



PATENTE DE INTRODUCCION

O.Z. 19266/337.

321710

Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento catalítico para la oxidación de
hidrocarburos cicloalifáticos en fase líquida"

- - - - -

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

Inventores: Dr. WALTER SIMON; Dr. HANS JOACHIM WALDMANN, y
Dr. OTTO GOEHRE.

- - - - -

Es conocida la obtención de alcoholes y
cetonas a partir de hidrocarburos cicloalifáticos,
por ejemplo ciclohexano, por tratamiento de estos
últimos, en la fase líquida, con oxígeno o gases
oxigenados, a temperatura y presión elevadas y en

5.

321710.3E



-2-

- presencia de catalizadores de oxidación. No es tampoco desconocido el hecho de que esta oxidación se realiza en varios recipientes de reacción dispuestos en serie y de que antes de terminada la oxidación, se efectúa un lavado intermedio con agua de por lo menos parte de la mezcla de oxidación y de que la mezcla obtenida después de terminada la oxidación se mezcla con agua, después de lo cual se separa la capa acuosa, se elimina por destilación el hidrocarburo cicloalifático
5. quedado sin transformar y se separan finalmente los productos de oxidación por destilación. Una característica especial de este procedimiento consiste en lavar la mezcla de oxidación con agua después de cada etapa del proceso de oxidación, utilizándose para el
10. lavado de la mezcla de oxidación procedente de la última etapa las aguas de lavado de las etapas anteriores, pudiéndose añadir a éstas también el agua formada durante la oxidación misma. Sólo después de terminar las citadas operaciones de lavado, se procede a la separación por destilación, con el objeto de obtener los
15. productos en forma pura. Al realizar este procedimiento durante períodos prolongados en escala industrial, se producen, sin embargo, obstrucciones en el conducto que lleva la mezcla de oxidación al aparato de destilación, por lo cual resulta muy dificultada la separación perfecta de la mezcla de oxidación en la
20. substancia de partida que no se ha transformado y el producto de oxidación. Esta desventaja se hace especialmente patente en la descomposición - por destilación - de la mezcla de oxidación en alcoholes y ce-
- 25.
- 30.

321710

-3-



tonas.

El objeto principal del lavado con agua lo constituye la eliminación de los ácidos monobásicos formados durante la oxidación. Ya se ha tratado de aumentar el efecto de esta purificación mediante adición de sustancias de acción alcalina. Sin embargo, se ha mostrado que el lavado intermedio con álcalis no dá siempre resultados favorables. Incluso se ha observado que cierta concentración en ácidos es absolutamente necesaria, por lo cual se ha propuesto añadir ácidos a las sustancias de partida.

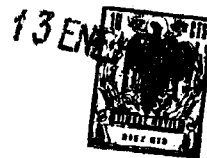
Encontróse, sin embargo, que no aparecen las desventajas arriba mencionadas en el procedimiento para la obtención de alcoholes y cetonas por oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos en la fase líquida, si se lava la mezcla de oxidación procedente de la última etapa de oxidación con agua nueva, para separar luego el agua del lavado de la mezcla de oxidación y reutilizarla total o parcialmente para el lavado de la mezcla de oxidación de las etapas de oxidación anteriores, sometiendo la mezcla de oxidación - convenientemente antes de la eliminación completa del hidrocarburo cicloalifático que no se ha transformado - a un tratamiento con una disolución de hidróxido o carbonato alcalino.

Esta forma de operar permite regular la concentración en ácidos de las mezclas de oxidación procedentes de cada etapa de la oxidación de manera que resulta asegurada la realización del proceso de oxidación en condiciones óptimas. Por una parte, es



