



19 ES	11 NUMERO	10 A I
	21	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	20-11-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.-- 64.557  
2787 ES

50 PRIORIDADES:	52 FECHA	53 PAIS
51 NUMERO		
75/13664	22-11-75	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

54 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA OXIDAR CICLOALCANOS EN FASE LIQUIDA"

71 SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Mathijs Maria Franciscus PAASIEN

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1                   La presente invención se refiere a un procedimien-  
to y aparato para oxidar cicloalcanos en fase líquida y a  
temperatura y presión elevadas, a las cicloalcanonas y/o los  
cicloalcanoles correspondientes, mediante un gas que contie-  
5                   ne oxígeno molecular y en presencia de una sal metálica di-  
suelta que sirve como catalizador, pero en ausencia de deri-  
vados de ácido bórico.

                  Este tipo de oxidación se usa a escala industrial,  
usando principalmente ciclohexano y ciclododecano. Normalmen-  
10                   te, el gas que contiene oxígeno molecular no es oxígeno pu-  
ro, sino una mezcla de oxígeno y gas inerte, por ejemplo  
aire, o aire con contenido de oxígeno aumentado o reducido,  
y usando como catalizador una sal de cobalto que sea soluble  
en la mezcla de reacción, tal como naftenato de cobalto,  
15                   aunque también se pueden emplear sales de otros metales, es-  
pecialmente de metales de transición como cromo, vanadio,  
manganeso, hierro o níquel.

                  Durante la oxidación de ciclohexano a escala in-  
dustrial, el grado de conversión del ciclohexano se mantie-  
20                   ne normalmente bajo, por ejemplo entre 2 y 12%, preferible-  
mente entre 3 y 7%. En la práctica esto implica que, una vez  
terminada la reacción de oxidación, se ha de evaporar de la  
mezcla de reacción una cantidad grande de ciclohexano sin  
convertir, para subsiguiente recirculación. Durante la oxi-  
25                   dación el calor de reacción es arrastrado con el gas resi-  
dual, que, aparte de oxígeno sin convertir, consiste sustan-  
cialmente en gas inerte, vapor de ciclohexano y vapor de  
agua. Dicho gas residual se enfría subsiguientemente, dando  
un condensado que se divide en una fase orgánica separada y  
30                   una fase acuosa separada. La fase acuosa se retira, mientras

1 que la fase orgánica, que está saturada de vapor de agua, se  
recircula al reactor de oxidación. Sin embargo, en este pro-  
cedimiento conocido es susceptible de tener lugar un ensucia-  
5 miento de los recipientes de reacción. Esto es un serio in-  
conveniente, ya que la necesaria limpieza periódica de los  
recipientes implica una pérdida de producción y un gasto con-  
siderables. Otra característica del procedimiento conocido  
es que el grado de oxidación es difícil de controlar en mo-  
10 mentos impredecibles, teniendo como resultado un contenido  
aumentado de oxígeno en el gas residual del reactor, lo que  
se llama un paso de oxígeno. Dado que un contenido demasiado  
alto de oxígeno en el gas residual puede constituir un ries-  
go de explosión, es práctica común parar el reactor cuando el  
15 contenido de oxígeno en el gas residual alcanza un máximo  
predeterminado, por actuación de un dispositivo protector.  
Esto también origina una pérdida seria de producción. La in-  
vención pretende mitigar tales dificultades, y proporciona  
un procedimiento para oxidar un cicloalcano en fase líquida  
y a temperatura y presión elevadas, en un reactor de oxida-  
20 ción, a la cicloalcanona y/o al cicloalcanol correspondien-  
tes, mediante un gas que contiene oxígeno molecular y en pre-  
sencia de una sal metálica disuelta que sirve como cataliza-  
dor, pero en ausencia de derivados de ácido bórico, con sub-  
siguiente retirada del cicloalcano sin convertir de la mezcla  
25 de reacción y recirculación del cicloalcano separado a la  
etapa de oxidación; donde el contenido de agua en el cicloal-  
cano a oxidar se reduce antes de suministrarlo al reactor de  
oxidación.

