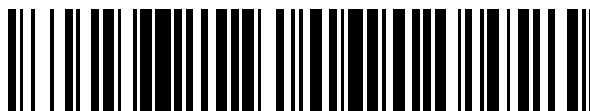


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 171**

51 Int. Cl.:
C07C 51/31 (2006.01)
C07C 55/21 (2006.01)
C07C 55/14 (2006.01)
C07C 51/215 (2006.01)
C07C 51/265 (2006.01)
C07C 51/235 (2006.01)
C07C 51/245 (2006.01)
C07C 55/00 (2006.01)
C07C 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02767570 .1**
96 Fecha de presentación: **15.07.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1412316**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2004**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN DE HIDROCARBUROS EN ÁCIDOS.**

30 Prioridad:
03.08.2001 FR 0110427

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.02.2012

73 Titular/es:
RHODIA OPÉRATIONS
40, RUE DE LA HAIE COQ
93300 AUBERVILLIERS, FR

72 Inventor/es:
BONNET, Didier;
FACHE, Eric y
SIMONATO, Jean-Pierre

74 Agente: **Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 374 171 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de oxidación de hidrocarburos en ácidos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación de hidrocarburos, particularmente de hidrocarburos alifáticos saturados ramificados o no, hidrocarburos cicloalifáticos o alquilaromáticos y/o compuestos alcoholes/cetonas en compuestos ácidos o poliácidos.

10 Se refiere más particularmente a la oxidación por un agente oxidante que contiene oxígeno molecular, ciclohexano y/o ciclohexanol y/o ciclohexanona en ácido adípico.

15 La oxidación del ciclohexano en ácido adípico es un procedimiento que se ha estudiado desde hace muchos años. En efecto, el ácido adípico es un compuesto químico importante utilizado como materia prima en numerosas fabricaciones tales como producción de polímeros como poliamidas, poliésteres o poliuretanos.

Se han propuesto diversos procedimientos de fabricación de ácido adípico a partir de hidrocarburos tales como benceno, fenol, ciclohexeno, ciclohexano.

20 La oxidación del ciclohexano bien directamente bien en dos etapas es la vía más ventajosa para producir ácido adípico.

25 Por tanto, la patente americana 2.223.493 publicada en diciembre de 1940, describe la oxidación de hidrocarburos cíclicos en diácidos correspondientes, en fase líquida que comprende generalmente ácido acético, a una temperatura de al menos 60 °C, usando un gas que contiene oxígeno y en presencia de un catalizador de oxidación tal como un compuesto de cobalto.

30 Diversas otras patentes y artículos describen esta reacción de oxidación directa del ciclohexano en ácido adípico. Sin embargo, para obtener rendimientos de producción de ácido adípico aceptables, estos documentos describen la utilización del ácido acético como disolvente, en presencia bien de catalizador homogéneo bien de catalizador heterogéneo. Puede citarse, a modo ilustrativo, el artículo publicado en la publicación "Chemtech", 555-559 (septiembre de 1974) cuyo autor es K. Tanaka, que resume y comenta el procedimiento de oxidación directa del ciclohexano. También pueden citarse las patentes americanas 3.231.608, 4.032.569, 4.158.73, 4.263.453 y 5.321.157, la patente europea 870751 que describen diferentes sistemas catalíticos homogéneos.

35 También se han propuesto procedimientos de oxidación directa de ciclohexano en presencia de catalizador heterogéneo como los aluminofosfatos sustituidos por cobalto, como en la patente europea nº 519569.

40 La elección del disolvente, es decir ácido acético, es una característica importante para obtener una tasa de transformación de ciclohexano y una producción de ácido adípico aceptables. La utilización de un disolvente de este tipo presenta numerosos inconvenientes provocados, por ejemplo, por su carácter corrosivo en condiciones de temperatura y presión utilizadas. Además, el uso de este disolvente plantea numerosos problemas para las etapas de separación y de extracción del ácido adípico producido y el reciclaje de diversos compuestos.

45 En efecto, en presencia de ácido acético, es difícil de separar y extraer del medio de reacción los compuestos sub-productos de la oxidación tales como la ciclohexanona y el ciclohexanol formados.

Además, la extracción del ácido adípico por cristalización y su purificación se hacen difíciles ya que la solubilidad en frío de este ácido es más elevada a 25 °C en el ácido acético y menos elevada a 80°C en ácido acético que en agua.

50 La separación y el reciclaje del catalizador homogéneo también son difíciles en presencia de ácido acético. En efecto, por un lado un reciclaje del catalizador sin extracción del mismo no permite conservar una actividad catalítica suficiente y por otro lado las operaciones de separación del catalizador antes del reciclaje, como se describe particularmente en las patentes francesas nº 2.722.783, 2.746.671, son complejas y costosas.

