

406161

28 AGO 1972

P.- 51.739

Deutsche
Anmeldung
P 21 486 322 77

A1 406.161 750804 C07C 27/840

Memoria descriptiva

Int. Cl. ² C07C

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT PLANUNG UND BAU
VON INDUSTRIEANLAGEN

entidad / ~~de~~ nacionalidad alemana

con domicilio en Borsigallee 1, 6 Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA ELIMINACION, DESDE LOS PRODUCTOS DE OXIDACION OBTENIDOS, DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS DE ACIDOS CARBOXILICOS QUE RESULTAN EN LA OXIDACION PARCIAL DE CICLOALCANO, ESPECIALMENTE CICLOHEXANO" (Clase Internacional C07c)

19.8.72

POOR
QUALITY

406161

26 AG



El invento concierne a un procedimiento para eliminar desde los productos de oxidación obtenidos los ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos que resultan en la oxidación parcial de un cicloalcano, especialmente ciclohexano, con gases que contienen oxígeno para formar cicloalcanona y/o cicloalcanol.

En la oxidación de cicloalcanos, tales como ciclopentano, ciclohexano y ciclododecano, con gases que contienen oxígeno a temperaturas elevadas y a presión elevada, con los grados de transformación parciales usuales de 5 a 15% en peso, además de la deseada cicloalcanona y el deseado cicloalcanol, se forman en grado más o menos intenso, por rotura del anillo, ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, ésteres de estos ácidos y lactonas, que deben ser eliminados durante el ulterior tratamiento de la cicloalcanona y del cicloalcanol. Para ello los productos de reacción son sometidos a extracción con soluciones alcalinas acuosas, preferiblemente una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino. Después de separar la fase alcalinoacuosa de extracto, la fase orgánica liberada de ácidos carboxílicos, de lactonas y parcialmente de ésteres es descompuesta, eventualmente después de un lavado con agua, por destilación en el cicloalcano que no ha reaccionado y en la mezcla de cicloalcanona/cicloalcanol.



La fase de extracto alcalino-acuosa contiene todavía pequeñas cantidades disueltas de cicloalcanol y cicloalcanona. Para la eliminación de estos productos de reacción, la fase acuosa es sometida en general a una destilación azeótropa. Quedan entonces unas aguas residuales que contienen una gran cantidad de sales de metal alcalino de diferentes ácidos carboxílicos, y cuya eliminación plantea muchos problemas. Además de un tratamiento químico (Chem.Ind (rus.) 1966, cuaderno 10, páginas 23/24) se investigaron también procedimientos biológicos con recuperación de proteínas (Erdöl und Kohle, 22 (1969) páginas 528/529).

Aunque la solución de extracto es bien susceptible de ser descompuesta biológicamente, tiene un consumo biológico de oxígeno desusadamente elevado, de modo que esta posibilidad queda prohibida sobre todo por razones económicas.

De la DAS 1.111.623 ya es sabido también tratar el producto de reacción, después de separación del cicloalcano con solución de carbonato de sodio y lejía de sosa, someter a la capa orgánica y a la capa acuosa a una destilación con vapor de agua, calentar en aire el residuo de esta destilación y devolver al proceso el carbonato que resulta de este modo. En este modo de trabajo, toda el agua de la fase de extracto debe ser

406161

26



evaporada, para lo cual es necesaria una considerable
aportación de calor desde el exterior. Como otra des-
ventaja más se ha manifestado el hecho de que el resi-
duo sólido remanente de destilación sólo puede ser oxi-
5 dado con lentitud y de modo incompleto para formar car-
bonato.

El invento tiene la misión de proporcionar
un procedimiento para eliminar desde los productos de
oxidación las aguas residuales que resultan en la oxi-
10 dación parcial de cicloalcanos y en la extracción de
los ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxíli-
cos resultantes, el cual procedimiento evite las des-
ventajas precedentemente citadas. Especialmente, la des-
trucción de la fase de extracto debe de efectuarse de
15 modo rentable, de manera que no se perjudique la renta-
bilidad global de la oxidación de cicloalcano. Los sub-
productos contenidos en la fase de extracto deben ser
destruidos especialmente sin impurificación del agua
y del aire, de modo que por causa de las sustancias de
20 desecho de oxidación de cicloalcano no aparezca ningún
perjuicio para las condiciones ambientales.

