

25 E



322211

P.- 30.909

Z 11.299 IVb/120

25 ENE 1966

322211

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de HANS J. ZIMMER VERFAHRENSTECHNIK, entidad alemana, establecida en Borsigallee 1-7, Frankfurt/Main, República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LA MEZCLA DE REACCION DE LA OXIDACION DIRECTA DE CICLOHEXANO CON GASES QUE CONTIENEN OXIGENO"

Mediante la oxidación del ciclohexano a temperaturas por encima de 140°C con ayuda de aire u otros gases que contengan oxígeno, se producen un cierto número de productos de oxidación líquidos, tales como, por ejemplo, ciclohexanona, ciclohexanol, 5 ácidos dicarboxílicos con una longitud de cadena de 2 - 6 átomos de carbono y ácidos monocarboxílicos, aldehidos, alcoholes alifáticos primarios, ésteres del ciclohexanol con ácidos mono y dicarboxílicos, productos polímeros, preferentemente de la ciclohexanona, etc. Para obtener un rendimiento elevado de productos 10 de oxidación valiosos, se oxida el ciclohexano parcialmente, casi



siempre en 5 - 12% molar, de modo que la mezcla de la reacción está constituida sustancialmente por ciclohexano, que contiene 5 - 12% molar de productos de oxidación.

El problema del tratamiento de esta mezcla compleja de sustancias, reside en separar los productos más valiosos de la reacción, la ciclohexanona, el ciclohexanol y el ácido adípico, de los restantes productos de la reacción, y ello con una gran pureza y un elevado rendimiento. La tendencia de la ciclohexanona a la autocondensación, que se cataliza, tanto por medio de ácidos, como también por medio de bases, y que también se inicia por influencias térmicas, origina pérdidas considerables de ciclohexanona al ser tratada la mezcla de oxidación. Esta reacción de policondensación conduce, a través de la ciclohexenilciclohexanona, a productos de condensación más elevados, que se obtienen como residuo inaprovechables en el tratamiento por vía de destilación.

Son conocidos toda una serie de procedimientos que, a efectos de alcanzar rendimientos elevados de ciclohexanol, tratan el producto de la reacción liberado del ciclohexano con soluciones acuosas de hidróxido sódico o con soluciones de carbonato sódico, para saponificar los ésteres de ciclohexilo contenidos en él en una proporción de 2 a 6%. (DBP 1.125.917, DBP 1.150.070, DBP 1.153.361, DBP 1.155.121). Estos procedimientos adolecen del inconveniente de que la ciclohexanona se transforma por autocondensación y se pierde.

Otros procedimientos (DAS 1.046.610) lavan en un proceso de oxidación de varias etapas el producto de la reacción entre las diversas fases y después de la fase última, utilizando para ello agua, y seguidamente el producto de la reacción con una solución acuosa alcalina a temperaturas de 90°, para separar los ácidos

322211

25



libres y saponificar los ésteres. Este procedimiento tampoco evita las pérdidas de ciclohexanona originadas por la autocondensación de ésta, y además son disueltos por el agua o la solución alcalina el ácido adípico existente en el producto de la oxidación, a la vez que otros ácidos mono y dicarboxílicos, obteniéndose una solución diluída de diversos ácidos mono y dicarboxílicos, difícil de tratar, o bien una solución inservible de distintas sales alcalinas. Como es sabido, cuentan los ésteres de ciclohexilo entre los ésteres difícilmente saponificables, de manera que ya de por sí es necesario aplicar condiciones vigorosas de saponificación, si se quiere que estas sustancias se saponifiquen totalmente.

Frente a esto se ha descubierto ahora un procedimiento, que permite obtener, a partir de las mezclas de la oxidación directa del ciclohexano con gases oxigenados en fase líquida, además de ciclohexanona y ciclohexanol, el ácido adípico disuelto en la mezcla de la reacción, y que evita la autocondensación de la ciclohexanona, que hasta ahora siempre venía teniendo lugar durante el tratamiento.

