

32 2380

PATENTE DE INTRODUCCION  
=====

O.Z. 18.274/571.

*Memoria Descriptiva*

28



*sobre:*

"Procedimiento y aparato para la oxidación de hidrocarburos cíclicos en fase líquida".

---

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de alcoholes y cetonas por oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos ó aralifáticos, siendo el objeto

5. de la presente invención en particular la obtención

322380

28



5. de ciclohexanol y ciclohexanona o bien de ciclooctanol y ciclooctanona mediante oxidación de ciclohexano o bien ciclooctano con oxígeno, aire u otros gases oxigenados, operación que se realiza eventualmente en presencia de catalizadores de oxidación conocidos.

10. Es conocida la transformación de hidrocarburos cicloalifáticos o aralifáticos mediante tratamiento de éstos con oxígeno o gases oxigenados, en la fase líquida, en alcoholes y cetonas. Sin embargo, las cantidades más o menos apreciables de subproductos ácidos formados durante este proceso reducen por una parte el rendimiento de los productos de oxidación deseados y son, por otra parte, motivo de disminuciones ulteriores sobre todo del rendimiento en alcoholes, debidas a la formación de ésteres. Estos ésteres dificultan además en alto grado la descomposición de las mezclas de oxidación.

15. En un procedimiento conocido se evitan estos inconvenientes, y en particular la formación de ésteres, mediante realización de la oxidación de los hidrocarburos en presencia de agua añadida en una cantidad comprendida entre aproximadamente un 10 y un 30 por 100 en peso, respecto a la cantidad de hidrocarburos (véase la patente estadounidense 2.565.087). Esta forma de operar presenta, sin embargo, varias desventajas: por una parte, es preciso emplear recipientes de oxidación de mucha más capacidad para obtener los mismos rendimientos por volumen y tiempo en productos de oxidación, es

20.

25.

30.



5. decir, alcoholes y cetonas; por otra parte, el agua añadida actúa como inhibidor porque arrastra consigo las substancias aceleradoras de la reacción; al utilizar catalizadores, el agua añadida disminuye además la acción de éstos.

10. En el procedimiento descrito en la patente estadounidense 2.557.281, no sólo se prescinde, por los motivos indicados, de la introducción de agua en los recipientes de oxidación, sino que el agua obtenida durante la oxidación se elimina incluso inmediatamente después de formada y se separa, en dispositivos de separación, de los hidrocarburos recirculados al proceso de oxidación. Sin embargo, este método no evita la formación de substancias ácidas y ésteres, ni el depósito de los ácidos -sólidos a temperatura ambiente- en los conductos de empalme, lo cual puede conducir a obstrucciones e interrupciones del funcionamiento.

15. El objeto principal de la presente invención lo constituye un procedimiento fácil de llevar a cabo e indicado para la realización en escala industrial, para la oxidación de hidrocarburos cicloalifáticos o aralifáticos en la fase líquida con oxígeno, aire u otros gases oxigenados, procedimiento que puede realizarse de manera continua y sin riesgo de perturbaciones y que permite reducir a un mínimo la formación de ésteres.

20. Otra característica del procedimiento conforme a la presente invención, consiste en realizar la oxidación de los hidrocarburos cicloalifáticos o

25.

30.



- aralifáticos en varias etapas sucesivas, utilizando varias zonas de oxidación dispuestas en una serie, y en cuidar de que el contenido en ácidos (los cuales son, en principio, subproductos valiosos) en los recipientes de oxidación y en el proceso posterior de destilación de la mezcla de oxidación no salga de determinados límites dentro de los cuales los ácidos no se pueden separar ni formar depósitos.
5. Otro objeto de la presente invención reside en reducir la formación de ésteres a un mínimo, lo cual se consigue mediante separación de la mayor parte de los componentes ácidos contenidos en el producto de oxidación por lo menos después de salir la mezcla de oxidación de uno de los recipientes de reacción. Otra finalidad de la invención consiste en eliminar los componentes ácidos -en cuanto su contenido en la mezcla de oxidación perturbe la realización del procedimiento en las diversas zonas de oxidación- mediante un lavado con agua efectuado después de por lo menos una etapa de la reacción, y en obtener un producto de oxidación de composición tal que la descomposición posterior del producto en los diversos componentes pueda realizarse sin dificultades y que esté asegurada la obtención fácil y ventajosa de los alcoholes y cetonas deseados con rendimientos elevados y pureza satisfactoria. Además, la presente invención se refiere a un método extraordinariamente ventajoso para la realización del proceso de descomposición de la mezcla de oxidación en sus componentes, método que
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- se basa en el aprovechamiento de prácticamente la totalidad de las energías existentes, sobre todo del calor, por lo cual resulta extremadamente reducido el costo de la destilación y aumentada la rentabilidad económica del proceso.
5. La presente invención se refiere además a la utilización de un recipiente de reacción de tipo determinado, para la realización del proceso de oxidación. Los demás objetos se deducen de la siguiente descripción detallada del procedimiento conforme a la presente invención.
10. Encontróse que la transformación -por oxidación- de hidrocarburos cicloalifáticos o aralifáticos en alcoholes y cetonas en la fase líquida se verifica de manera particularmente ventajosa y sin que aparezcan los inconvenientes arriba mencionados, si los hidrocarburos se conducen, a temperatura elevada y eventualmente en presencia de catalizadores de oxidación, a través de varios
15. recipientes de reacción sucesivos, en los cuales se introduce al mismo tiempo un agente de oxidación gaseoso, por ejemplo, oxígeno o un gas oxigenado, por ejemplo, aire, realizándose por lo menos un lavado con agua después de salir la mezcla de oxidación de uno de los recipientes de reacción, preferentemente después de salir del último reactor, liberándose la mezcla de reacción, por destilación, del hidrocarburo de partida que no ha reaccionado y llevándose a cabo por lo menos un tratamiento con
20. disoluciones acuosas de compuestos alcalinos de
- 25.
- 30.



acción básica, por ejemplo, hidróxidos o carbonatos alcalinos.

5. En cuanto a los hidróxidos o carbonatos alcalinos, entran en consideración sobre todo los hidróxidos y carbonatos del sodio y del potasio, los cuales se emplean ventajosamente en concentraciones comprendidas entre el 5 y el 35, convenientemente entre el 10 y el 25 por 100 en peso.

10. Entre los hidrocarburos cicloalifáticos o arilifáticos apropiados para emplearse como sustancia de partida figuran especialmente las cicloparafinas, por ejemplo, ciclohexano y ciclooctano, además el etil benceno y otros alquil bencenos con 2 o más átomos de carbono, especialmente con 2 hasta 6 átomos de carbono en la cadena lateral.

15. La oxidación se realiza a temperaturas elevadas, por ejemplo, a temperaturas comprendidas entre unos 100 y 170°C. La temperatura a elegir depende del hidrocarburo empleado como sustancia de partida, siendo, en el caso de las cicloparafinas, preciso que se opere a temperaturas inferiores a 150°C, por ejemplo, entre 135 y 145°C, en el caso de emplear ciclohexano. La reacción se realiza a presión normal o elevada, por ejemplo, entre 2 y 50 atmósferas.

20. En lo que respecta a los reactores, conviene utilizar recipientes provistos de un tubo incorporado. Este tubo interior puede encontrarse en el centro o cerca de uno de los lados del recipiente de reacción. El corte transversal de este
- 25.
- 30.

322380 - 7 -

28 EN



tubo interior asciende a un 20 hasta un 70 por 100 del corte transversal total del recipiente, de modo que en los dos extremos de la zona interior del recipiente existe un espacio libre. El tubo puede estar fijado en la pared interior del recipiente en cualquier punto apropiado.

5. La sustancia de partida y el oxígeno o el gas oxigenado, por ejemplo, aire, se introducen en el interior de este tubo, descargándose luego parte de la mezcla de oxidación líquida compuesta de sustancias de partida y producto de oxidación, junto con el oxígeno o el gas oxigenado sin consumir, por el extremo opuesto del recipiente de reacción. En el caso de que sólo el gas se descargue por el mencionado extremo opuesto, la mezcla de reacción líquida puede sacarse del sistema de circulación también por el extremo de entrada de las sustancias participantes en la reacción. La parte restante de la mezcla de reacción refluye - a través del espacio libre entre el tubo y la pared del reactor- para entrar de nuevo en el interior del tubo de modo que se forma un ciclo cerrado. No hay tampoco inconveniente en introducir la sustancia de partida y el gas oxigenado en el espacio libre entre el tubo interior y la pared del recipiente de reacción, con ayuda de una o varias toberas, de forma que parte de la mezcla de reacción refluye a través del tubo interior para entrar de nuevo en el espacio libre. Por regla general, la cantidad horaria de sustancias recirculadas en el interior de tales
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



recipientes asciende a más de diez veces, a menudo 20 hasta 50 veces la capacidad del recipiente de reacción.