30 En la descripción siguiente, en el término "agua  
disuelta" se incluye no solo el agua disuelta en una fase

1 acuosa continua, sino también el agua que está distribuida en la fase orgánica como fina dispersión que no se puede eliminar en los separadores habituales.

5 Es una característica sorprendente de la presente invención que la eliminación de tal agua disuelta inhibe el ensuciamiento de los recipientes de reacción, y también la iniciación del paso de oxígeno, según ha sido mencionado antes. Esto está en contradicción con los puntos de vista antes mantenidos, de que es deseable añadir agua al cicloalcano a oxidar (véase, por ejemplo, la memoria descriptiva de la patente británica 1.172.655).

10 La eliminación de agua disuelta del tratamiento de oxidación de cicloalcano se aplica ocasionalmente durante la oxidación de un cicloalcano en presencia de un derivado de ácido bórico. Sin embargo, dicha operación sirve para un fin muy diferente, concretamente convertir un derivado de ácido bórico completamente hidratado, por ejemplo ácido ortobórico, en un derivado menos hidratado, por ejemplo ácido metabórico, para favorecer la esterificación del derivado de ácido bórico con cicloalcanol formado durante la reacción de oxidación. La presente solicitud de patente no reivindica derechos de protección respecto a la oxidación en presencia de un derivado de ácido bórico.

15 El cicloalcano a oxidar contiene preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono por molécula. Tienen particular importancia en los procedimientos industriales el ciclohexano y dodecano, y en menor grado el ciclopentano y ciclooctano. El cicloalcano puede contener uno o varios sustituyentes que no tengan efecto de impedimento sobre el procedimiento, por ejemplo sustituyentes alcohilo, por ejemplo,

25

30

1 alcoholo  $C_1-C_4$ , particularmente grupos metilo.

La temperatura y presión usadas en el procedimiento de la invención son aquellas utilizadas usualmente y, por ejemplo, son entre 120 y 220°C, particularmente entre 140 y 180°C, y entre 5 y 100 kg/cm<sup>2</sup>, particularmente entre 7 y 15 kg/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

El gas que contiene oxígeno molecular puede ser, por ejemplo, oxígeno puro, o aire con contenido de oxígeno aumentado o disminuído. El aire con contenido de oxígeno disminuído se obtiene preferiblemente mezclando aire recientemente suministrado con gas residual recirculado de la reacción de oxidación.

El catalizador es una sal metálica disuelta (incluyendo ésteres que contienen metal), que pueden ser sales de metales de transición, por ejemplo, cobalto, níquel, manganeso y cobre, con ácidos orgánicos. Son ejemplos de sales adecuadas distintas del naftenato de cobalto usual el octoato de cobalto, cromato de t-butilo, acetil acetato de cromo y naftenato de manganeso. La concentración de catalizador es preferiblemente entre 1 y 100 ppm.

El grado de conversión del cicloalcano es usual, y puede ser, por ejemplo, entre 2 y 12%, preferiblemente de 3 a 7%.

La reducción de la concentración de agua en el cicloalcano a someter al tratamiento de oxidación se puede efectuar de diversas maneras. Se puede hacer uso, por ejemplo, de un agente de absorción de agua químico o físico, preferiblemente un tamiz molecular. Una posibilidad preferida es eliminar el agua por destilación, en forma de un azeotropo con el cicloalcano, donde preferiblemente se usa un gas

1 de separación, por ejemplo nitrógeno o aire, preferiblemente  
gas residual de la reacción de oxidación.

La invención se describe particularmente a conti-  
nución, y se ilustra por los dibujos adjuntos, en los que:

5 La figura 1 es una representación esquemática de  
un procedimiento antes conocido, y

La figura 2 es una representación esquemática de  
una realización de un procedimiento según la presente inven-  
ción.