El invento parte de que los ácidos carboxíli-
cos y derivados de ácidos carboxílicos, tales como lac-
tonas y ésteres, que resultan en la oxidación de ciclo-
25 alcano, son sometidos a extracción desde los productos



de reacción obtenidos por medio de una solución acuoso-
alcalina, los componentes de la fase de extracto son
hechos reaccionar por calentamiento con aire para for-
mar carbonato de metal alcalino y este último es devuel-
5 to a la etapa de extracción.

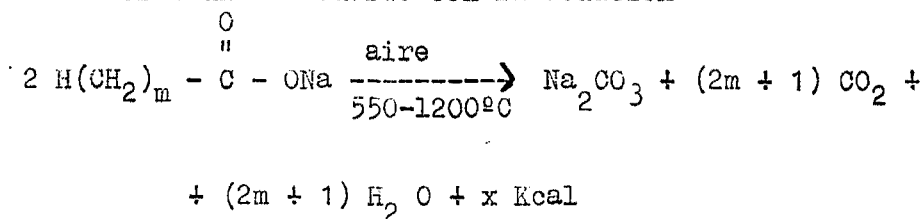
De acuerdo con el invento este procedimiento
está caracterizado porque el extracto acuoso-alcalino
es quemado a temperaturas entre 550 y 1200°C y el resi-
duo de combustión es disuelto en agua para la prepara-
10 ción de la solución de extracción. Mediante la combus-
tión directa del extracto se aprovecha el calor de com-
bustión de las sustancias sólidas contenidas para la
evaporación y el calentamiento del agua que forzosamen-
te van aparejados con la combustión. El poder calorífi-
15 co superior de las sustancias sólidas susceptibles de
ser aisladas desde el extracto se encuentra, dependiendo
de las condiciones de oxidación de cicloalcanos, entre
4.000 y 5.000 Kcal/kg. y parcialmente por encima de es-
tos valores. Dependiendo del contenido de sustancia
20 sólida del extracto la combustión puede llevarse a ca-
bo sin o solo con poco combustible extraño al sistema.
La combustión directa del extracto garantiza también
que la sustancia orgánica combustible, después de eva-
poración del agua del extracto, pase a la combustión
25 en forma finamente dividida con el aire disponible para

406161

26 A



la combustión, de manera que se produzca una combustión rápida y completa de la sustancia orgánica. La combustión de las sales de metal alcalino de ácidos monocarboxílicos esencialmente presentes en el extracto se efectúa de acuerdo con la ecuación



- 10 Como residuo de combustión quedan unas cenizas o masa fundida consistentes en lo esencial en carbonato de sodio, las cuales después de desmenuzamiento y disolución en agua encuentran utilización nuevamente como agente de extracción.
- 15 Convenientemente, el extracto acuoso-alcalino es incorporado en el espacio o cámara de combustión y es quemado en presencia de un exceso de oxígeno. Por medio de incorporación por pulverización o rociado se logran una distribución especialmente fina del
- 20 extracto en la cámara de combustión, una rápida evaporación de las aguas residuales y una combustión de las sales de ácidos carboxílicos así como también de otros componentes orgánicos. El carbonato de sodio que resulta en la combustión resulta por lo general en forma
- 25 de masa fundida y es retirado como tal desde la cámara

406161



de combustión. En parte, es separado del gas de combustión en forma sólida finamente dividida, por ejemplo en un ciclón. El calor del gas de combustión puede ser hecho útil en un intercambiador de calor, por ejemplo para la concentración del extracto por evaporación.

De acuerdo con la forma de realización preferida del invento se quema el extracto acuoso-alcalino con un contenido de sustancia sólida entre 20 y 70% en peso. Extractos con esta concentración de sustancia sólida abarcan tanto los que resultan directamente en la extracción como también aquellos cuyo contenido de sustancia sólida había sido concentrada por eliminación parcial del agua. Convenientemente el extracto acuoso-alcalino es concentrado antes de la combustión hasta un contenido de sustancia sólida entre 40 y 60% en peso. Tales concentrados de extracto pueden ser quemados sin combustible adicional. La concentración se efectúa mediante concentración por evaporación con calor generado durante la combustión, de manera que el proceso trabaja en su totalidad de modo autosuficiente en cuando al calor.

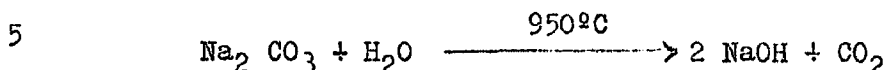
De acuerdo con una forma de realización especial del invento el residuo de combustión es descompuesto, antes de la disolución en agua, a tempera-

406161

30 NOV



turas por encima de 950°C, en presencia de vapor de agua, al menos parcialmente, para formar hidróxido de metal alcalino. Esta descomposición se efectúa de acuerdo con la ecuación



De este modo se aumenta la alcalinidad de la solución del residuo de combustión, que en general consiste sólo en carbonato de metal alcalino con muy poco óxido de metal alcalino.