- A veces puede imponerse la necesidad de refrigerar la masa recirculada para impedir que la temperatura de reacción exceda de los límites admisibles, lo cual se consigue por ejemplo, mediante dispositivos de refrigeración incorporados en el conducto por el cual circula la masa de reacción, o descargando parte de la masa de reacción del recipiente para conducirla a un refrigerador colocado fuera del reactor y reincorporarla luego en la masa recirculada en el interior del reactor. La circulación puede intensificarse por medio de un conducto situado fuera del recipiente. Por otra parte, no hay tampoco inconveniente en utilizar reactores desprovistos del tubo interior, en cuyo caso la circulación es provocada por uno o varios conductos exteriores que pueden ir provistos de bombas de circulación.
5. En cuanto a los catalizadores, son apropiados los catalizadores de oxidación conocidos, por ejemplo, metales, especialmente cobalto, además cerio, míquel, hierro, plomo, titanio, vanadio, cromo, molibdeno, uranio, manganeso, platino, plata, estaño, calcio o magnesio. Son especialmente indicadas las sales solubles en aceites de estos metales, por ejemplo, de ácidos nafténicos o ácidos mono o dicarboxílicos. No hay tampoco inconveniente en emplear ciertos compuestos inorgánicos de los metales, por ejemplo, óxidos, halogenuros, sulfatos, fosfatos, vana-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322380 - 9 -



- datos, molibdatos, tungstatos y cromatos. Los catalizadores pueden estar aplicados sobre cargas, por ejemplo, bentonitas, silicatos sintéticos, alúmina activa, magnesia u óxido de cinc. Pueden añadirse además sustancias aceleradoras de la oxidación, por ejemplo, peróxidos. Los catalizadores se añaden al hidrocarburo a oxidar o sea a la mezcla de oxidación en cantidades comprendidas entre 0,1 y 200 g de metal por 1000 kg de hidrocarburo o mezcla de oxidación, operándose convenientemente con 0,3 hasta 40 g de metal por cada 1000 kg de hidrocarburo o mezcla de oxidación.

- El procedimiento se realiza de la siguiente manera: la sustancia de partida -convenientemente precalentada- entra en el primer recipiente de reacción, en el cual se introduce, por ejemplo, por inyección, al mismo tiempo el oxígeno o los gases oxigenados en forma finamente repartida, a temperatura ambiente o ligeramente elevada, es decir, entre 20 y 100°C. y eventualmente también los catalizadores de oxidación, convenientemente en forma disuelta o finamente repartida. Conviene precalentar la sustancia de partida, es decir, los hidrocarburos, a una temperatura en unos 10 hasta 50°C inferior a la temperatura de la oxidación. Introdúcense en el recipiente de reacción por ejemplo, 20 a 70 m<sup>3</sup> de aire por cada 1.000 kg de mezcla líquida.

- Después de descargada la mezcla de reacción, por ejemplo, por el extremo opuesto a la entrada, se introduce en el segundo recipiente de



- reacción, añadiéndose eventualmente cantidades ulteriores de oxígeno o gases oxigenados y catalizadores. Después de atravesado el segundo recipiente, la mezcla se conduce en las mismas condiciones a través de
5. los recipientes siguientes, por ejemplo, a través de 5 reactores. El período de permanencia en la zona de reacción total debe ser por lo menos de 15 minutos, convenientemente de 40 y más minutos, por ejemplo, de 1 hasta 3 y más horas. Por lo menos después de
10. una de las etapas de la oxidación, preferentemente por lo menos después de la última etapa y convenientemente después de cada etapa, se añade agua en una cantidad comprendida entre el 0,3 y el 5 por 100 en peso, especialmente entre el 0,5 y el 3 por 100 en
15. peso, respecto a la mezcla de oxidación. Conviene enfriar la mezcla acuosa luego, eventualmente sin reducir su presión, en un refrigerador o intercambiador de calor, a una temperatura en unos 20 hasta 70°C inferior a la temperatura de oxidación. Gracias a un intercambio de calor, el calor liberado durante el enfriamiento de la mezcla puede reutilizarse convenientemente para el precalentamiento de la mezcla de hidrocarburos antes de entrar ésta
20. en el primer recipiente de reacción, y especialmente para evaporar la mayor parte de la mezcla de oxidación en su camino hacia la primera columna de destilación, después de reducida su presión.
- 25.

La capa acuosa, eliminada en un separador, contiene la mayor parte de los subproductos ácidos desfavorables formados durante la oxidación, por

30.



- ejemplo, el 50 hasta el 90 por 100. La capa no acuosa se lleva luego, eventualmente después de sometida a un breve lavado con una disolución de hidróxido o carbonato alcalino, seguido de otro proceso de eliminación de la fase acuosa, al siguiente recipiente de oxidación o a una columna de destilación.
5. El agua empleada en una cantidad comprendida entre el 0,3 y el 5 por 100, especialmente entre el 0,5 y el 3 por 100, puede introducirse también en la última parte del recipiente de reacción, donde ya no se verifica ninguna oxidación, en cuyo caso son particularmente indicados los recipientes arriba descritos provistos de un tubo incorporado.
10. El agua se añade por uno o varios puntos de entrada a la masa reciclada, después de descargado el gas oxigenado, eventualmente junto con parte de la mezcla de reacción, por el extremo superior del reactor vertical, mientras la parte restante de la mezcla refluye a través del espacio libre o del tubo interior. La capa acuosa sale por el fondo del recipiente. Encima de la capa acuosa, se puede descargar parte de la mezcla de reacción líquida, a no ser que haya sido descargada ya junto con el gas por el extremo superior del reactor. Es muy importante que se cuide de que no se emplee demasiado agua, porque en caso contrario resulta retardada la reacción y disminuido el rendimiento.
15. En lo que respecta a las disoluciones alcalinas de lavado, se utilizan convenientemente disoluciones acuosas al 5 hasta 30 por 100 de hidró-
- 20.
- 25.
- 30.



- xido o carbonato de sodio o de potasio. La cantidad empleada de estas disoluciones asciende a un cuarto hasta aproximadamente cuatro veces la cantidad del producto de oxidación a tratar. El
5. lavado se efectúa a temperatura elevada, preferentemente a una temperatura superior a 60°C, por ejemplo, entre 65 y 105°C. Después de terminado es te lavado con álcali, conviene llevar a cabo otro lavado con agua. Preferentemente en cada separador,
10. pero por lo menos en el último, se eliminan también los gases, los cuales son enfriados, por ejemplo, a temperatura ambiente, y tratados luego con disoluciones de lavado, empleándose como disolución de lavado con preferencia el producto de oxidación
15. mismo o una de sus fracciones, por ejemplo, ciclohexanona o ciclohexanol, o el residuo obtenido después de separada, por destilación, la fracción que contiene la ciclohexanona y el ciclohexanol. Conviene emplear para el lavado de los gases unos 0,2
20. hasta 4 kg de disolvente por cada m<sup>3</sup> de gas.
- A continuación, la parte no acuosa de la mezcla de oxidación se descompone por destilación, operación que se verifica en evaporadores, en los cuales la mezcla permanece por cortos períodos, o
25. preferentemente en varias columnas de destilación sucesivas, a temperaturas ascendientes, en las que la mezcla permanece por períodos más prolongados. En el último caso, conviene eliminar en la primera columna la mayor parte del hidrocarburo que no se
30. ha oxidado. En el fondo de esta columna, la tempera-



tura es en 20 a 50°C superior a la temperatura de ebullición del hidrocarburo, estando por lo tanto, comprendida, en el caso del ciclohexano, entre 100 y 130°C.

5. En la segunda columna, el residuo es liberado, a temperatura más elevada, por ejemplo, aproximadamente a la temperatura de ebullición del producto de oxidación de más bajo punto de ebullición, por ejemplo, el de la ciclohexanona de las
10. partes restantes del hidrocarburo no transformado, y descompuesto, si así se desea, en sus componentes alcohólicos y cetónicos, en otras columnas de destilación. En el caso de llevar a cabo la destilación en varias etapas, el tratamiento con álcali
15. puede realizarse después de terminada la destilación en la primera columna, A este tratamiento se somete, por ejemplo, aquella mezcla de oxidación que contiene todavía un 20 por 100 como mínimo de hidrocarburos que no se han oxidado. Sin embargo,
20. no hay tampoco inconveniente en efectuar el tratamiento con álcali después de eliminada prácticamente la totalidad de los hidrocarburos no oxidados.