10 Haciendo referencia a la figura 1, la oxidación de  
ciclohexano a ciclohexanona y/o ciclohexanol (y los corres-  
pondientes tratamientos de oxidación de otros cicloalcanos)  
se efectúa en unos reactores 1, 2, 3, 4 de oxidación conec-  
tados en serie, a los que se suministra la alimentación de  
15 ciclohexano por la tubería 5, y un gas que contiene oxígeno  
molecular por las tuberías 6, 7, 8 y 9. El naftenato de co-  
balto se alimenta a uno o varios reactores por tuberías que  
no se muestran en la figura 1. El producto líquido en reac-  
ción pasa por la tubería 10 a una columna 11 de destilación,  
20 donde se separa por destilación el ciclohexano sin convertir.  
La mezcla de ciclohexanona/ciclohexanol, que aún puede con-  
tener ciclohexano, sale de la columna 11 por la tubería 12,  
para ser tratada de manera habitual.

25 El ciclohexano destilado se retira de la columna  
11 por la tubería 13 y un condensador (que no se muestra),  
y tras ser mezclado con ciclohexano de nueva aportación su-  
ministrado por 14, se introduce en el lavador 15 de enfria-  
miento, para ponerlo allí en contacto con gas residual reti-  
rado de los reactores 1, 2, 3 y 4 de oxidación, por las tu-  
30 berías 16, 17, 18 y 19, y suministrado al lavador de enfrie-

1 miento por la tubería 20.

5 El vapor de ciclohexano y vapor de agua condensan en el lavador de enfriamiento. Los gases no condensados son arrastrados por la tubería 21. Dentro del lavador 15 de enfriamiento se forma una mezcla de dos fases líquidas, concretamente una fase orgánica y una fase acuosa. Esta mezcla fluye por la tubería 22 al separador 23, donde se divide en las fases individuales. La fase acuosa se lleva por la tubería 24, y la fase orgánica se alimenta a los reactores de oxidación por la tubería 5, para servir como alimentación de ciclohexano.

10 Toda el agua formada durante la reacción de oxidación, incluyendo cualquier agua presente en el ciclohexano nuevo suministrado por la tubería 14, se suministra al lavador 15 de enfriamiento. Al menos una parte del agua de reacción, en forma de azeótropo de ciclohexano/agua, se alimenta al lavador de enfriamiento por las tuberías 16-20. El agua no evaporada en los reactores se evapora como azeótropo de ciclohexano/agua en la columna 11, y se alimenta al lavador 15 de enfriamiento por la tubería 13. Estará claro que la alimentación de ciclohexano suministrada a los reactores por la tubería 5 está saturada de agua disuelta (a la temperatura reinante), y además aún puede contener algo de agua finamente dispersada que no se puede eliminar en los separadores habituales, y que por tanto cae dentro de la definición de "agua disuelta".

25 Este agua es la responsable de las dificultades y desventajas antes mencionadas.

30 Haciendo referencia a la figura 2, los números de referencia 1-24 tienen el mismo significado que los usados

1 en la figura 1. Sin embargo, la fase orgánica retirada del  
separador 13 ahora no se suministra directamente a los reac-  
tores de oxidación, sino que fluye por la tubería 25 a una  
columna 26 de arrastre con vapor, donde se pone en contacto  
5 con gas residual del reactor procedente de la tubería 20.  
Los gases no condensados de la columna 26 de arrastre se  
llevan al lavador 15 por la tubería 27. La principal venta-  
ja de esta disposición es que el arrastre con el gas resi-  
dual elimina agua de la fase orgánica, que está saturada de  
10 agua disuelta, de manera que se consigue el objetivo de la  
invención.

Según un modo particularmente conveniente de rea-  
lizar el procedimiento de la invención, el vapor formado en  
la columna 11 de destilación y descargado por la tubería 13  
15 no se suministra, o no se suministra enteramente, al lava-  
dor 15 de enfriamiento por la tubería 13 y al condensador  
(que no se muestra), sino que también se usa, al menos en  
parte, como vapor de arrastre, y para tal fin se alimenta a  
la columna 26 de arrastre por la tubería 13b. Esto asegura  
20 una eliminación aún más eficaz de agua de la alimentación  
de ciclohexano a los reactores.