El objeto del invento es un procedimiento para el tratamiento de la mezcla de la reacción de la oxidación directa del ciclohexano con gases oxigenados en la fase líquida, para obtener ciclohexanona, ciclohexanol y ácido adípico, procedimiento que se caracteriza por el hecho de que de la mezcla de reacción enfriada se separa la fase acuosa de los ácidos dicarboxílicos en ella contenidos, lavando la fase orgánica con cuidado con soluciones acuosas diluídas de hidróxidos alcalinos o de carbonatos alcalinos, separándose en el ciclohexano, de la manera en sí conocida, una mezcla constituida por ciclohexanol y ciclohexanona, y un residuo de destilación que contiene los ésteres



de alto punto de ebullición del ciclohexanol, porque el residuo de la destilación se saponifica con una solución acuosa alcalina, devolviéndose al procedimiento el ciclohexanol obtenido por destilación azeotrópica.

5 El reactor de la oxidación se hace funcionar a este particular de tal modo, que el agua producida en la oxidación es separada mediante enfriamiento de la mezcla de la reacción. En este agua de la reacción está disuelto casi todo el ácido adípico formado por la reacción de oxidación, encontrándose en
10 una concentración elevada y un grado de pureza relativamente alto, a la vez que otros ácidos, tales como, por ejemplo, ácido glutárico. Mediante enfriamiento de esta solución, precipita ácido adípico puro cristalizado.

Las pérdidas de ciclohexanona y ciclohexanol durante el
15 tratamiento destilativo de la mezcla de reacción son especialmente pequeñas, cuando la mezcla de reacción es sometida, antes de la separación del ciclohexano, a un lavado con una solución alcalina diluída. Este lavado alcalino se lleva a cabo con gran cuidado, para que únicamente sean neutralizados los ácidos orgánicos disueltos en la fase orgánica, pero sin que tenga lugar
20 una saponificación de los ésteres del ciclohexanol. En los álcalis en cuestión, se trata de soluciones acuosas diluídas de hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos. Especialmente ventajosa es una solución acuosa de hidróxido sódico al 0,5 a
25 15%, preferentemente al 2 a 5%. El lavado alcalino puede realizarse a temperaturas de 10 a 90°C. Ahora bien, para evitar la autocondensación de la ciclohexanona, se da preferencia a temperaturas más bajas, tales como 30 a 60°C.

El producto de la reacción neutralizado con un álcali, debe
30 tener después del tratamiento alcalino un índice de acidez in-

322211

25



ferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,1, y estar exento de álcalis. La ciclohexanona contenida en la mezcla de la reacción no muestra durante este cuidadoso lavado alcalino ninguna tendencia a la autocondensación y es obtenida casi cuantitativamente en el ulterior tratamiento por vía de destilación. Como en el nuevo procedimiento se prescinde de un tratamiento prolongado del producto de la reacción con soluciones concentradas de hidróxido alcalino o soluciones de carbonatos a temperaturas de aproximadamente 80 a 100°C, tal como es preciso para la saponificación de los ésteres de ciclohexilo, resulta que tampoco se pierde ninguna ciclohexanona por autocondensación durante el breve lavado del producto de la reacción.

El ciclohexanol y la ciclohexanona disueltos en la solución de lavado, se destilan desde una solución casi neutra en forma de azeotropo con agua, mediante la insuflación de vapor directo, siendo devueltos al proceso. Para evitar que con el producto destilado, que contiene el ciclohexanol y la ciclohexanona, lleguen sustancias perturbadoras al proceso, se incorpora convenientemente el producto destilado al lavado alcalino, con lo que la ciclohexanona y el ciclohexanol se disuelven en la fase orgánica, mientras que las sustancias perturbadoras son descargadas del proceso con la fase acuosa.

La recuperación de la ciclohexanona y del ciclohexanol a partir de la solución de lavado, puede realizarse mediante extracción, por ejemplo, mediante extracción en contracorriente de varias etapas con disolventes orgánicos preferentemente ciclohexano, devolviéndose al proceso el extracto que contiene la ciclohexanona y el ciclohexanol. Así, por ejemplo, puede este extracto ser agregado a la corriente de producto, antes de la separación destilativa del ciclohexano de la ciclohexanona y del ciclohexanol.