- Una forma particularmente apropiada y, desde el punto de vista de economía de calor, especialmente ventajosa de llevar a cabo la descomposición de la mezcla de oxidación consiste en realizar la destilación en varias etapas sucesivas y en operar en la primera etapa a una presión más elevada que en la segunda etapa, de modo que los vapores
25. salientes de la primera etapa de la destilación pro-
- 30.



porcionan, gracias a un intercambio indirecto de calor, la totalidad o la mayor parte del calor necesario para la evaporación en la segunda etapa y convenientemente también por lo menos parte del calor para el reflujo.

5.

En vista de las cantidades apreciables -por ejemplo, hasta un 95 por 100- de hidrocarburos de bajo punto de ebullición contenidos en la mezcla saliente de la última etapa de la oxidación y considerando la elevada relación de reflujo necesaria para lograr una separación exacta de estos componentes, el aprovechamiento de la energía térmica de los vapores procedentes de la primera etapa de la destilación es de gran interés económico. En la figura 4 se representa gráficamente un sistema para la realización de este proceso de destilación, a base del cual se describirá a continuación en detalle, a título de ejemplo, una forma de llevar a cabo la descomposición mencionada de las mezclas de oxidación.

10.

15.

20.

La mezcla de reacción constituida por hidrocarburos y productos de oxidación, sobre todo alcoholes y cetonas, entra por 1 en el aparato de destilación. En el precalentador 2; -calentado por el vapor de baja presión del serpentín 3 - el producto de oxidación es precalentado a aproximadamente 95°C, después de lo cual la mezcla de vapor y líquido entra en el fondo de la columna de destilación 4, mantenida a una presión de 1,5 atmósferas.

25.

30.

Los componentes más volátiles, es decir el hidro-

322380 - 15 -



- carburo, salen por la cabeza de la columna 4, a través del conducto 5. Los vapores se condensan en el intercambiador de calor 6 y se llevan luego, con ayuda de la bomba 7 y por medio del conducto
5. 25, al recipiente de reserva (no representado en la figura). Parte de los hidrocarburos son desviados por medio del conducto 8 y recirculados como reflujo al extremo superior de la columna 4, atravesando la válvula 9. La parte del producto de
10. oxidación evaporada junto con los vapores de hidrocarburos ascendentes, refluye, gracias a una rectificación, para reunirse con el residuo. El serpentín de calefacción 4' produce tanto calor en el fondo de la columna 4 que el reflujo es total o
15. parcialmente evaporado.

- La presión de la mezcla obtenida en el fondo de la columna de destilación 4 -además de los productos de oxidación, especialmente alcoholes y cetonas, contiene todavía un 85 hasta un 90 por 100
20. de hidrocarburos, respecto a la mezcla contenida en el fondo de esta columna- es reducida a aproximadamente 0,3 atmósferas, con ayuda de la válvula 10. Parte de esta mezcla, por ejemplo, un 10 por
25. 100, sobre todo los hidrocarburos de bajo punto de ebullición, es evaporada durante esta operación. Otra parte mayor del hidrocarburo todavía líquido y parte del producto de oxidación se evaporan en el intercambiador 6, gracias a un intercambio de calor indirecto con los vapores salientes de la columna 4 a través del conducto 5, los cuales son
- 30.



- condensados. La mezcla que sale por el conducto 11 y que se compone de vapores y los componentes que no se han evaporado de la mezcla descargada por el conducto 10, se introduce luego en la columna 12, calentada adicionalmente por el dispositivo de calefacción 13, situado en el fondo de esta columna. La columna 12 funciona a una presión reducida comprendida aproximadamente entre 0,2 y 0,25 atmósferas, manteniéndose la depresión a estos valores con ayuda de un aparato productor de vacío, por ejemplo, una bomba de vacío. El destilado sale por la cabeza de la columna 12, a través del conducto 15, se condensa en el refrigerador 16 refrigerado por agua, y se conduce luego a través del recipiente colector 17 y la bomba 18 al conducto 25, el cual lo lleva al recipiente de reserva (no representado en la figura). Con el objeto de fraccionar también en esta columna 12 los vapores ascendentes e impedir que los productos de oxidación se escapen junto con los vapores de hidrocarburos, parte de los hidrocarburos del conducto 8 se introduce como reflujo, a través de la válvula 14, en el extremo superior de esta columna. El dispositivo de calefacción 13 produce tanto calor en la columna 12 que el reflujo es parcial o totalmente evaporado. El dispositivo de calefacción 13 puede suministrar otras cantidades adicionales de calor, en cuyo caso no sólo el reflujo es completamente evaporado, sino también gran parte de los productos introducidos en la columna 12 y permanecidos parcialmente en estado
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

322380 - 17 -

28 ENE 1968



- líquido. El residuo del fondo de la columna 12 atraviesa la bomba 20 y el precalentador 21, calentado por vapores de alta presión de 20 atmósferas rel., y es empujado luego a la columna de destilación 22. La columna 22 funciona aproximadamente a la misma presión que la columna 12. En el precalentador 21 y gracias a la acción del dispositivo de calefacción 23 dispuesto en el fondo de la columna 22, se evapora el resto de componentes de hidrocarburos todavía contenidos en el producto de oxidación descargado por el fondo de la columna 12. La mayor parte de productos de oxidación evaporada junto con los hidrocarburos, es fraccionada y detenida en su movimiento ascendente mediante introducción de hidrocarburos procedentes del conducto 8, a través de la válvula 24, en la parte superior de la columna 22. Los vapores salientes por la cabeza de la columna 22, que contienen sobre todo el hidrocarburo, además de reducidas cantidades de productos de oxidación, se recirculan, a través del conducto 11, a la columna 12. El producto de oxidación exento de hidrocarburos se descarga por el fondo de la columna 22 y, después de atravesar la bomba 26, se saca del sistema.
- No hay inconveniente en realizar la rectificación completamente en la última etapa, condensando los hidrocarburos salientes por la cabeza de la columna 22 en un condensador especial, en cuyo caso no es crítica la presión a la cual se mantiene la columna 22, pudiéndose operar, por ejemplo, a



presión atmosférica.

Conviene utilizar en el primer proceso de evaporación de los hidrocarburos en el precalentador 2, el calor de la mezcla misma a tratar obtenida al oxidar los hidrocarburos, así como el calor que es preciso eliminar en el intervalo de tiempo entre dos recipientes de reacción.

5.

EJEMPLO 1 -

10. En el recipiente de reacción 4 (véase la figura 1) de 1,55 m<sup>3</sup> de cabida, se introducen cada hora 5 m<sup>3</sup> de ciclohexano procedente del recipiente de reserva 41, a una presión de 30 atmósferas, después de haberse calentado el ciclohexano a 100°C en el precalentador 1. Al mismo tiempo, se introducen, por el conducto 2, 100 m<sup>3</sup>/hora de aire, mientras que por el conducto 3, se inyectan 15 g/hora de cobalto en forma de una disolución acuosa de acetato de cobalto. El aire introducido en estado frío, y el ciclohexano precalentado mantienen constante la temperatura del recipiente de reacción, la cual asciende a aproximadamente 140°C.

15.

20.

25. Los 5 m<sup>3</sup>/hora de mezcla de oxidación caliente (140°C) que salen del recipiente de reacción 4 junto con el aire consumido, se mezclan continuamente con 30 kg/hora de agua procedente del conducto 5, se enfrían a aproximadamente 90°C en el refrigerador 6 y se liberan -en el separador 7- de la fase acuosa, la cual se descarga por el conducto 8. La mezcla de oxidación casi exenta de componentes ácidos y el aire consumido atraviesan luego el pre-

30.