10

La alcalinidad más intensa influye favorablemente durante la extracción dado que los ésteres y las lactonas son saponificados con mayor rapidez y por consiguiente se disminuye el índice de éster de la parte orgánica.

15

De acuerdo con el invento resulta por consiguiente un circuito cerrado del compuesto alcalino entre la etapa de extracción y la etapa de combustión, que contribuye esencialmente a mejorar la rentabilidad del procedimiento. El ahorro de álcali asciende en el procedimiento de acuerdo con el invento, por ejemplo a 70 hasta 120 kg. de NaOH/ton. de ciclohexanona o mezcla de cetona y aldehído. Además de ello se comprobó con sorpresa que

20

25



durante el tratamiento extractivo del producto oxidado de cicloalcanona con solución acuosa del residuo de combustión, la separación de fases después del proceso de mezclado se realiza con velocidad acrecentada. De este modo resulta una mayor velocidad de trabajo en la porción de separador de la etapa de extracción.

Convenientemente las porciones insolubles son separadas de la solución después de la disolución del residuo de combustión. A pesar de que el residuo de combustión no contiene en general ninguna porción insoluble, se aconseja no obstante una filtración, con el fin de garantizar que se devuelva a la etapa de extracción una solución totalmente transparente.

Además, está previsto que el residuo de combustión sea disuelto para formar una solución acuosa con 3 a 30% en peso de componentes de residuo disueltos. La concentración a ajustar se acomoda a la cantidad de los ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos que han de ser extraídos, a la proporción de óxido de metal alcalino en el residuo de combustión, y a si realizó una hidrólisis parcial del carbonato de sodio con vapor de agua.

De acuerdo con una forma de realización preferida del invento, el extracto acuoso-alcalino es concentrado mediante evaporación y el residuo de combus-

406161



5 tión es disuelto en el agua de condensación que resulta durante la concentración por evaporación. El extracto contiene en general 10 a 30% en peso, preferiblemente 16 a 24% en peso de sustancia sólida, y -tal como ya se ha indicado anteriormente- es concentrado por evaporación a 40 hasta 60% en peso. Para la concentración por evaporación se puede aprovechar el calor de los gases calientes de combustión. El agua de condensación que resulta en la concentración por evaporación del extracto es apropiada para la disolución del residuo de combustión, ya que no son precisas ni una eliminación de la dureza ni una eliminación de sales. Si el extracto contenía todavía pequeñas cantidades de cicloalcanona o cicloalcanol, éstas pasan al agua de condensación y después de la disolución del residuo de combustión son devueltas al proceso en este agua.

10

15

20 El invento es descrito seguidamente con más detalle con ayuda de los dibujos, en los cuales se representa un organigrama esquemático de una instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento.

25 En la etapa de extracción 1 el producto de reacción de la oxidación de ciclohexano es tratado con una solución alcalina de carbonato de sodio. El extracto acuoso-alcalino pasa a través de la conducción

406161

26



2 de la parte de separación de la etapa de extracción
1 a una instalación de destilación 3. En la instalación
3 se eliminan la ciclohexanona y el ciclohexanol di-
sueños en el extracto por medio de destilación azeótro-
5 pa con vapor de agua. El extracto tratado de este modo
pasa a través de la conducción 4 al concentrador por
evaporación 5, en donde es concentrado por evaporación
hasta un contenido de sustancia sólida de 50% en peso.
El agua evaporada pasa a través de la conducción 13 al
10 puesto de disolución 11, mientras que el extracto con-
centrado circula a través de la conducción 6 al horno
de combustión 7, en el cual es quemado. Los gases de
combustión del horno 7 ceden su calor al evaporador 5
(no representado). El carbonato de sodio que resulta en
15 el horno 7 pasa a través de 8 al aparato de descomposición
9, en donde el carbonato de sodio es hidrolizado par-
cialmente con vapor de agua para formar hidróxido de
sodio. El horno 7 y el aparato de descomposición 9 pue-
den ser reunidos también en una sola unidad constructi-
20 va. El carbonato de sodio que contiene NaOH pasa por
el camino 10 al puesto de disolución 11, en donde es
disuelto con el agua de condensación procedente del eva-
porador 5 y el agua de nueva aportación introducida a
través de la conducción 14. La solución de carbonato
25 de sodio que contiene lejía de sosa pasa luego a través



de la conducción 12, en la que puede estar dispuesta una instalación de filtración (no representada), de retorno a la etapa de extracción 1.