El fraccionamiento por vía destilativa de la mezcla de reacción se realiza, de la manera conocida, destilando en primer lugar el ciclohexano hasta el punto de que la mezcla bruta de ciclohexanona y ciclohexanol contenga entre 5 y 20% de ciclohexano. El ciclohexano vuelve al proceso de oxidación. Para la destilación se utilizan convenientemente dispositivos, que aseguren el menor tiempo posible de permanencia del producto en las superficies de caldeo y que posean pequeños volúmenes o capacidades de servicio, tales como, por ejemplo, rectificadores de 5 10 capa delgada, columnas lavadoras, con evaporadores de película descendente, o similares.

En un segundo dispositivo de destilación, se extrae, bajo vacío, el resto del ciclohexano todavía contenido en la mezcla bruta de ciclohexanona y ciclohexanol, conduciéndose nuevamente a la columna precedente. Una tercera columna de destilación puede ser empleada para la extracción de impurezas que hierven entre el ciclohexano y la ciclohexanona, especialmente el n-pentanol, que destilan en cabeza bajo vacío.

En una cuarta fase de destilación, se destila en cabeza la ciclohexanona y el ciclohexanol, que contienen cantidades pequeñas de ésteres de igual punto de ebullición, aplicándose para ello un vacío de 5 a 20 Torr. La fracción de ciclohexanona y ciclohexanol con ello obtenida, puede ser sometida directamente a una oxidación con ácido nítrico para la fabricación de ácido adípico, empleándose para ello los procedimientos conocidos, no resultando perturbadores los ésteres contenidos todavía en el producto de la reacción, puesto que son oxidados asimismo por el ácido nítrico, convirtiéndose en ácido adípico. Si se desea emplear la mezcla para la fabricación de ciclohexanona pura, entonces se puede deshidrogenarla por vía catalítica. En la deshi-



drogenación catalítica, los ésteres de elevado punto de ebullición son hechos reaccionar asimismo químicamente, de tal modo que los productos de la reacción pueden ser separados fácilmente por vía de destilación. En ambos casos, por consiguiente, no se
5 menoscaba la calidad de los productos definitivos, ácido adípico o ciclohexanona, por la presencia de cantidades pequeñas de ésteres del ciclohexanol.

El residuo de la cuarta fase de destilación se somete entonces, conforme al invento, a una saponificación con ayuda de
10 una solución acuosa alcalina a la temperatura de ebullición, con lo que, tanto la ciclohexanona y el ciclohexanol libres en él contenidos, como también el ciclohexanol combinado en forma de ésteres y que sucesivamente se libera de ellos, se destilan en forma de azeotropo con agua, siendo devueltos al proceso. Generalmente se lleva a cabo la saponificación de los ésteres con
15 lejía de sosa acuosa al 5 - 30%, prefiriéndose lejía de sosa acuosa al 5 - 15%. La duración de la saponificación es de aproximadamente 1/2 a 3 horas. Después de la saponificación, el residuo orgánico exento de ciclohexanol y a manera de aceite pesado,
20 es separado de la solución alcalina acuosa sobrante. La solución alcalina acuosa empleada para la saponificación, puede ser devuelta seguidamente al lavado alcalino.

A base del ejemplo siguiente, serán explicadas con más detalle las fases del procedimiento fundamentales del invento:

25 1000 kg del producto de la reacción son enfriados en el permutador térmico (1) hasta aproximadamente 70°C y se disminuye parcialmente su presión, con lo que en el separador (2) se separan 12 kg de agua de reacción en calidad de fase inferior, en la que están disueltos 5 kg de ácido adípico y 2 kg de otros ácidos
30 dicarboxílicos, a la vez que otras sustancias orgánicas. De esta



solución precipita, al ser enfriada, ácido adípico casi puro. Los componentes orgánicos del agua de la reacción pueden ser oxidados en su mayor parte, para transformarse en ácido adípico.

En la columna de lavado (3) se lava el producto de la
5 reacción a contracorriente con una solución de hidróxido sódico al 3%, a 50 - 60°C, permaneciendo 15 kg de ácidos orgánicos como sales sódicas en la solución de lavado. El producto de la reacción lavado, posee un índice de acidez de 0,1 y un índice de esterificación prácticamente sin variación.