322380-19 -



- calentador intermedio 9 y se inyectan en el recipiente de reacción 12. Al mismo tiempo, se añaden a la mezcla 100 m<sup>3</sup>/hora de aire de temperatura ambiente, procedente del conducto 10 y 15 g de cobalto en forma de una disolución acuosa de acetato de cobalto, procedente del conducto 11. También en este reactor 12, la temperatura asciende a 140°C y se mantiene constante, al igual que en el recipiente 4 y a pesar del calor de reacción liberado, gracias a la introducción del aire en estado frío y de la mezcla de reacción de unos 100 a 110°C.
- 5.
- 10.
- Después de añadir continuamente 30 kg/hora de agua procedente del conducto 13 a la mezcla saliente -con una temperatura de 140°C- del recipiente de reacción 12, en el cual ha sido oxidada hasta aproximadamente el 3,5 por 100, respecto a la cantidad de ciclohexano introducida cada hora en el reactor 4, la mezcla se conduce al refrigerador 14, en el cual es enfriada a aproximadamente 90°C. En el separador 15, la mezcla es liberada de la fase acuosa, la cual se descarga por el conducto 16. Añádense a la fase no acuosa 75 kg/hora de una disolución acuosa de hidróxido sódico al 25 por 100 procedente del conducto 17. La lejía cargada de componentes ácidos se descarga del separador 18 por medio del conducto 19, mientras que el aire consumido se escapa a través del conducto 20 y la mezcla de oxidación sale por una abertura situada aproximadamente en el centro del separador 18. Esta mezcla se lleva luego, después de atravesado el precalentador
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 21, al recipiente de reacción 24, en el cual se introducen al mismo tiempo 100 m<sup>3</sup>/hora de aire procedente del conducto 22 y 5 g de cobalto en forma de la disolución catalizadora ya mencionada,
5. procedente del conducto 23. También en este reactor 24, se opera a una temperatura de 140°C. La mezcla de oxidación y el aire consumido salientes ambos por la cabeza del recipiente de reacción 24, se mezclan con 30 kg/hora de agua procedente del
10. conducto 25 y que se añade continuamente. En el refrigerador 26, la mezcla es enfriada a 90°C hasta 100°C y llevada luego al separador 27, del cual la fase acuosa sale a través del conducto 28, mientras que el aire se escapa por el conducto 29. Este
15. aire se reúne con el aire de escape del conducto 20 y se enfría, en el refrigerador 30, a 20°C. El condensado constituido esencialmente por ciclohexano, atraviesa el separador 31 y se lleva luego, por medio del conducto 32, al recipiente de reserva 41,
20. Los gases fríos que no se han condensado salen del separador 31 y entran en el recipiente de lavado 33, en el cual son lavados con el producto de oxidación exento de ciclohexano procedente de la columna 49 y que es introducido en el recipiente
25. de lavado 33 por medio del conducto 34; a continuación, los gases se escapan por el conducto 35 al aire libre. En este recipiente de lavado, se introducen cada hora 200 kg de sustancias de lavado.
30. El producto de oxidación -cargado de ciclohexano- descargado por medio del conducto 36 del

322380<sub>21</sub> -



- fondo del recipiente de lavado 33 se reúne con el producto descargado del separador 27 y contenido en el conducto 37, y se lleva a la columna de destilación 39, después de atravesar el evaporador
5. 38. En este caso, puede verificarse un intercambio de calor entre los refrigeradores 6, 14, 26 y 30 por una parte y el evaporador 38 y los precalentadores 1, 9 y 21 por la otra.
10. En la columna de destilación 39, la mayor parte del ciclohexano quedado sin convertir se separa y sale, a una temperatura de unos 100°C en el fondo de la columna, por la cabeza de este aparato, para licuarse luego en el condensador 40 y llevarse al recipiente de reserva 41.
15. El residuo de la columna de destilación 39, el cual contiene todavía aproximadamente un 60% de ciclohexano, se descarga por el fondo de la columna, se mezcla con 65 kg/hora de lejía sódica al 12 por 100 procedente del conducto 42 y se conduce luego al separador 43, en el que la lejía es separada y descargada por medio del conducto 44.
20. La fase no acuosa se mezcla con 50 kg/hora de agua procedente del conducto 45 y entra a continuación en el separador 46, del cual el agua sale por el
25. conducto 47, para emplearse eventualmente en la preparación de lejía sódica.
30. El producto lavado sale del separador 46, atraviesa el precalentador 48 y entra en la columna de destilación 49, en la que el ciclohexano residual es eliminado por destilación, ascendiendo la tempe-



ratura en el fondo de la columna a aproximadamente 160°C. El ciclohexano separado por destilación se condensa en el refrigerador 50 y entra luego en el recipiente de reserva 41. El residuo de la columna de destilación 49 se compone de un 40 por 100 de ciclohexanona, aproximadamente un 52 por 100 de ciclohexanol y aproximadamente un 8 por 100 de componentes de punto de ebullición más elevado. Parte de este residuo, es decir, unos 180 kg/hora, se introduce en el recipiente colector 52, mientras que el resto se lleva, por medio del conducto 34, al recipiente de lavado 33.

Por medio del conducto 53, se introduce ciclohexano nuevo procedente de un recipiente no representado en la figura, en el recipiente de reserva 41 a medida que el ciclohexano es consumido por la oxidación.

La mezcla de oxidación liberada de componentes ácidos y de hidrocarburos no transformados, recogida en el colector 52 puede someterse a un proceso usual de destilación fraccionada a presión reducida, por ejemplo, a una presión comprendida entre 10 y 100 mm Hg, y descomponerse de esta manera en ciclohexanol y ciclohexanona.

A partir del agua de lavado descargada por medio de los conductos 8, 16 y 28 se obtienen como subproductos cada hora unos 15 kg de ácido adípico, mediante eliminación por destilación de un 10 hasta un 20 por 100 del agua, junto con hidrocarburos disueltos, enfriamiento, cristalización

322380<sup>23</sup> -

28 ENE 1966



y filtración. Aproximadamente la doble cantidad se puede obtener en el caso de someter las aguas de lavado alcalinas a los tratamientos posteriores adecuados.

5. EJEMPLO 2 -

- Después de conducir 8 m<sup>3</sup>/hora de ciclohexano procedente del recipiente de reserva 30 (véase la figura 2), a una presión de 40 atmósferas, a través del precalentador 1, en el que la substancia de partida es calentada a 105°C, ésta se introduce en el recipiente de reacción 4 de 3,2 m<sup>3</sup> de cabida. Al mismo tiempo se introducen 300 m<sup>3</sup>/hora de aire de temperatura ambiente por medio del conducto 2 y 20 g de cobalto en forma de una disolución de nafienato de cobalto en ciclohexano, por medio del conducto 3. Gracias a la introducción simultánea del ciclohexano, aire y disolución catalizadora, por un conducto de entrada común, en la mezcla de reacción de 140°C recirculada en el interior del recipiente de reacción, la temperatura de reacción es mantenida a un valor constante de 140°C.
- 10.
- 15.
- 20.

- Al salir la mezcla de oxidación, junto con el aire consumido, del recipiente de reacción 4, se le añaden 75 kg/hora de agua procedente del conducto 5. Esta mezcla se enfría a 95°C en el refrigerador 6 y se separa en sus fases en el separador 7. La fase acuosa cargada de los ácidos disueltos se descarga del separador 7 por medio del conducto 8, mientras que el aire consumido cargado
- 25.
- 30.



de vapores de ciclohexano sale por el conducto 9. A continuación, la mezcla de oxidación casi exenta de ácidos (contiene todavía un 0,2 por 100 en peso de ácidos) se lleva al precalentador 10, donde se calienta a 110°C, para introducirse luego en el recipiente de reacción 13 de 3,2 m<sup>3</sup> de capacidad, añadiéndosele a la mezcla 250 m<sup>3</sup>/hora de aire frío por medio del conducto 11 y 10 g de cobalto en forma de una disolución de naftenato de cobalto en ciclohexano, procedente del conducto 12.

La mezcla de oxidación obtenida se descarga del reactor 13, junto con el aire consumido, a una temperatura de 140°C, se mezcla con 90 kg/hora de agua procedente del conducto 14, se enfría a 90°C en el refrigerador 15 y se divide en sus fases en el separador 16. El agua cargada de componentes ácidos sale a través del conducto 17, mientras que el aire consumido se escapa por el conducto 18.

El aire escapado por los conductos 9 y 18 se enfría a 20°C en el refrigerador 19, se libera -en el separador 20- del ciclohexano condensado, el cual es descargado por medio del conducto 21 y recirculado al recipiente de reserva 30, y se lleva luego al recipiente de lavado 22 provisto de cuerpos de relleno. En este recipiente, el gas se lava con 200 kg/hora de producto de oxidación exento de ciclohexano procedente del conducto 23, después de lo cual el producto de oxidación cargado de ciclohexano se descarga por medio del conducto

322380 - 25 -



5. 25, con reducción simultánea de la presión. Este producto se reúne con la mezcla de oxidación exenta de agua y de gases descargada del separador 16 por medio del conducto 26 y se introduce en la columna 28, después de atravesar el precalentador 27. Los gases separados por lavado en el recipiente de lavado 22 salen al aire libre a través del conducto 24.

10. En la columna 28, la mayor parte del ciclohexano que no se ha transformado (aproximadamente un 90 por 100 en peso), se separa por destilación, se condensa luego en el refrigerador 29 y se reúne finalmente el contenido del recipiente de reserva 30. El producto obtenido en el fondo de esta columna de destilación, cuyo contenido en ciclohexano asciende al 25 por 100, atraviesa el precalentador 31 y entra en la columna 32. El ciclohexano separado por destilación y descargado por la cabeza de la columna se condensa en el refrigerador 33 y se reúne igualmente al contenido del recipiente de reserva 30. En el fondo de la columna 32 se obtiene un producto de oxidación completamente exento de hidrocarburos.