- evitada una eliminación completa de los ácidos contenidos en la mezcla de oxidación, y por otra parte, se impide un aumento desfavorable y progresivo de la concentración de los ácidos formados de etapa
5. en etapa, pudiéndose por lo tanto prescindir también de la adición de ácidos nuevos. Gracias a la eliminación perfecta de los ácidos después de terminada la oxidación, mediante el lavado con agua nueva y el tratamiento consecutivo con sustancias alcalinas,
10. ya no se producen las obstrucciones arriba mencionadas y resultan casi completamente eliminadas las dificultades que antes aparecieron en la separación y descomposición por destilación. Las mezclas de oxidación obtenidas conforme a la presente invención pueden destilarse de manera continua y sin riesgo de perturbaciones y descomponerse en los diversos productos de oxidación, después de eliminado el hidrocarburo cicloalifático que no se ha transformado.
15. El agua empleada para el lavado de la mezcla procedente de la última etapa de oxidación puede reutilizarse sola o junto con agua nueva añadida en una cantidad de un 10 a un 30 por 100, respecto al agua de lavado, para el lavado de las mezclas de oxidación procedentes de las diversas etapas anteriores.
20. En el caso de realizar la oxidación en más de tres recipientes de reacción colocados en serie, se puede efectuar un lavado adicional con agua nueva después de salir la mezcla de uno de los últimos recipientes de reacción. Con el objeto de aumentar el efecto del
25. lavado con agua nueva de la mezcla procedente de la
- 30.

321710



-5-

- última etapa, conviene lavar esta mezcla primero con agua de lavado ya utilizada, al igual que en las etapas anteriores, y luego con agua nueva. Este lavado doble mejora la eliminación de las sustancias perjudiciales. Empléanse cantidades mayores de agua para este lavado con agua nueva, por ejemplo entre un 0,3 y un 15 por 100 en peso, respecto a la cantidad de sustancia de partida empleada. La eliminación del agua se efectúa después de enfriada la mezcla a una temperatura inferior a 100°C. El agua de lavado de la última etapa se emplea total o parcialmente para el lavado de las mezclas de oxidación procedentes de las diversas etapas de oxidación anteriores y eventualmente también para la purificación previa. El lavado con agua nueva llevado a cabo después de salir la mezcla de la última etapa puede repetirse, lo cual resulta especialmente ventajoso en el caso de realizar la oxidación en más de tres recipientes de reacción colocados en serie, ya que en este caso se dispone de cantidades suficientes de agua de lavado para tratar las mezclas de oxidación procedentes de los diversos recipientes de oxidación. Por regla general, el agua de un lavado con agua nueva basta para tratar las mezclas procedentes de tres recipientes de reacción.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El agua de lavado se añade en cada caso directamente a la mezcla de oxidación caliente cuya temperatura puede ascender - después de salir de las diversas etapas de la oxidación - a valores comprendidos entre 100 y 180°C; después de cada lavado, el
30. agua se elimina inmediatamente.



- La separación por destilación de la mezcla de oxidación en los diversos productos de oxidación se realiza con más facilidad y sin riesgo de obstrucciones, si la mezcla de oxidación terminada y ya lavada con agua nueva se trata- antes de la destilación, ventajosamente antes de la eliminación completa del hidrocarburo cicloalifático no convertido - con una disolución acuosa al 5 hasta al 30 por 100 de hidróxido o carbonato alcalino, especialmente hidróxido o carbonato de sodio o de potasio. De esta disolución se emplea una cantidad comprendida entre el 0,2 y el 15 por 100, respecto al peso de la substancia de partida. Este lavado se lleva a cabo a temperatura elevada, convenientemente a una temperatura superior a 50°C, por ejemplo entre 60 y 100°C. Además, conviene someter la mezcla de oxidación procedente del lavado con álcali a otro lavado con agua, en cuyo caso se emplea agua nueva. Después de cada lavado, se libera la mezcla de oxidación del agua de lavado, operación que puede realizarse en un recipiente separado. Sin embargo, no hay tampoco inconveniente en llevar a cabo esta operación en el recipiente de reacción mismo, en el caso de que, terminada la oxidación, la mezcla de oxidación se lleve en contacto con agua en una parte especial del reactor reservada para este efecto. En este respecto, son adecuados los reactores provistos de un dispositivo tubular incorporado algo más corto que el reactor mismo, de modo que el contenido pueda circular por este dispositivo y el recipiente de reacción.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