Dado que la destilación del producto líquido de  
reacción se efectúa usualmente a una presión menor que la  
reacción de oxidación, con la consecuencia de que el vapor  
de la columna 11 tiene usualmente una temperatura menor que  
25 el gas residual del reactor, se prefiere disponer la salida  
de la tubería 13b a la columna 26 de arrastre por encima de  
la salida de la tubería 20.

También se puede incluir un condensador (que no  
30 se muestra) en la tubería 13b, para condensar el vapor de

1 ciclohexano en dicho condensador y alimentar el ciclohexano  
condensado, en forma líquida, a la columna 26 de arrastre.  
El contenido de agua en el vapor producido en la columna 11  
de destilación, y por tanto también el vapor de agua del  
5 condensado, serán usualmente bajos en comparación con el del  
líquido en el separador 26, que en una etapa posterior ha  
de servir como alimentación de ciclohexano al reactor de  
oxidación, por lo que es evidente que también se puede redu-  
cir por dilución la concentración de agua en la alimentación  
10 de ciclohexano.

Así, la invención también proporciona un aparato  
para efectuar la oxidación de cicloalcano, que comprende un  
reactor de oxidación para efectuar la oxidación de cicloal-  
cano en la fase líquida, una tubería de alimentación para  
15 introducir ciclohexano en dicho reactor, y una columna de  
destilación para destilar el producto oxidado, con lo que  
el ciclohexano sin convertir se separa del producto líquido  
de reacción y se recircula a dicho reactor de oxidación; don-  
de se dispone una columna de arrastre para reducir el conte-  
20 nido de agua en el ciclohexano introducido en dicho reactor.

Se proporciona el siguiente ejemplo práctico de  
la invención.

En un procedimiento efectuado continuamente se su-  
ministraron 1.000 partes en peso de alimentación de ciclo-  
25 hexano líquido a un reactor de oxidación, por unidad de  
tiempo. La temperatura de oxidación era 155-160°C, y la pre-  
sión de oxidación 9-10 kg/cm<sup>2</sup>. Una mezcla de oxígeno molecu-  
lar y nitrógeno se alimentó al reactor de oxidación en tal  
cantidad como fuese necesaria para conseguir un grado de  
30 conversión del ciclohexano de 3-3,5%.

1           La alimentación de ciclohexano contenía 0,04% en  
peso de agua, obtenidas poniendo 690 partes en peso de ci-  
clohexano a oxidar, y que contenía 0,5% en peso de agua, en  
contacto con el gas residual del reactor en una columna de  
5           arrastre, habiéndose obtenido a su vez dicho ciclohexano  
con contenido de agua de 0,5% en peso por condensación de  
los vapores condensables del gas residual del separador, se-  
paración del sistema resultante de dos fases líquidas, y re-  
tirada de la fase acuosa. La mezcla de oxidación contenía  
10          de 1 a 3 ppm de un catalizador soluble de cobalto.

Tras 350 días de funcionamiento continuo, el reac-  
tor de oxidación aún no se había ensuciado en grado tal que  
fuese necesaria la limpieza. No hubo paso de oxígeno.

#### 15          Experimento comparativo

A no ser que se indique otra cosa. La experiencia  
se efectuó de manera análoga al ejemplo anterior. Sin embar-  
go, la alimentación de ciclohexano consistía en el líquido  
obtenido condensando los vapores condensables del gas resi-  
20         dual del reactor, separando el sistema resultante de dos  
fases líquidas y retirando la fase acuosa. El contenido de  
agua en esta alimentación de ciclohexano era 0,5% en peso.

Tras 60 días de funcionamiento continuo, el reac-  
tor de oxidación quedó ensuciado en tal grado que fué nece-  
25         saria su limpieza.

