrece la ventaja de que, gracias al intercambio de calor indirecto entre la mezcla de oxidación caliente cuya presión es la de la reacción, y la mezcla de oxidación lavada de la última etapa, de presión disminuida o nula, la destilación subsiguiente de la mezcla puede realizarse con un consumo mínimo de energía, con lo cual es posible aprovechar la mayor parte del calor de la mezcla de oxidación saliente de cada etapa para la operación de destilación. En el caso de prescindir del intercambio de calor descrito, se impondría la necesidad de eliminar por refrigeración el calor de la mezcla de oxidación saliente del recipiente de reacción y de suministrar de otras fuentes la energía necesaria para destilar la totalidad de las sustancias de partida no transformadas.

25. La realización de la oxidación propiamente dicha y el tratamiento de los productos de oxidación con agua y eventualmente con disolución de hidróxido o carbonato alcalino no constituyen objetos de la presente invención, por lo cual no se extiende a ellos la protección reivindicada de la presente invención.

30. Ejemplo:

321550



9 m<sup>3</sup> de ciclohexano compuesto de ciclohexano nuevo y ciclohexano quedado sin transformar y separado por destilación de los productos de oxidación, se introducen a 60°C, por el conducto 1, en el intercambiador de calor 2 y luego en el intercambiador de calor 3: en el primero, se realiza un precalentamiento a 70°C, en el segundo, a 80°C. El aumento ulterior del calor a la temperatura necesaria lo recibe la substancia de partida en el precalentador 4 calentado por gases. El ciclohexano entra con una temperatura de 100°C en el reactor 5 de 4 m<sup>3</sup> de capacidad. Este reactor va provisto de un tubo interior fijo cuyo diámetro es en un quinto hasta un tercio inferior al diámetro interior del recipiente. Este tubo cuya longitud es en una cuarta parte más corta que la altitud interior del reactor, está dispuesto en el interior del reactor de forma que entre los extremos del tubo y los del recipiente existe un espacio libre. Al mismo tiempo, introducese en este recipiente por el conducto 6 y a través de la bomba 7, 300 m<sup>3</sup> de aire y 15 g de cobalto en forma de una disolución de naftenato de cobalto en ciclohexano. La temperatura de la reacción asciende a 140°C, la presión, a 25 at. Debido a la introducción de las substancias de partida y el aire en el fondo del reactor se forma una corriente ininterrumpida la cual lleva la mezcla de reacción, en el interior del tubo fijo, hacia arriba y de allí hacia abajo, a través del espacio libre entre el tubo fijo y la pared exterior. Parte de la mezcla de oxidación



se escapa por el extremo superior del reactor 5, por el conducto 8, a una temperatura de 140°C, y después de mezclarse con 135 kg de agua de lavado saliente - del conducto 11, es llevada sin disminución alguna -

5. de la presión, a un intercambiador de calor 9 con paredes resistentes a la presión; en este dispositivo, cede su valor, a través de las paredes del tubo, a la mezcla de oxidación lavada cuya presión ha sido - reducida a la atmosférica, siendo ella misma enfriada a 90°C. A continuación, la mezcla de oxidación del reactor 5 es introducida por el conducto 10 en el intercambiador de calor 3, en el cual cede cantidades

10. ulteriores de calor a la sustancia de partida a oxidar, siendo al mismo tiempo enfriada a 80°C. Por el conducto 12, la mezcla de oxidación entra luego en -

15. el separador 13, en el cual son separadas las partes gaseosas y vaporosas como también el agua del lavado. Los componentes gaseosos y vaporosos se escapan por el conducto 14, mientras que el agua del lavado, es

20. decir la capa inferior, es descargada por el conducto 15. A través del conducto 16, la mezcla de oxidación lavada de unos 80°C pasa luego al precalentador calentado 17, en el cual es recalentada a 100°C. En la estufa de reacción 18 - de las mismas dimensiones

25. y construcción que el reactor 5 -, se repite el tratamiento de oxidación en las mismas condiciones, es decir que se introducen 300 m<sup>3</sup>/hora de aire y 15 g - de cobalto por el conducto 19 y a través de la bomba 20 y se calienta la mezcla a 140°C. Esta mezcla de