321710



-7-

- El procedimiento de la presente invención se utiliza en la oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos, especialmente en la oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos con 6 hasta 8 átomos de carbono, tales como ciclohexano y ciclooctano. La oxidación misma se realiza a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C, especialmente entre 130 y 150°C, y a presión normal o elevada, por ejemplo entre 2 y 50 at; especialmente entre 3 y 30 at. Conviene operar en presencia de cantidades catalíticas de catalizadores de oxidación, por ejemplo plomo, vanadio, cromo, molibdeno, manganeso y níquel, preferentemente cobalto, y éstos convenientemente en forma de compuestos orgánicos solubles, tales como por ejemplo las sales de estos metales con ácidos carboxílicos, por ejemplo formiatos, acetatos, propionatos, butiratos y naftenatos. Los catalizadores pueden aplicarse también sobre soportes tales como alúmina activa, óxido de titanio, óxido de cinc, magnesia o silicatos. Entre los catalizadores enumerados, el naftanato de cobalto es el más apropiado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- En los procedimientos de este tipo hasta ahora conocidos o se ha prescindido completamente de toda separación de los componentes gaseosos y vaporesos formados en cada etapa de la oxidación, o se ha desechado estos componentes después de separarlos de los componentes líquidos, sin someterlos a tratamientos posteriores.
- 25.

- Sin embargo, en la realización del procedimiento en escala industrial no puede prescindirse
- 30.



de someter también estos componentes gaseosos y vaporosos a los tratamientos posteriores adecuados, porque contienen cantidades apreciables de substancias aprovechables, por ejemplo substancias de partida no transformadas.

5.

Encontróse, pues, un método para hacer aprovechables los componentes gaseosos y vaporosos formados durante el proceso de oxidación, método que consiste en someter los componentes gaseosos y vaporosos eventualmente liberados de la mezcla de oxidación líquida, bajo presión, a un lavado con agua, a una operación de enfriamiento y a un proceso de descomposición en substancias de partida no transformadas, agua de lavado y componentes gaseosos y vaporosos, añadiéndose el agua de lavado antes o después del enfriamiento y lavándose - preferentemente en contracorriente - los componentes gaseosos y vaporosos residuales convenientemente con el producto de oxidación líquido.

10.

15.

20.

25.

30.

Conviene someter los componentes gaseosos y vaporosos de la mezcla de oxidación al lavado con agua mencionado junto con los componentes líquidos, siendo, sin embargo, igualmente posible separar los componentes gaseosos y vaporosos de la mezcla de oxidación antes de efectuar el lavado con agua. El agua puede añadirse a los componentes gaseosos y vaporosos antes de realizarse el enfriamiento y la descomposición en substancias de partida no transformadas, agua de lavado y componentes gaseosos y vaporosos, siendo, sin embargo, también posible añadir el agua después de llevado a cabo el enfriamiento. No hay tampoco in-

321710



-9-

5. conveniente en realizar primero el enfriamiento y la descomposición, lavar luego la substancia de partida líquida aislada con agua y separar a continuación el agua del lavado. En este caso, también los componentes gaseosos y vaporosos pueden someterse a un lavado con agua.

10. Al realizar el procedimiento conforme a la presente invención, en el que la mezcla de oxidación líquida se lava con agua después de terminada la oxidación y después de cada etapa de la oxidación, conviene añadir la substancia de partida separada de los componentes gaseosos y vaporosos a uno de los varios procesos de lavado con agua. La substancia de partida separada de los componentes gaseosos y vaporosos del producto de oxidación se añade preferentemente al recipiente de lavado en el que la mezcla de oxidación líquida es lavada con agua nueva, después de terminada la oxidación.

20. Una forma especial de realizar el procedimiento de la presente invención consiste en que después de separada la substancia de partida de los componentes gaseosos y vaporosos del producto de oxidación, los componentes gaseosos y vaporosos residuales se lavan con parte del producto de oxidación líquido, el cual se compone de alcoholes y cetonas, empleándose para este efecto un 25 hasta un 200 por 100 en peso, preferentemente un 25 hasta un 100 por 100 en peso, del producto de oxidación. A continuación, este último se lava otra vez con agua, para eliminar los componentes ácidos absorbidos, siendo en este caso con-

25.