10 La solución de lavado usada que sale casi neutra por la parte inferior de la columna de lavado (3), es calentada a 85°C en el permutador térmico (4) y liberada en la columna de destilación (5) del ciclohexano, ciclohexanona y ciclohexanol disueltos, que destilan en cabeza como azeotropo con agua, se condensan
15 en el condensador (6) y son conducidos de nuevo al proceso, delante de la columna de lavado (3).

La mezcla de la reacción, liberada de este modo, conforme al invento, de los componentes de reacción ácida, se precalienta en el permutador térmico (7) a 75°C, siendo conducida al evaporador de película descendente (8) de la columna de destilación
20 (9). En esta columna se destilan bajo reflujo 786 kg de ciclohexano con 2 kg de agua disuelta, que se condensan en el permutador térmico (7) y el condensador (10), sometándose de nuevo a oxidación.

25 La mezcla que sale por la parte inferior de la columna de destilación (9) a una temperatura de 110 a 120°C, está constituida por

322211 25 EN



99 kg de ciclohexano

26 kg de ciclohexanona

42 kg de ciclohexanol

8 kg de éster y de impurezas de punto más elevado de

5 ebullición,

y es liberada de los 99 kg de ciclohexano en el dispositivo de destilación (11), que convenientemente consiste en un rectificador de capa delgada, bajo un vacío de 300 - 500 Torr. El producto de la destilación es conducido de nuevo a la columna de
10 destilación (9), con objeto de recuperar la ciclohexanona que eventualmente hubiera sido destilada con el ciclohexano. Para extraer los alcoholes primarios producidos en la oxidación, tales como n-pentanol, se puede someter el destilado en el dispositivo de destilación (11) a una nueva destilación, obteniéndose
15 este alcohol en el calderín del dispositivo de destilación.

El producto de la reacción liberado de ciclohexano, es bombeado al interior del evaporador de película descendente (12) de la columna de destilación (13), destilando en cabeza, bajo un vacío de 5 - 15 Torr, 26 kg de ciclohexanona mezclados con
20 41,5 kg de ciclohexanol. Esta mezcla se fracciona por vía de destilación, de la manera en sí conocida, o bien se sigue tratando como mezcla.

En la parte inferior de esta columna se obtienen 8 kg de impurezas de un punto de ebullición más elevado, a la vez que
25 0,5 kg de ciclohexanol, que todavía contienen pequeñas cantidades de ciclohexanona libre y 3 kg de ciclohexanol combinado en forma de ésteres. Estas impurezas de punto de ebullición más elevado se mezclan, conforme al invento, en la instalación de cascada (15), a saber, con agua en la parte superior, y con un
30 exceso de una solución de hidróxido sódico al 20% en la parte



central, y se hierven, con lo que en la parte superior de la instalación se destila la ciclohexanona libre y ciclohexanol azeotrópicamente con agua. En la parte inferior se saponifican los ésteres y se destila el ciclohexanol liberado, asimismo en forma azeotrópica con agua.

En el condensador (16) se precipitan los vapores, y la mezcla de agua y ciclohexanol se devuelven al proceso de separación, delante de la columna de lavado (3), con lo que el ciclohexanol se disuelve en el producto de la reacción, pasando el agua a la columna de destilación (5). El residuo saponificado fluye al recipiente separador (17), en el que se separa la solución alcalina acuosa. Esta solución alcalina puede ser utilizada en la columna de lavado (3) para neutralizar los ácidos orgánicos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el día 30 de Enero de 1.965, bajo el nº Z. 11.299 IVb/120, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para el tratamiento de la mezcla de reacción de la oxidación directa de ciclohexano con gases que contienen oxígeno en fase líquida, para su transformación en ciclohexanol y ácido adípico, caracterizado porque, de la mezcla de reacción enfriada, se separa la fase acuosa con los ácidos di-



carboxílicos en ella contenidos; porque la fase orgánica se lava con gran cuidado con soluciones acuosas diluídas de hidróxidos alcalinos o carbonatos alcalinos, y se fracciona, de la manera en sí conocida, en ciclohexano, una mezcla de ciclohexano-
5 na y ciclohexanol, y un residuo de destilación que contiene los ésteres del ciclohexanol de punto más elevado de ebullición, y porque el residuo de la destilación se saponifica con una solución alcalina acuosa y el ciclohexanol, obtenido mediante destilación azeotrópica, es devuelto al procedimiento.