30. oxidación caliente de 140°C se mezcla con 135 kg de

321550

- 11 -



- agua de lavado saliente del conducto 11, se introduce luego por el conducto 21 en el intercambiador de calor 22, en el cual cede su calor a la mezcla de oxidación de presión reducida que sale del intercambiador de calor 9, y se introduce luego a una temperatura de 90°C y a través del conducto 23, en el intercambiador de calor 2, donde cede cantidades ulteriores de calor al ciclohexano a oxidar. La mezcla de oxidación enfriada a 80°C entra, a través del conducto 24, en el separador 25: los componentes volátiles se escapan por el conducto 26, mientras que el agua del lavado se descarga por el conducto 27 y la mezcla de oxidación líquida sale por el conducto 28. A continuación, se añaden a la mezcla de oxidación 250 kg de agua nueva procedente del conducto 29, llevándose la mezcla luego al separador 30, en el cual el agua del lavado es eliminada. El agua del lavado sale por el conducto 11, añadiéndose una parte a la mezcla de oxidación en el conducto 12 delante del separador 13 y la otra parte, a la mezcla contenida en el conducto 24, delante del separador 25. Después de salir la mezcla de oxidación líquida lavada, por el conducto 31, del separador 30, se mezcla con 120 kg/hora de lejía sódica al 15 por 100 procedente del conducto 32, y se lleva luego al separador 33, del cual se descarga la lejía por el conducto 34. La mezcla de oxidación líquida sale por el conducto 35 y, después de mezclarse con 120 kg de agua nueva saliente del conducto 29, es llevada al separador 36.
- La disolución acuosa se descarga

321550



5. por el conducto 37, mientras que la mezcla de oxidación sale por el conducto 38; con ayuda de la válvula 39 su presión es reducida a la atmosférica, después de lo cual se lleva, a través de los intercambiadores de calor 9 y 22, a la instalación de destilación.

10. Sepáranse por destilación de la mezcla de oxidación 8,5 m<sup>3</sup> de ciclohexano. En una segunda etapa de destilación, se obtienen 110 kg de ciclohexanona y 160 kg de ciclohexanol.

15. 6 m<sup>3</sup> de los 8,5 m<sup>3</sup> de ciclohexano contenidos en la mezcla de oxidación son evaporados gracias al intercambio de calor entre la mezcla de oxidación caliente descargada de los dos recipientes de reacción y la mezcla de oxidación lavada de presión reducida, con lo cual se hace una economía de unas 360 000 kcal, en la operación subsiguiente de destilación. En cambio, en el caso de reducir la presión de la mezcla de reacción ya antes de efectuar el intercambio de calor, no es posible conseguir esta economía de calor aprovechable en la operación subsiguiente de destilación.

N O T A

25. 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solici-

30.

321550

- 13 -



ta Patente de Introducción por 10 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOLES Y CETONAS POR OXIDACION DE HIDROCARBUROS CICLOALIFATICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de alcoholes y cetonas por oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos en fase líquida a temperaturas comprendidas entre 100 y 180°C y presiones comprendidas entre 3 y 50 at, en varios recipientes de
10. reacción dispuestos en serie y eventualmente en presencia de catalizadores de oxidación, introduciendo las sustancias de partida a oxidar y oxígeno o gases oxigenados a una temperatura inferior a la de
15. reacción y a presión elevada, en los recipientes de reacción dispuestos en serie, en los cuales las sustancias reaccionantes se encuentran en movimiento -
20. circulante, aprovechando el calor de reacción liberado mediante intercambio de calor y transformando los productos de oxidación por destilación, después de
25. someterlos a procesos de lavado con agua y eventualmente con hidróxido o carbonato alcalino, caracterizado porque se conduce primero la mezcla de reacción caliente saliente de cada recipiente de reacción, a la presión de la reacción, a través de un intercambiador -
30. de calor en el cual, cede su calor indirectamente a la mezcla líquida lavada de presión parcial o totalmente reducida, descargada del último recipiente de reacción y que se compone del producto de oxidación y de sustancias de partida, para reducir luego parcial o totalmente la presión y descomponer finalmen-



te por destilación usual, la mezcla parcialmente eva-  
porada en los intercambiadores de calor, en el pro-  
ducto de oxidación y la sustancia de partida.

5. 2ª.- Procedimiento según la reivin-  
dicación 1, caracterizado porque se introduce la mez-  
cla de reacción caliente descargada del recipiente de  
reacción y que ha atravesado ya el primer intercambia-  
dor de calor, en un segundo intercambiador de calor,  
en el cual cede cantidades ulteriores de calor a la  
10. sustancia de partida a oxidar.