5

EJEMPLO

De una instalación para la oxidación en fase líquida de ciclohexano con aire a temperatura elevada bajo una presión de 15 atmósferas absolutas, después de extracción con lejía de sosa al 10% del producto de reacción deshidratado enfriado a 60 hasta 100°C, con el fin de eliminar los ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos conjuntamente formados durante la oxidación, se obtiene un extracto acuoso con la siguiente composición:

15	Valor de pH	: 8,5% en peso
	Contenido de sustancia sólida	: 20,8% en peso
	Contenido de sodio	: 4,21% en peso
	Alcali libre, calculado como NaOH	: 0,08% en peso
20	Ciclohexanona	: 0,25% en peso
	Ciclohexanol	: 0,74% en peso
	Ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos, calculados como ácidos libres:	
25	Acido caproico	: 1,44% en peso



	Acido valérico	:	6,76%	en peso
	Acido butírico	:	1,02%	en peso
	Acido propiónico	:	0,32%	en peso
	Acido acético	:	0,31%	en peso
5	Acido adípico	:	1,63%	en peso
	Acido glutárico	:	0,27%	en peso
	Acido succínico	:	0,20%	en peso
	Acido oxálico	:	0,16%	en peso
10	Otros ácidos no identi- ficados	:	4,7%	en peso

La sustancia sólida (20,8% en peso) aislada a partir de esto tenía un poder calorífico superior de 4623 Kcal/kg.

15 La solución de lavado alcalina resultante en el proceso fue liberada de la ciclohexanona y del ciclohexanol disueltos mediante destilación con vapor de agua a la presión normal. El producto de colas fue concentrado a continuación, en un dispositivo de concentración por evaporación, hasta un contenido de sustancia
20 sólida de 50 a 60% en peso.

En un horno de combustión, con aportación de oxígeno y de energía se quemaron las aguas residuales originales con 20,8% en peso de sustancia sólida así como el concentrado obtenido por evaporación, hasta un contenido de sustancia sólida de 50 a 60% en peso. En ambos
25

406161



casos se obtuvieron unas cenizas o un residuo de combustión con la siguiente composición:

	Oxido de sodio, Na_2O	=	59,1% en peso
	Dióxido de carbono, CO_2	=	40,7% en peso
5	Porciones insolubles en agua	=	0,2% en peso

Del análisis se deduce que el residuo de combustión tiene un pequeño exceso de óxido de sodio con relación al carbonato de sodio puro. Con el residuo se preparó una solución al 12%, que fue liberada mediante filtración de las porciones insolubles.

Un producto de oxidación de ciclohexano con 7,5% de grado de transformación, que se había obtenido de manera conocida por acción de gases que contenían oxígeno a temperaturas entre 150 y 170°C, bajo presión, en presencia de 3-5 ppm de cobalto, añadido en forma de naftenato, tenía antes de la extracción los siguientes índices característicos:

	Índice de acidez	:	5,6 mg de KOH/g.
20	Índice de éster	:	3,6 mg de KOH/g.

En un dispositivo mezclador se trataron en cada caso 100 partes en peso de este producto oxidado con las partes en peso de solución acuosa de álcali indicadas en la tabla. Después de la separación de fases, la fase orgánica fue retirada y se determinaron de nuevo su índice de acidez y su índice de éster.

40616126



Partes	Alcali	Concentra- ción de al- cali	Tiempo de separación de fases en segun- dos	Indice de aci- dez mg. de KOH/g.	Indice de éster	
5	10,8	Solución de sosa caústica	6% NaOH	3,5	0,15	1,85
	32	Bicarbo- nato de sodio	8% NaHCO ₃	3,0	0,91	2,40
10	10,8	Residuo de combus- tión o cē- nizas de las aguas residuales alcalinas.	12% en forma de Na ₂ CO ₃	2,0	0,15	2,17

El ejemplo muestra con claridad la posibilidad de utilizar el residuo de combustión de las aguas residuales alcalinas para la nueva extracción del producto de oxidación de ciclohexano. En lo que se refiere al tiempo de separación de fases, la solución del residuo de combustión es incluso superior a una solución de sosa caústica de igual concentración o fuerza.