10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido adípico es hecho cristalizar y se obtiene de la fase acuosa del producto de la reacción, mediante otro enfriamiento.

15 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque de las aguas madres restantes después de la separación del ácido adípico cristalizado, se obtienen el ciclohexanol y la ciclohexanona disueltos, por medio de destilación azeotrópica, siendo devueltos al procedimiento.

20 4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque, del agua alcalina de lavado se extraen mediante destilación azeotrópica el ciclohexanol y la ciclohexanona disueltos, insuflando para ello vapor de agua, o bien se extraen con ayuda de disolventes orgánicos, preferentemente ciclohexano, devolviéndose el producto de la destilación
25 o el extracto nuevamente al procedimiento.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el lavado alcalino se lleva a cabo con una solución acuosa de hidróxido sódico al 0,5 a 15%, especialmente al 2 a 5%.

30 6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones

322211

25 ENE



1 a 5, caracterizado porque la saponificación de los ésteres se
lleva a cabo con una solución acuosa de hidróxido sódico al
5 a 30%, especialmente al 5 a 15%.

7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones
5 1 a 6, caracterizado porque la solución acuosa de hidróxidos
alcalinos empleada para la saponificación, es separada del resi-
duo de la saponificación y seguidamente se emplea para el lavado
alcalino.

8.- Un procedimiento para el tratamiento de la mezcla de
10 reacción de la oxidación directa de ciclohexano con gases que
contienen oxígeno.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, (re-
presentado en el dibujo que se acompaña) y con los fines que se
han especificado.

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

Madrid, 25 ENE 1963

P.A.