25. El producto de oxidación exento de ciclohexano (600 kg/hora) cuyo índice de acidez asciende todavía a 60 y cuyo índice de esterificación se eleva a 50, se descarga del fondo de la columna 32 por medio del conducto 34 para someterse al tratamiento con lejía. Parte del producto contenido en el conducto 34 se desvía y se lleva, por medio del

30.

322380

- 26 -



conducto 23, al recipiente de lavado 22, en las cantidades arriba indicadas.

- El tratamiento con lejía se realiza en el conducto circular 35, en cuyo interior 400 kg/hora del producto de oxidación del conducto 34 y 175 kg/hora de lejía sódica al 20 por 100 procedente del conducto 37 se mantienen en movimiento circulante gracias a la acción de la bomba 36. La mezcla tratada se descarga por el conducto 38 y se lleva a la centrífuga 39. La fase acuosa sale a través del conducto 40, mientras el producto liberado de la lejía se descarga por medio del conducto 41. Después de mezclar el producto descargado por el conducto 41 (350 kg/hora) con 80 kg/hora de agua procedente del conducto 42, en el mezclador 43, se lleva el conjunto a la centrífuga 44, en la cual el agua se separa y es descargada por el conducto 45. El producto exento de agua y de ácidos (335 kg/hora) sale por el conducto 46, para entrar en el recipiente 47. Por medio del conducto 48 se introduce ciclohexano nuevo en el recipiente de reserva 30, para suplir la falta de ciclohexano consumido durante la oxidación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La oxidación de ciclooctano puede llevarse a cabo en la misma forma y condiciones, en cuyo caso se obtienen ciclooctanona y ciclooctanol como producto principal, y ácido subérico y ácidos de bajo peso molecular, como subproductos.
- 25.

EJEMPLO 3 -

30. Mediante la bomba 1 (véase la figura 3)

322380 - 27 -



- 6,5 m<sup>3</sup>/hora de ciclohexano procedente del recipiente colector de ciclohexano 42 se llevan, a una presión de 50 atmósferas, al recipiente de reacción 3, después de atravesado el precalentador 2, en el cual el ciclohexano se calienta a una temperatura comprendida entre 100 y 110°C.
5. La sustancia de partida se mezcla con 200 m<sup>3</sup>/hora de aire procedente del conducto 4 y con 5 g/hora de manganeso en forma de una disolución alcohólica de cloruro de manganeso, procedente
10. del conducto 5. La mezcla es inyectada por medio de la tobera d en el tubo de circulación interior U dispuesto en el centro de la estufa 3 (la capacidad de este recipiente de reacción asciende
15. aproximadamente a 2 m<sup>3</sup>). La mezcla que circula en el interior de la estufa, recibe un calentamiento ulterior gracias al calor liberado durante la oxidación y se mantiene a una temperatura de 145°C. La mezcla de oxidación (6,5 m<sup>3</sup>/hora)
20. obtenida en la estufa 3 y que contiene aproximadamente un 2,5 por 100 de productos de oxidación -sobre todo ciclohexanol y ciclohexanona, además de ácidos y ésteres- se descarga, junto con el
25. aire consumido, por medio del conducto 6 y se lleva al refrigerador 7, en el que es enfriada a unos 80°C. Después de añadir otros 200 m<sup>3</sup>/hora de aire de temperatura ambiente procedente del conducto 8, se introduce el conjunto en la estufa 9, cuya capacidad es de aproximadamente 4 m<sup>3</sup> y que va
30. provista de un tubo de circulación central U<sub>1</sub>; gra-

322380

- 28 -



5. cias a la longitud y disposición adecuadas de este tubo, en el interior de la estufa, la estufa 9 posee dos zonas de separación 'a' y 'b' debajo y encima de la zona de circulación, ascendiendo el volumen de cada una de las dos zonas mencionadas a aproximadamente un quinto del volumen total de la estufa. Las toberas  $d_1$  inyectan la mezcla introducida en la estufa 9 en la zona anular situada entre el tubo de circulación interior y la camisa de la estufa. La mezcla reciclada se mantiene a una temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$ . En la zona de separación superior, se separa el aire consumido, manteniéndose cierto nivel del líquido. El aire descargado por medio del conducto 10 se enfría, en el
10. refrigerador 11, a  $25^{\circ}\text{C}$ , atraviesa luego el separador 12 y entra, a través del conducto 13, en el recipiente de lavado 14, en el cual es lavado con el producto de oxidación procedente del recipiente 46. A través de la válvula 15, el aire frío
15. liberado por lavado del ciclohexano sale al aire libre. Los componentes del hidrocarburo condensados en el refrigerador 11 se descargan del separador 12 por medio del conducto 23.

25. Unos 110 kg/hora de disolución acuosa procedente del conducto 16 se introducen en el tubo de circulación central  $U_1$  dispuesto en el interior de la estufa 9, a través del cual refluye la mezcla de oxidación prácticamente exenta de aire. La disolución acuosa se separa en la zona
30. de separación inferior b de la estufa 9 y sale al

322380 - 29 -



5. aire libre, después de atravesar la válvula 17. Esta disolución contiene aproximadamente un 70 por 100 de los ácidos y ésteres ácidos formados en los recipientes de reacción 3 y 9, además de reducidas cantidades de otros productos de oxidación, ascendiendo la concentración en estas sustancias orgánicas a aproximadamente el 40 por 100 en peso.

10. Después de oxidado en total aproximadamente un 5 por 100 del ciclohexano, se descarga la mezcla de oxidación encima de la fase acuosa de la estufa 9 y se introduce en el refrigerador 18, en el cual la mezcla es enfriada a unos 90°C, para lavarse luego, en el recipiente de lavado 19, en contracorriente con 100 kg/hora de agua procedente del conducto 20. Durante este lavado, el agua absorbe los compuestos ácidos todavía existentes en la mezcla de oxidación. Este agua se descarga por el fondo del recipiente de lavado 19 y se lleva, con ayuda de la bomba 21 y a través del conducto 16, a la estufa 9.

25. La mezcla de oxidación lavada, cuyo contenido en producto de oxidación en el ciclohexano asciende ahora a aproximadamente un 4 por 100, se descarga del recipiente de lavado por medio del conducto 22, se reúne con el condensado descargado por medio del conducto 23 del separador 12, se mezcla, en el conducto 24, con 70 kg/hora de lejía sódica acuosa al 20 por 100 en peso procedente del conducto 25 y se introduce luego en el separador

26.



26. La lejía absorbe el resto de ácidos libres y la mayor parte de aquellos ácidos que se presentan en forma de ésteres después de lo cual se descarga a través de la válvula 27.

5. La mezcla de oxidación neutralizada atraviesa la válvula 28 y el evaporador 29, para entrar luego en la columna de destilación 30 a presión reducida. Entre el precalentador 2 y el evaporador 29 por una parte y los refrigeradores
10. 7, 11 y 18 por la otra, puede verificarse un intercambio de calor. En la columna de destilación 30, se eliminan por destilación, a una presión de 1,5 atmósferas, aproximadamente  $2/3$  del ciclohexano. La mezcla de oxidación enriquecida obtenida en el fondo de la columna 30 se reúne con
15. el líquido aceitoso de lavado cargado de ciclohexano y que ha sido descargado del recipiente de lavado 14, a través de la válvula 31, por medio del conducto 32, después de lo cual se mezcla
20. el conjunto con 20 litros/hora de lejía acuosa sódica al 10 por 100 en peso, procedente del conducto 34, en el interior del conducto 33. Esta lejía sódica se separa en el separador 35 y se descarga a través de la válvula 36. Con ayuda de
25. la válvula 37, se reduce la presión de la mezcla de oxidación enriquecida a 0,5 atmósferas, después de lo cual la mayor parte de la mezcla es evaporada en el intercambiador de calor 38, con ayuda de los vapores condensadores procedentes de la
30. columna 30. En la siguiente columna 39, el ciclo-

322380<sup>31</sup> -

28



5. hexano es completamente eliminado por destilación, condensado en el condensador 40 y llevado al recipiente de reserva de ciclohexano 42, a través de la bomba 41. También el ciclohexano de la columna de destilación 30, el cual ha sido condensado en el intercambiador de calor 38, se reúne al contenido del recipiente 42, después de atravesar la válvula 43. Por medio del conducto 44, se suple la falta de ciclohexano consumido en la oxidación, ascendiendo la cantidad de ciclohexano nuevo introducido por medio del conducto 44 a aproximadamente 250 kg por hora.
- 10.