1

## REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para oxidar cicloalcanos en fase líquida y a temperatura y presión elevadas, en un reactor de oxidación, a las cicloalcanonas y/o a los cicloalcanoles correspondientes, mediante un gas que contiene oxígeno molecular, y en presencia de una sal metálica disuelta que sirve como catalizador, pero en ausencia de derivados de ácido bórico, con subsiguiente separación del cicloalcano sin convertir de la mezcla de reacción y recirculación del cicloalcano separado a la etapa de oxidación; donde el contenido de agua en el cicloalcano a oxidar se reduce antes de suministrarlo al reactor de oxidación.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la concentración de agua se reduce usando un agente de absorción de agua físico o químico.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la concentración de agua se reduce evaporando el agua como azeotropeo con cicloalcano.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, donde el cicloalcano a oxidar se arrastra con un gas de arrastre.

30

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, donde el gas residual de la reacción de oxidación se usa

1 como gas de arrastre.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª o reivindicación 5ª, donde el cicloalcano evaporado del producto líquido de oxidación se usa como gas de arrastre.

5 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, donde la concentración de agua se reduce diluyendo el cicloalcano a oxidar con un cicloalcano líquido relativamente seco, obtenido por condensación del vapor de cicloalcano evaporado del producto líquido de oxidación.

10 8ª.- Procedimiento para oxidar cicloalcanos en fase líquida.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

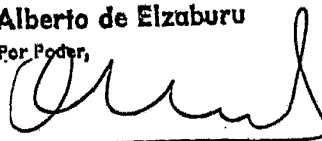
15 Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31.ENE.1977

P.A.

20

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,



25

VGD.

30

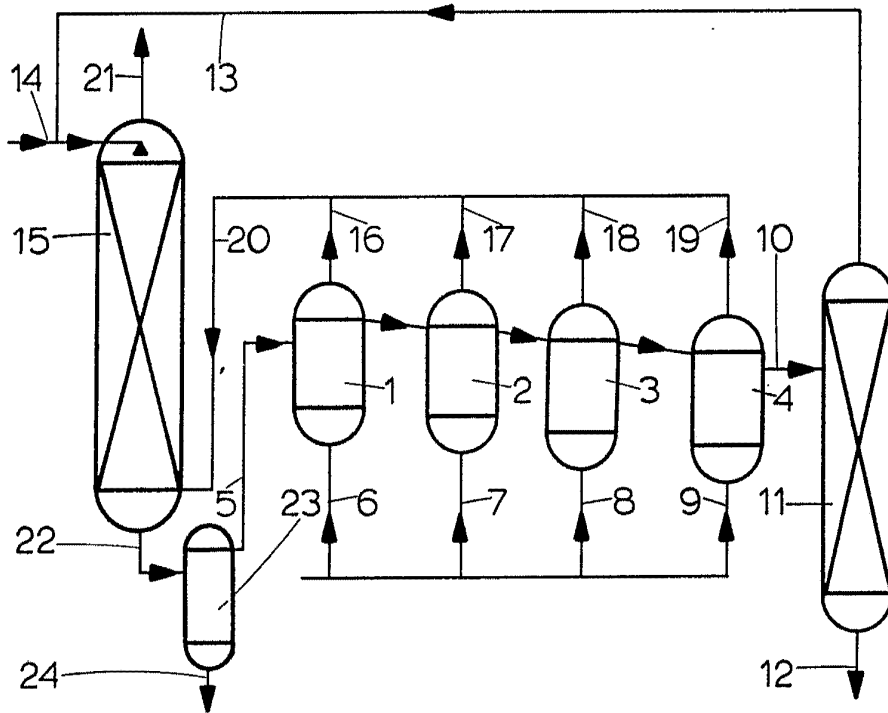


FIG.1

Alberto de Elzaburu  
Por Poder.