3ª.- Procedimiento para la obten-  
ción de alcoholes y cetonas por oxidación de hidrocar-  
buros cicloalifáticos; tal y como queda sustancialmen-  
te descrito en la presente Memoria, y dibujos.

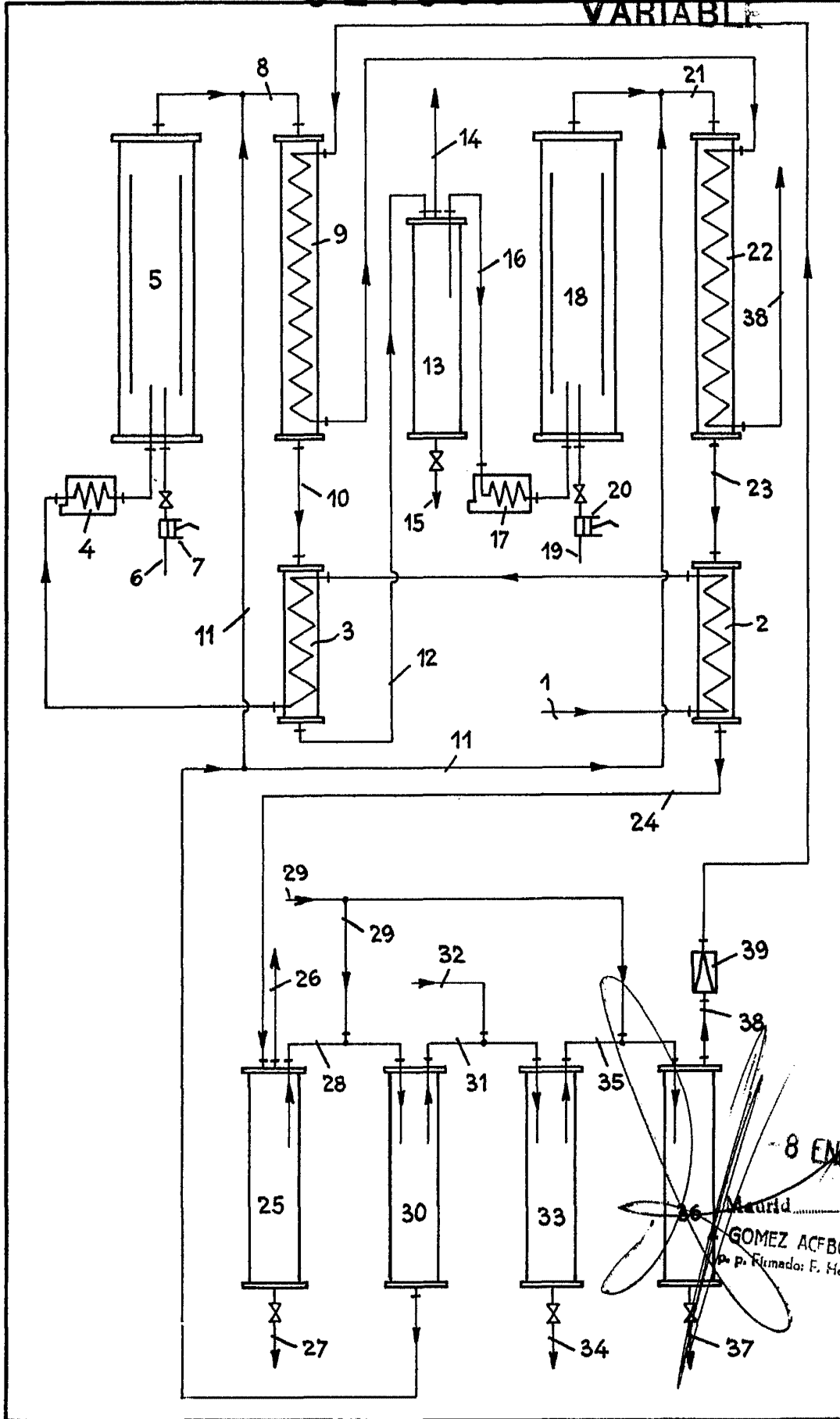
15. Esta Memoria consta de catorce ho-  
jas escritas a máquina por una sola para

Madrid

8 ENE 1966  
BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P. Firmado: F. Hernández Ruiz

# 321550 ESCALA VARIABLE



10

8 ENL 1960

Madrid  
 GOMEZ ACEBO Y MOYER  
 p. Firmado: F. Hernández