El posterior tratamiento del producto de oxidación de ciclohexano tratado de acuerdo con el invento, de manera conocida, para formar ciclohexanona o mezclas de ciclohexanona/ciclohexanol no da lugar a ninguna desventaja. Las propiedades y cualidades de los productos finales, tales como caprolactama o ácido adípico no muestran ninguna diferencia ni desviación en

406161



comparación con un procedimiento en el cual el producto de reacción es sometido a extracción con solución de hidróxido de metal alcalino de nueva aportación.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 28 de Septiembre de 1.971, bajo el Número P 21 48 322.7, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

20 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:

25 1.- Procedimiento para la eliminación, desde los productos de oxidación obtenidos, de los ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos que resultan en la oxidación parcial de cicloalcano, especial-

19.6.72



mente ciclohexano, con gases que contienen oxígeno,
para formar cicloalcanona y/o cicloalcanol, por medio
de extracción con solución acuoso-alcalina, reacción
de los componentes de la fase de extracto por calenta
5 miento con aire para formar carbonato de metal alcali
no y devolución del carbonato de metal alcalino a la
etapa de extracción, caracterizado porque el extracto
acuoso-alcalino es quemado a temperaturas entre 550 y
1.200°C y el residuo de combustión es disuelto en agua
10 para la preparación de la solución de extracción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque es quemado el extracto acuoso-al-
calino con un contenido de sustancia sólida entre 20
y 70% en peso.

15 3.- Procedimiento según las reivindicaciones
1 ó 2, caracterizado porque el extracto acuoso-alcalino
es concentrado antes de la combustión hasta un conteni-
do de sustancia sólida entre 40 y 60% en peso.

20 4.- Procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el re-
siduo de combustión, antes de la disolución en agua,
es descompuesto al menos parcialmente para formar hidró-
xido de metal alcalino a temperaturas por encima de
950°C en presencia de vapor de agua.

25 5.- Procedimiento según una cualquiera de

19.8.72

Be

406161

28 AGO



las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las porciones insolubles son separadas de la solución acuosa del residuo de combustión.

5 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el residuo de combustión es disuelto para formar una solución acuosa con 3 a 30% en peso de componentes disueltos del residuo.

10 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el extracto acuoso-alcálico es concentrado por evaporación y el residuo de combustión es disuelto en el agua de condensación que resulta durante la concentración por evaporación.

15 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el extracto eventualmente concentrado es inyectado dentro del espacio de combustión y es quemado en presencia de un exceso de oxígeno.

20 9.- Procedimiento para la eliminación, desde los productos de oxidación obtenidos, de los ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos que resultan en la oxidación parcial de cicloalcano, especialmente ciclohexano.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

19.8.72

ky

28 A GO 1972



406161

antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

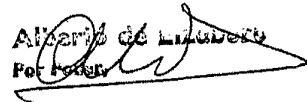
Esta Memoria consta de diecinueve hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

28 A GO. 1972

Madrid,

P.A.

Alfonso de Lugo
Por Poder

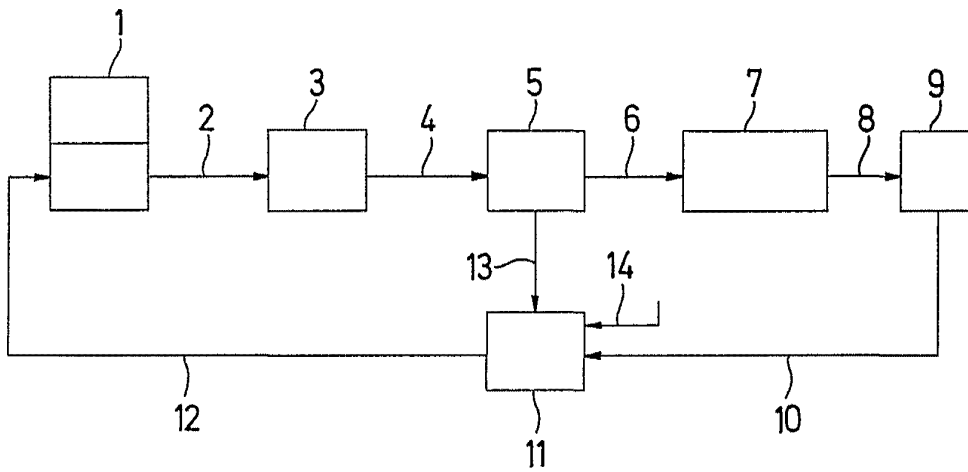


19.8.72/RTA.-

RC

406161

26.6.60



[Handwritten signature]