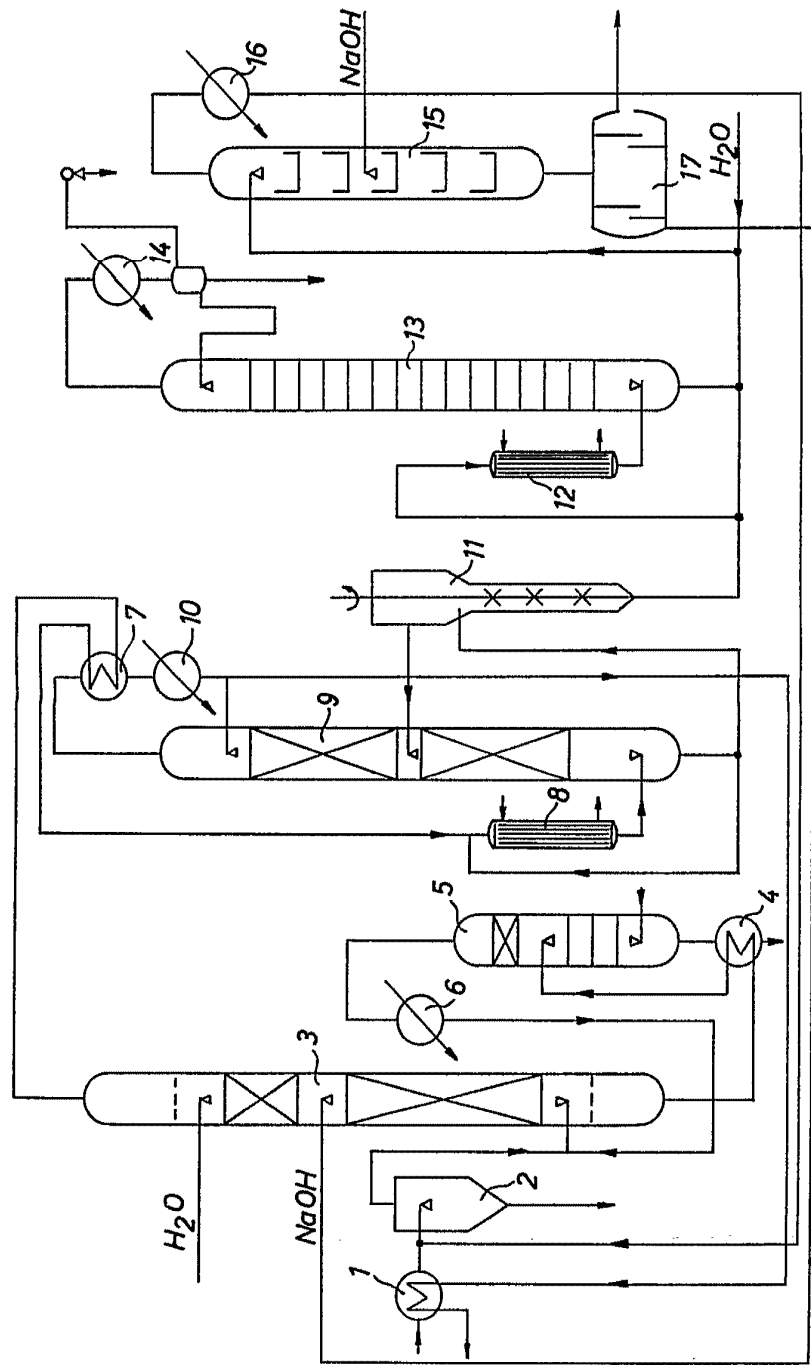
Alberto de Elzabur
Por Poder

A.F.A.