30.



- veniente que el producto de oxidación utilizado como líquido de lavado se lave con agua junto con la sustancia de partida separada de los componentes gaseosos y vaporosos. El producto de oxidación puede someterse, eventualmente junto con la sustancia de partida, a un proceso de lavado en el cual la mezcla formada durante la oxidación es tratada con agua, siendo en este caso conveniente que se elija un proceso de lavado en el que se utiliza agua nueva. El aislamiento de los componentes volátiles por lavado, enfriamiento y separación se realiza convenientemente bajo presión, ventajosamente a la presión de la reacción.
- 5.
- 10.

- Una forma particularmente ventajosa de llevar a cabo el procedimiento de la presente invención consiste en reducir la presión de reacción, a la cual se encuentra la mezcla de oxidación líquida formada en el transcurso de la oxidación, en por lo menos 5 at, por ejemplo 5 hasta 10 at, antes de someter la mezcla de oxidación al último lavado realizado ventajosamente con agua nueva. En este caso, la sustancia de partida aislada por enfriamiento y separación - a la presión de la reacción - de los componentes gaseosos y vaporosos entra en el recipiente destinado para el lavado de la mezcla de oxidación líquida, el cual se encuentra a una presión más baja, Si los componentes gaseosos se lavan con parte del producto de oxidación a la presión de la reacción, también esta parte del producto de oxidación debe someterse al lavado a presión reducida, en cuyo caso se efectúa el lavado con más cantidad de agua de la que
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321710



-11-

5. se necesitaría para el tratamiento de la sustancia de partida líquida sola. Resulta, por lo tanto, mínima la cantidad de energía necesaria para el lavado de las sustancias de partida separadas de los componentes gaseosos y vaporosos, y de los componentes gaseosos y vaporosos residuales.

Ejemplo -

10. 9 m³ de ciclohexano se conducen cada hora a través de dos reactores verticales 1 y 4 colocados uno detrás del otro y cuya capacidad asciende en ambos casos a 4 m³. El producto a oxidar entra en cada recipiente de reacción a una temperatura de 110°C. Introdúcense además en cada reactor 300 m³/hora de aire y 15 g de cobalto en forma de una disolución de naftenato de cobalto en ciclohexano. El aire y el catalizador se introducen por medio de los conductos 20 y 21. La temperatura de reacción se mantiene a unos 140°C, la presión, a 25 at. La mezcla de oxidación -
15. que contiene componentes líquidos, gaseosos y vaporosos -
20. sale por la cabeza de cada recipiente de reacción y se mezcla después de salir de cada reactor, con 130 hasta 140 kg/hora de agua de lavado para introducirse luego a través de los conductos 2 y 5, en los condensadores 3 y 6, en los cuales la mezcla de oxidación se se-
25. para en componentes gaseosos y vaporosos, componentes líquidos y agua. Junto con el aire y la disolución catalizadora, los componentes líquidos de la mezcla de oxidación procedentes de la primera etapa de la oxidación se llevan a la segunda etapa 4. La mezcla de
30. oxidación procedente de la segunda etapa, ya lavada con



- agua de lavado y liberada otra vez del agua, se mezcla - en el recipiente 6 - con 250 kg de agua nueva introducida por medio del conducto 23. En el recipiente de separación 8, se realiza la separación de la mezcla de oxidación y del agua de lavado. Esta última se divide en dos partes, las cuales se llevan, a través del conducto 22, a los conductos 2 y 5 para servir de agua de lavado para el lavado de la mezcla de oxidación de la primera y segunda etapa.
- 5.
- 10.
- Los componentes gaseosos y vaporosos procedentes de los condensadores 3 y 6 se reúnen por medio de los conductos 9 y 10, a la presión de la reacción, y se enfrían a temperatura ambiente, en el refrigerador 11. En el separador 12, se eliminan cada hora 200 kg. de ciclohexano. Por medio del conducto 13, los componentes gaseosos y vaporosos de la mezcla se llevan a la columna 14, provista de cuerpos de relleno, en la cual son lavados en contracorriente con 200 kg/hora de producto de oxidación procedente del conducto 15 y que se compone de ciclohexanona y ciclohexanol. El producto de oxidación absorbe cada hora 25 kg. de ciclohexano. Por medio del conducto 16, este producto de oxidación se introduce, junto con los 200 kg de ciclohexano separados por enfriamiento, en el conducto 7 de la mezcla de oxidación de la última etapa, antes de mezclarse ésta con 250 kg de agua nueva. Para posibilitar la introducción del producto de oxidación y del ciclohexano aislado en este conducto, se reduce la presión de la mezcla de oxidación a 20 at con
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