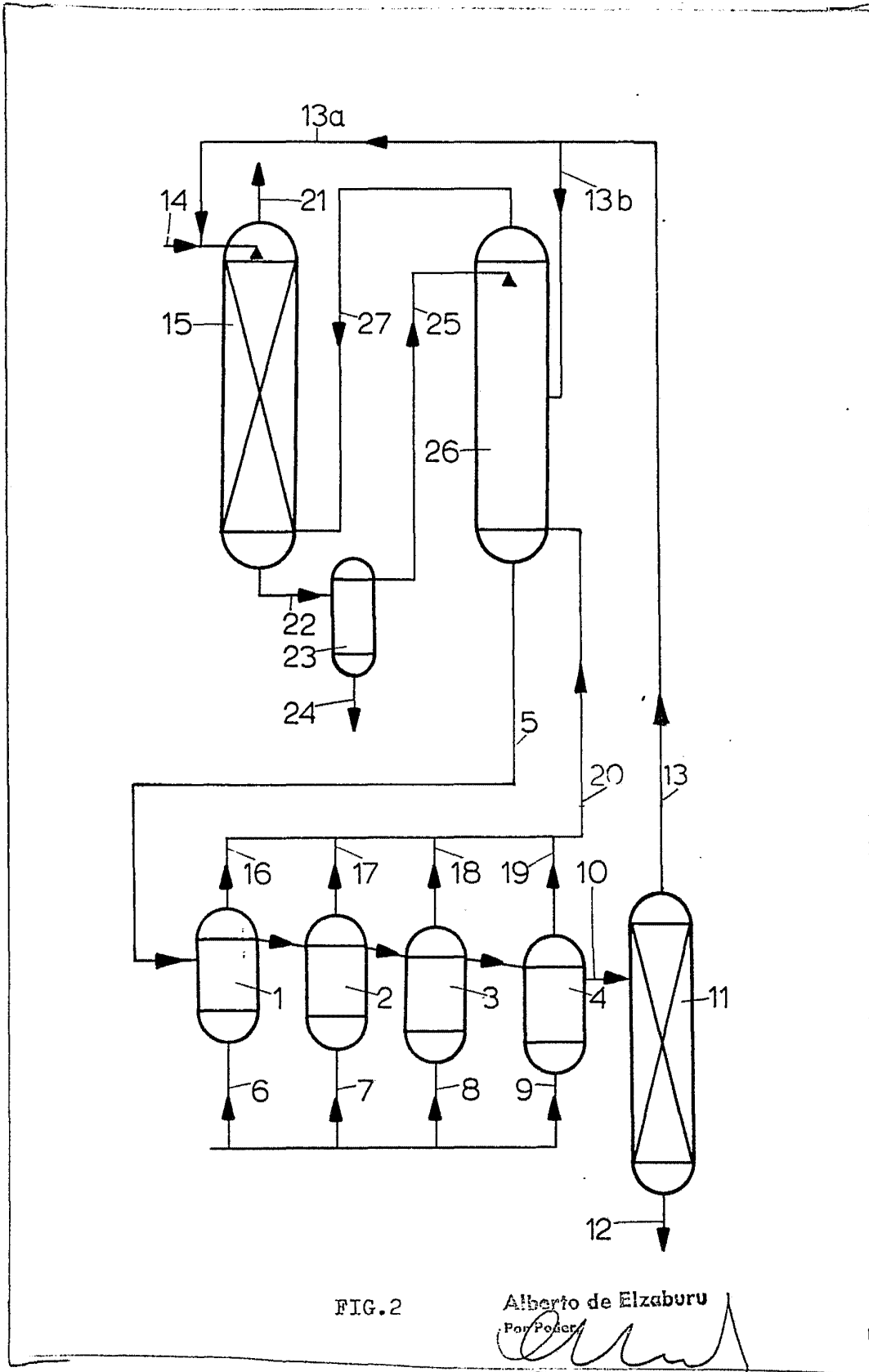


FIG. 2

Alberto de Elzaburu

Per/Poder