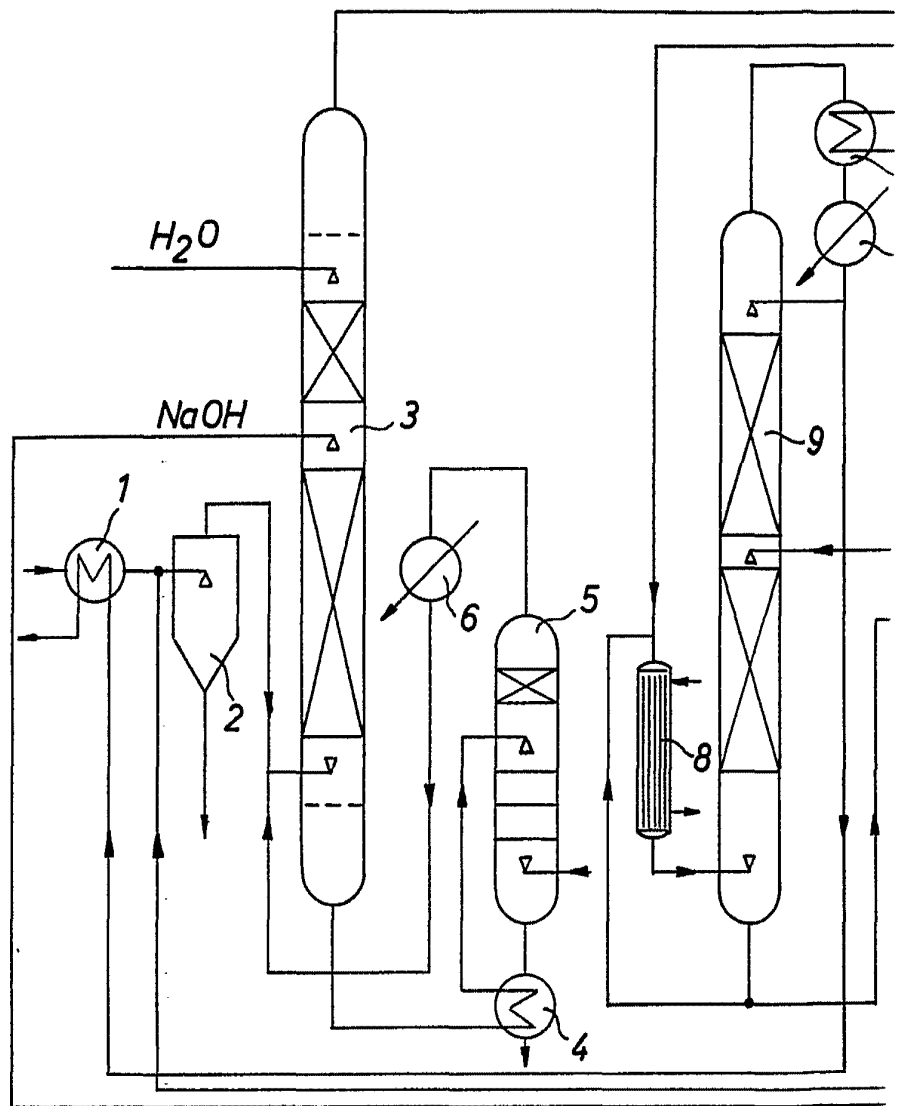
ESCALA VARIABLE

322211

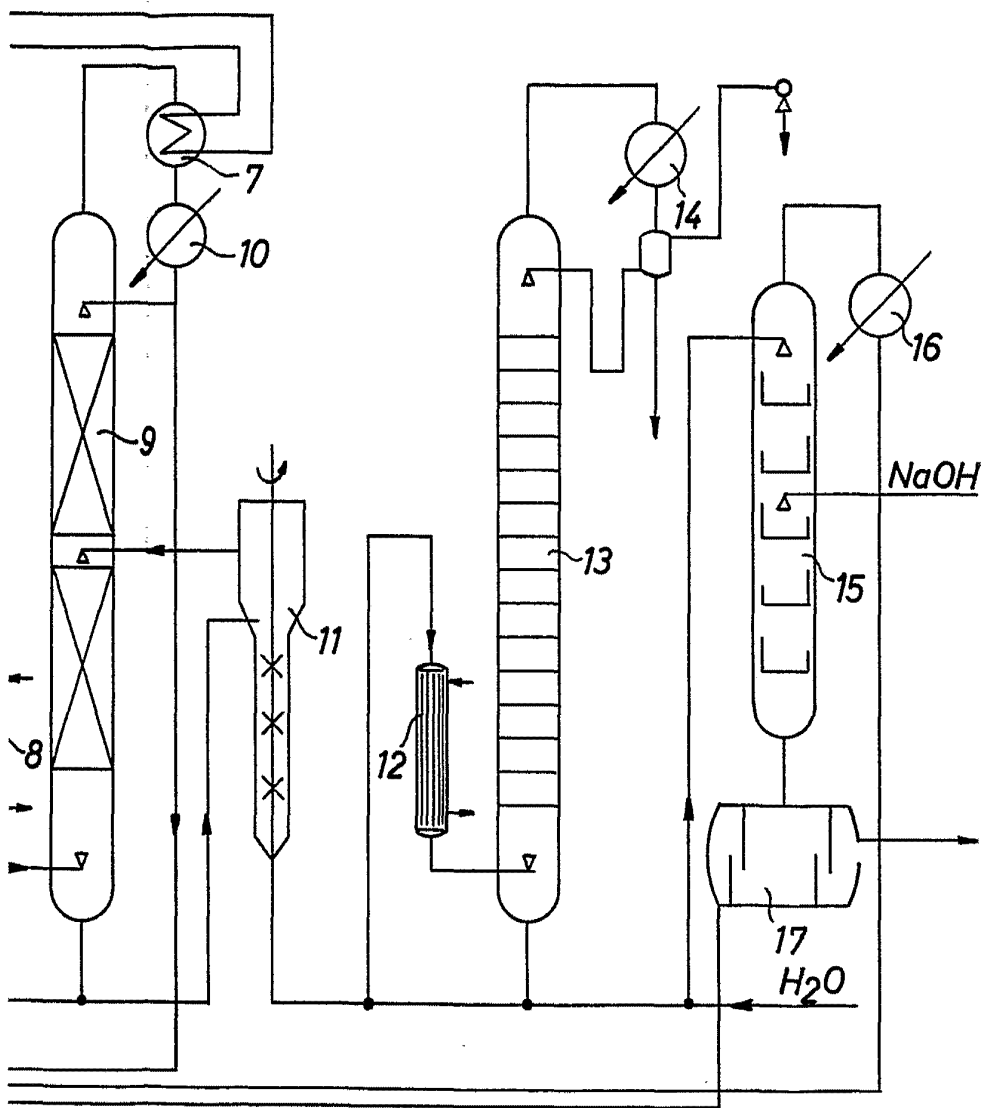


Automa 1/16
P. 1/1

ESCALA VARIABLE



322211



*Alberto de
P. P. L.*