15. El producto de oxidación exento de ciclohexano que se obtiene en el fondo de la columna de destilación 39 y que se compone de 150 kg/hora de ciclohexanona, 220 kg/hora de ciclohexanol y 20 kg/hora de componentes de punto de ebullición elevado, se introduce, mediante la bomba 45, en el recipiente de reserva 46. 200 kg/hora del producto contenido en este recipiente 46 se llevan, por medio del conducto 47 y de la bomba 48, al recipiente de lavado de los gases 14. 190 kg/hora del producto de oxidación obtenido en el recipiente 39 se descargan por medio del conducto 49, para someterse a procesos ulteriores de descomposición por destilación.
- 20.
- 25.

30. El ejemplo siguiente pone de manifiesto la economía de energía conseguida en la separación -por destilación- del hidrocarburo quedado sin transformar del producto de oxidación, gra-



5. cías a la realización de la destilación en varias etapas sucesivas y gracias al hecho de que en la primera etapa se opera a una presión más elevada que en la segunda etapa, de forma que los vapores procedentes de la primera etapa proporcionan la mayor parte o la totalidad del calor necesario para la operación de evaporación en la segunda etapa y eventualmente también parte del calor para el reflujo.

10. EJEMPLO 4 -

15. En la separación, por destilación, de una mezcla de oxidación obtenida -según lo descrito en los ejemplos precedentes- por oxidación de ciclohexano y que contiene 10.000 kg/hora de ciclohexano que no se ha transformado (95 por 100) y 500 kg/hora de producto de oxidación (5 por 100), se impondría la necesidad, en los procesos usuales de destilación para recuperar el ciclohexano puro, de añadir aproximadamente un 30 por 100 de la cantidad del destilado, es decir 3.000 kg/hora de líquido de reflujo, por la cabeza de la columna de rectificación. Sería, por lo tanto, preciso evaporar 13.000 kg/hora de ciclohexano, operación que significaría un consumo de energía de unas 1.000.000 Kcal/hora.

25. En el sistema representado en la figura 4 se evaporan unos 4.000 kg/hora de ciclohexano en el evaporador 2, con ayuda de vapor de baja presión de 5 atmósferas rel. En la columna 4, 30. los vapores son deflemados con 1.200 kg/hora de

32

322380

0 - 33 -



- ciclohexano, a una presión de 1,5 atmósferas abs. y a una temperatura de unos 90°C. El calor necesario para la evaporación del reflujo lo produce el serpentín de calefacción dispuesto en el interior de la columna, dentro del cual circula vapor de baja presión de aproximadamente 5 atmósferas rel.
5. 5.200 kg de vapores de ciclohexano de 90°C entran luego en el intercambiador de calor 6, en el cual son condensados. El calor de condensación sirve para realizar una evaporación ulterior de la mezcla procedente de la válvula 10, cuya presión ha sido reducida a 0,2 atmósferas, es decir, que se evapora más o menos la cantidad equivalente de ciclohexano (5.200 kg/hora), de forma que en la columna 12 entran 5.200 kg. de ciclohexano en forma de vapor, junto con componentes evaporados del producto de oxidación, y una mezcla de sólo 800 kg de ciclohexano líquido y la mayor parte del producto de oxidación. La temperatura de evaporación de esta mezcla, que contiene aproximadamente un 60 por 100 de ciclohexano, asciende -a 0,2 atms. abs.- a unos 60°C, de modo que en el intercambiador de calor 6 existe un gradiente de calor de unos 30°C.
10. En la columna 12, hay que rectificar otra vez un 30 por 100 de 5.200 kg., es decir, unos 1.500 kg. de reflujo. El calor necesario para realizar esta operación lo produce el dispositivo de calefacción 13. Los 800 kg de ciclohexano
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



restantes se evaporan en el precalentador 21.  
 El dispositivo de calefacción 23 dispuesto en el fondo de la columna 22 produce el calor necesario para la evaporación de un 30 por 100 = 240 kg de reflujo.

5.

Hay que evaporar, por lo tanto, las siguientes cantidades de ciclohexano con ayuda de energía suministrada por fuentes exteriores:

	Precalentador 2	4.000 kg/hora
10.	Dispositivo de calefacción 4'	1.200 kg/hora
	Dispositivo de calefacción 13	1.500 kg/hora
	Precalentador 21	800 kg/hora
	Dispositivo de calefacción 23	<u>240 kg/hora</u>
	en total:	7.740 kg/hora

15.

En comparación con la evaporación de 13.000 kg/hora, la cantidad de 7.740 kg/hora significa una economía de calor de un 41 por 100.

20.

Si en este procedimiento, el calor de reacción aprovechable liberado durante la oxidación, de 400.000 Kcal/hora se aprovecha para la evaporación en el intercambiador de calor 2, existe la posibilidad de evaporar unos 5.000 kg de ciclohexano en el precalentador 2. En este caso, las cantidades a evaporar con ayuda de calor

25.

suministrado por fuentes ajenas se elevan solo a:

	Dispositivo de calefacción 4'	200 kg/hora
	Dispositivo de calefacción 13	1,500 kg/hora
	Precalentador 21	800 kg/hora
	Dispositivo de calefacción 23	<u>240 kg/hora</u>
30.	en total :	2.740 kg/hora

32 233-80



En comparación con la evaporación de 13.000 kg/hora de ciclohexano, estas cantidades significan una economía de calor de un 79 por 100.

N O T A

5. 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 solicita Patente de Introducción, por 10 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS CICLICOS EN FASE LIQUIDA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
15. 1ª.- Procedimiento y aparato para la oxidación de hidrocarburos cíclicos en fase líquida, caracterizado porque las sustancias de partida, hidrocarburos cicloalifáticos y aralifáticos, a las cuales se añaden gases oxigenados, se conducen a través de varios recipientes de reacción sucesivos y porque por lo menos después de atravesado uno de los recipientes de reacción se efectúa un lavado con agua, para descomponer la mezcla de reacción, después de atravesados todos los recipientes de reacción, por destilación en sus componentes y llevar a cabo por lo menos un tratamiento con disoluciones alcalinas, del grupo de los hidróxidos y carbonatos alcalinos.
- 20.
- 25.
30. 2ª.- Procedimiento, según reivindicada-



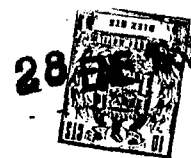
- ción 1ª, caracterizado porque se añade agua a la mezcla de reacción, después de salir ésta de cada recipiente de reacción, para enfriar la mezcla luego a una temperatura de 20 hasta 70°C, inferior a la temperatura de oxidación, liberarla a continuación del agua de lavado y calentar aquella parte de la mezcla de oxidación que se introduzca en el siguiente recipiente de reacción otra vez a la temperatura adecuada.
- 5.
10. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el agua de lavado se emplea en una cantidad comprendida entre 0,3 y el 5 %, respecto a la mezcla de reacción.
15. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la destilación de la mezcla de reacción, se realiza en varias etapas sucesivas, a temperaturas ascendentes.
20. 5ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se eliminan en una columna de destilación, la mayor parte de los hidrocarburos que no se han transformado y están contenidos en la mezcla de oxidación y se trata la mezcla con una disolución alcalina del grupo de los hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos, y se elimina en otra columna de destilación el hidrocarburo residual, después de separada la disolución de lavado.
- 25.
30. 6ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se separan los hidrocarburos que no se han convertido de la mezcla

322390



de oxidación, se trata la mezcla con una disolución alcalina del grupo de los hidróxidos alcalinos y carbonatos alcalinos y se separan las disoluciones de lavado.

5. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por realizarse la separación por destilación, de los hidrocarburos que no se han transformado en varias etapas sucesivas y operar en la primera etapa a una presión más elevada que en la segunda etapa, de modo que los vapores salientes de la primera etapa de la destilación proporcionan, gracias a un intercambio indirecto de calor, la mayor parte del calor necesario para la evaporación en la segunda etapa.
10. 8<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado por realizarse la separación, por destilación, de los hidrocarburos que no se han transformado en varias etapas sucesivas y operar en la primera etapa a una presión más elevada que en la segunda etapa, de modo que los vapores salientes de la primera etapa de la destilación proporcionan, gracias a un intercambio indirecto de calor, el calor necesario para la evaporación en la segunda etapa y por lo menos parte del calor para el reflujo en la segunda etapa.
15. 9<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 8<sup>a</sup>, caracterizado porque por lo menos en la primera etapa el fondo de la columna recibe un calentamiento adicional.
20. 10<sup>a</sup>.- Aparato para realizar el procedimiento
- 25.
- 30.