321710



-13-

ayuda de la válvula reductora de presión 17, la cual se encuentra delante del punto de introducción.

5: La mezcla de oxidación de la última etapa, ya lavada con agua nueva, se mezcla con 120 kg de lejía sódica al 15 por 100, procedente del conducto 24, para liberarse luego, en el separador 18, de la lejía cargada de sustancias ácidas. A continuación, la mezcla de oxidación se mezcla con 120 kg de agua nueva procedente del conducto 23, para liberarse luego en el separador 19 del agua de lavado, la cual puede emplearse -en cuanto sea necesario- para la preparación de lejía nueva.

10. A continuación, la mezcla de oxidación se calienta y se libera - en un aparato de destilación de funcionamiento continuo - en la primera etapa de unos 8,5 m³ de ciclohexano. 200 kg del residuo se descargan cada hora para aprovecharse en el lavado de los componentes gaseosos y vaporosos. En la segunda etapa de la destilación, el residuo quedado sin aprovechar se descompone en 110 kg de ciclohexanona y 160 kg de ciclohexanol.

15. A partir de las aguas, se pueden recuperar todavía 110 kg de ácidos orgánicos, y a partir de la lejía acuosa, todavía 30 kg de ácidos orgánicos. El grado de conversión de un paso único asciende al 5,9 por 100.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones

30.



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 solicita Patente de

5. Introducción por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO CATALITICO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS CICLOALIFATICOS EN FASE LIQUIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento catalítico para la oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos en fase líquida, a alcoholes y cetonas, con oxígeno o gases oxigenados, a temperatura y presión elevadas, en varios recipientes de oxidación colocados en serie, caracterizado porque se lava la mezcla de oxidación con agua después de salir de cada etapa de oxidación, se separa el agua de lavado después de cada operación de lavado, se efectúa un lavado con agua nueva después de la última etapa de oxidación, se separa el agua de lavado y reutiliza parcial o totalmente para el lavado de los productos de oxidación de las etapas de oxidación anteriores, y se separa la mezcla de oxidación por destilación.
15. 2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla de oxidación obtenida en la última etapa de la oxidación se lleva en contacto, antes de efectuar el lavado con agua nueva, con agua de lavado ya utilizada, para separar a continuación este agua de lavado.
20. 3ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la mezcla de oxi-
- 25.
- 30.



5. dación de la última etapa de la oxidación se trata, después de terminada la operación de lavado con agua nueva, con una disolución acuosa diluida alcalina a temperatura elevada, después de lo cual se separa otra vez la disolución empleada.
- 4ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque la mezcla de oxidación se lava, después de terminado el tratamiento con la disolución acuosa diluida alcalina, con agua nueva y se libera luego de este agua.
10. 5ª - Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque los componentes gaseosos y vaporosos de la mezcla de oxidación de las diversas etapas de la oxidación se lavan con agua junto con los componentes líquidos, después de lo cual se separan, se reúnen a la presión de la reacción, se enfrían y se lavan luego con parte del producto de oxidación.
15. 6ª - Procedimiento catalítico para la oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos en fase líquida, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, y dibujos adjuntos.
- 20.

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

Madrid,

13 ENE 1966

~~BADISCHER ANILIN- & SODA-FABRIK~~
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Firmado: F. Hernández Ruiz