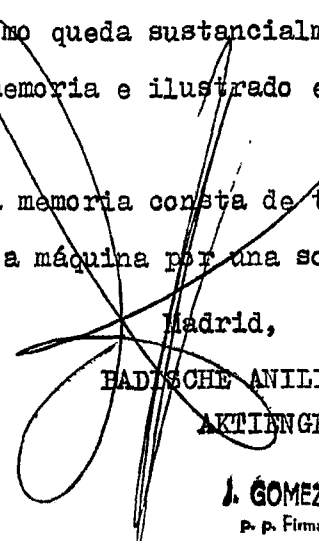
322330

to según reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende recipientes de reacción provistos de un dispositivo tubular, en el que se introduce la sustancia de partida y el gas oxigenado, re-  
 5. circulando la mezcla de reacción líquida, a través del espacio libre entre el tubo interior y el recipiente de reacción, al interior del menciona-  
 do tubo, introduciéndose agua en cualquier punto del mencionado espacio libre, en una cantidad com-  
 10. prendida entre el 0,3 y el 5 % en peso sobre el peso de la mezcla de reacción recirculada y porque se descarga el gas por el extremo opuesto del recipiente de reacción.

11ª.- Aparato, según reivindicación 10ª, caracterizado porque la sustancia de partida y el gas oxigenado, se introducen en el espacio libre entre el tubo y el recipiente de reacción, recirculando la mezcla de reacción líquida a través del tubo interior al mencionado espacio libre.

12ª.- "Procedimiento y aparato para la oxidación de hidrocarburos cíclicos en fase líquida"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

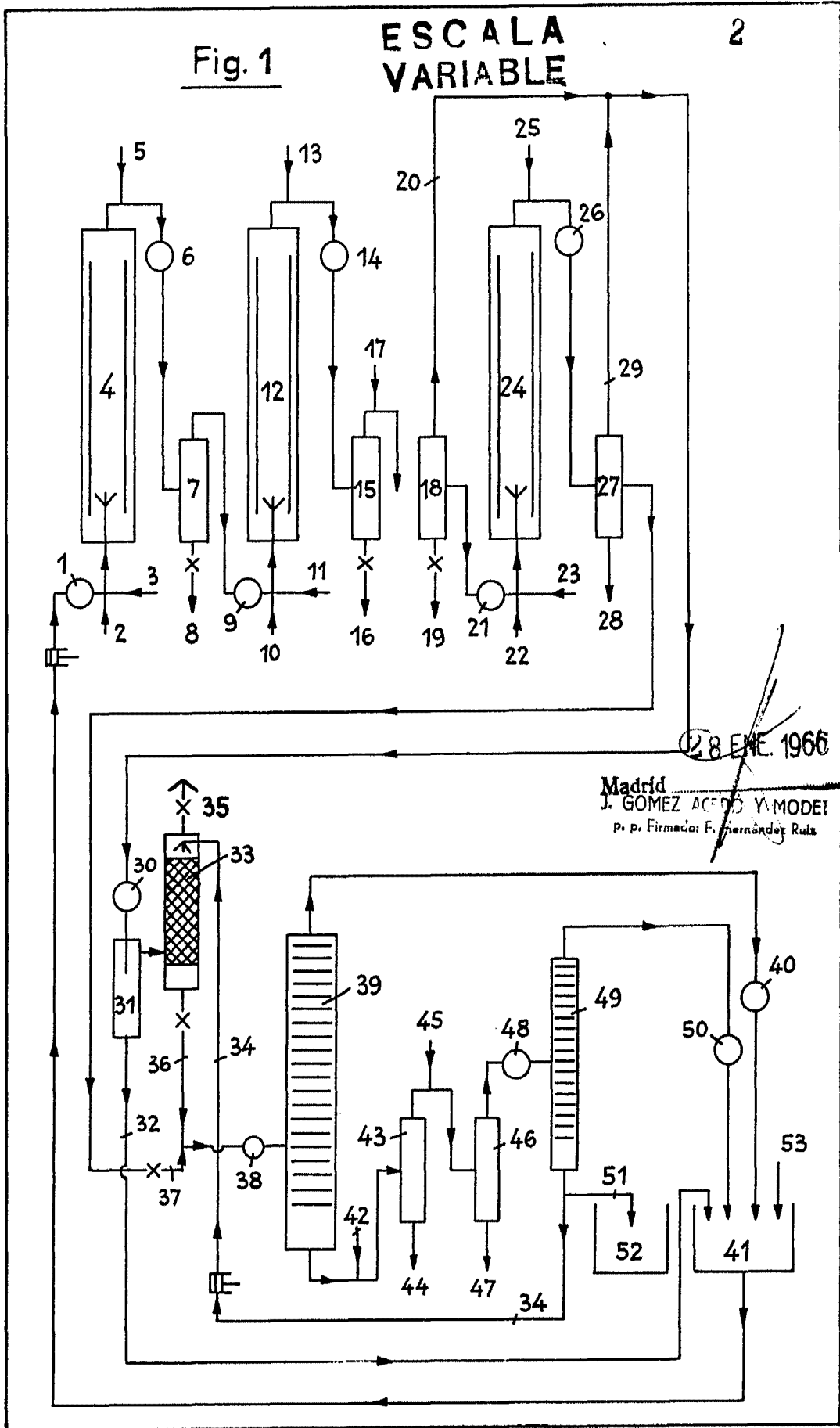
Esta memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.



Madrid, 28 ENE. 1966

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK  
AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
p. p. Firmado: J. GOMEZ ACEBO Y MODET



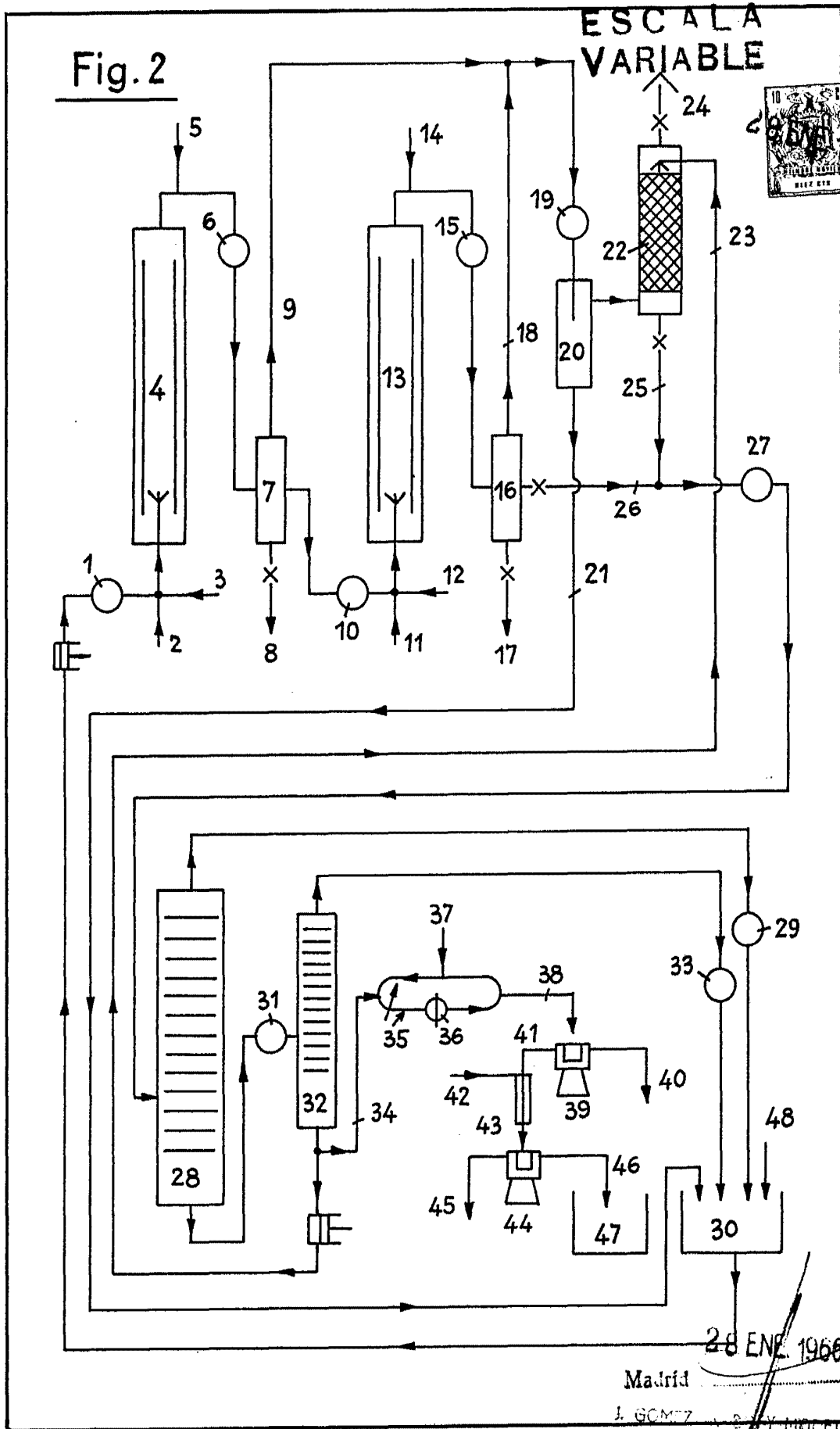




Fig. 3

ESCALA  
VARIABLE

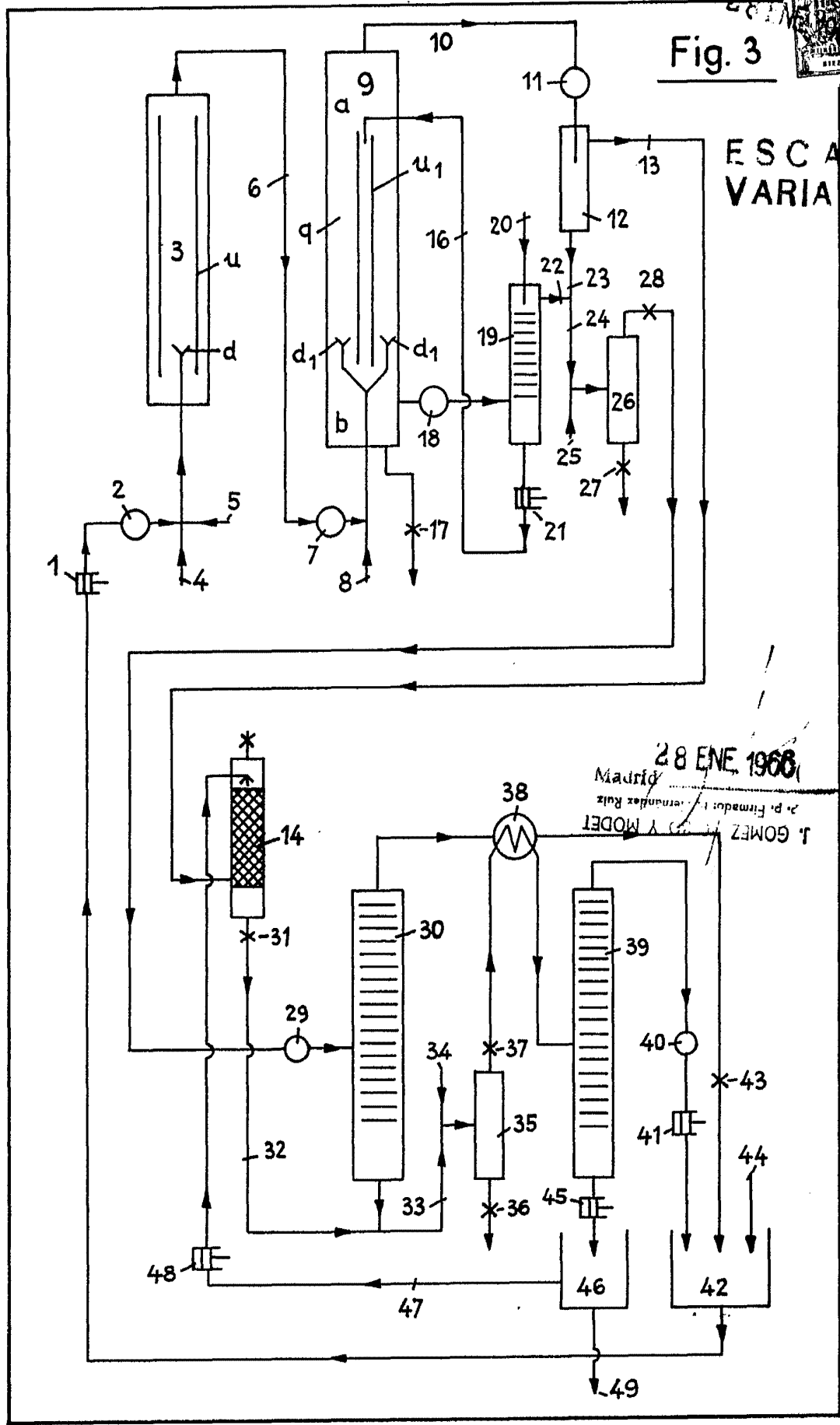
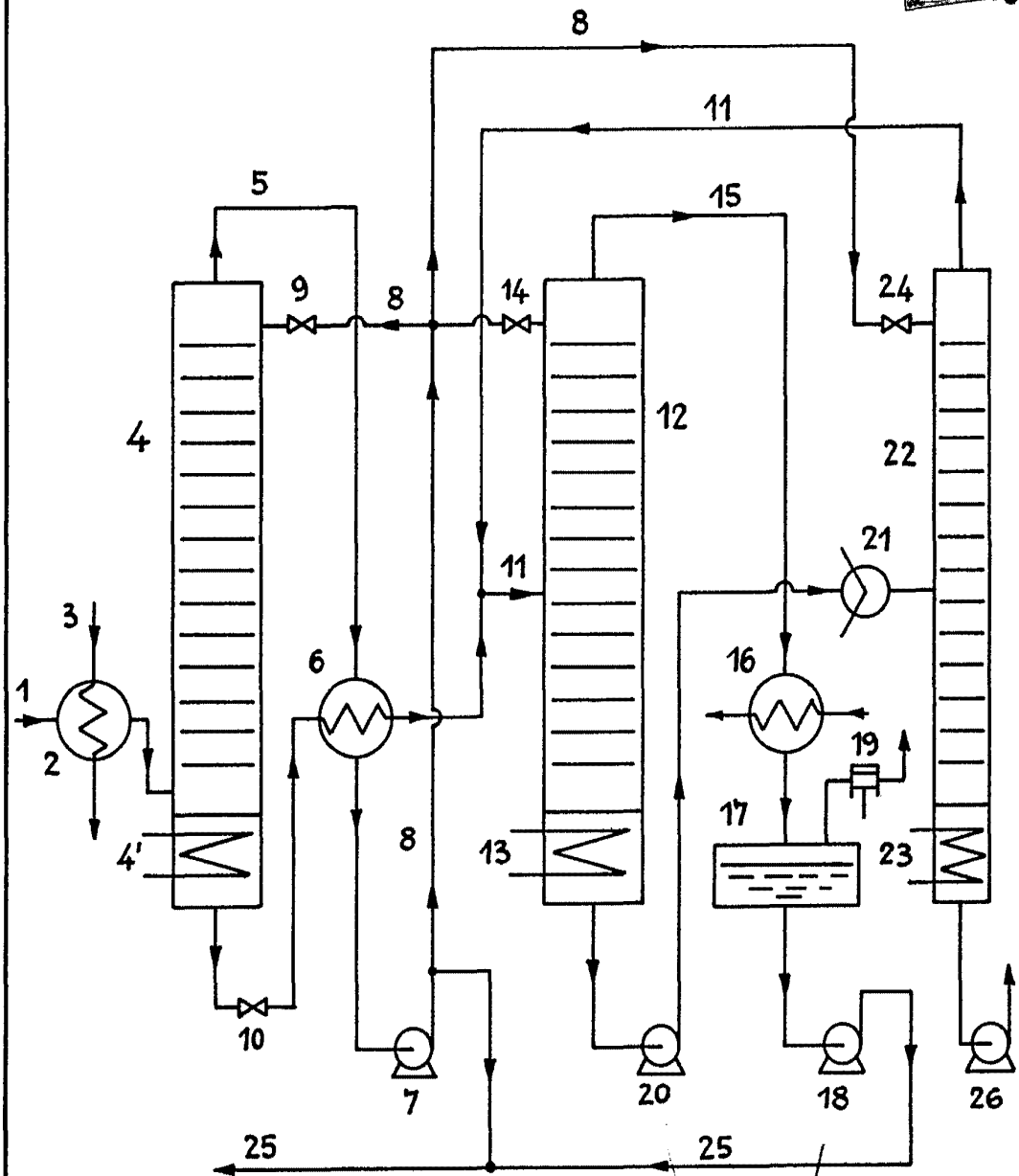


Fig. 4 ESCALA VARIABLE



28/ENE 1966

Madrid  
J. GOMEZ Y BOYER  
Ingeniero de Minas y Geología