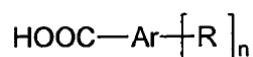
55 Además, este disolvente obliga a realizar una deshidratación difícil y costosa del medio de reacción. El documento GB 845038 describe un procedimiento de oxidación de xilenos en ácido benzoico.

60 También se han propuesto algunos procedimientos de oxidación en una sola etapa del ciclohexano en ácido adípico sin utilización de ácido acético. Algunos proponen realizar esta reacción en ausencia de disolventes, otros con disolventes tales como ésteres orgánicos como los acetatos (documento US 4.098.817), acetona (documento US 2.589.648) o también alcoholes como butanol, metanol ciclohexanol o acetonitrilo, (documento EP 784045).

65 Estos procesos conducen generalmente a selectividades muy reducidas en ácido adípico. Por otro lado, los disolventes utilizados presentan a menudo una estabilidad reducida en condiciones de oxidación del hidrocarburo como el ciclohexano. Esta estabilidad reducida provoca un consumo considerable de disolvente lo que hace que dichos procesos no puedan aprovecharse.

Uno de los objetos de la presente invención es proponer un procedimiento de oxidación de hidrocarburos en una sola etapa para producir ácidos o poliácidos, en un medio líquido en las condiciones de la reacción de oxidación y que permitan una separación de ácido producido y un reciclaje particularmente del catalizador mediante operaciones sencillas.

A tal fin, la invención propone un procedimiento de oxidación de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados sustituidos o no o hidrocarburos alquilaromáticos en ácidos o poliácidos en un medio líquido por un agente de oxidación que comprende oxígeno molecular, caracterizado y porque uno de los constituyentes del medio líquido es un compuesto orgánico ácido de fórmula general (I) siguiente:

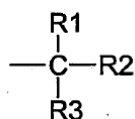


en la que:

- Ar representa un radical aromático que comprende uno o más ciclos aromáticos en forma condensada,

- n representa un número entero que puede ser igual a 1, 2 ó 3,

- R representa un radical de fórmula general (II) siguiente:



en la que:

R1, R2, R3 idénticos o diferentes representan una cadena alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de flúor, de cloro o de bromo.

De acuerdo con la invención la reacción de oxidación se realiza en presencia de un catalizador a base de manganeso.

De acuerdo con la invención, el compuesto de la fórmula general (I) se selecciona ventajosamente de la lista de ácidos benzoicos, naftalénicos ventajosamente sustituidos por grupos tercióalquilo tales como terciobutilo o por radicales trifluorocarbonados. Como ácidos convenientes para la invención pueden citarse el ácido 3,5-diterciobutilbenzónico, ácido 3,5-ditrifluorobenzónico, ácido 4-trifluorometilbenzónico, ácido 4-terciobutilbenzónico.

Estos compuestos ácidos podrán ser al menos parcialmente miscibles con el hidrocarburo o hidrocarburos a oxidar, en condiciones de temperatura y de presión aplicadas para realizar la reacción de oxidación y ventajosamente poco solubles en agua, es decir, una solubilidad inferior al 10% en peso a temperatura ambiente (10 °C-30 °C).

Por al menos parcialmente miscible, se entiende que, en condiciones de reacción de oxidación, la solubilidad de un compuesto en el otro sea al menos superior al 2% en peso, y que al menos se forme una fase líquida homogénea que comprende al menos una parte de los hidrocarburos a oxidar y el compuesto ácido.

En un modo de realización preferido de la invención, la miscibilidad entre el hidrocarburo y el compuesto ácido anterior es tal que en condiciones de realización de la invención, estos dos compuestos forman una sola fase líquida homogénea.

Sin embargo, es posible, sin apartarse del ámbito de la invención, utilizar compuestos orgánicos que presenten una solubilidad en agua superior a la indicada anteriormente si el coeficiente de distribución de este compuesto entre la fase o las fases orgánicas del medio de reacción constituidas esencialmente por el hidrocarburo a oxidar, los productos de oxidación intermedios y la fase no orgánica que comprende el agua formada durante la reacción de oxidación permite obtener una concentración del compuesto orgánico de fórmula general (I) en dicha fase acuosa inferior al 10% en peso.

De acuerdo con otra característica de la invención, la concentración de compuesto ácido en el medio de reacción se determina para obtener una relación molar entre el número de moles de ácido y el número de moles de metal de manganeso que forma que el catalizar comprendida entre 0,5 y 100.000, preferentemente entre 1 y 5.000.

La concentración de compuesto ácido en el medio líquido de oxidación puede variar dentro de amplios límites. Por

tanto, puede esta comprendida entre el 1 y el 99% en peso con respecto al peso total del medio líquido, más ventajosamente puede estar comprendida entre el 2 y el 50% en peso del medio líquido.

5 También es posible, sin por ello salirse del ámbito de la invención, utilizar el compuesto ácido junto con otro compuesto que particularmente puede tener como efecto mejorar la productividad y/o la selectividad de la reacción de oxidación en ácido adípico, y particularmente la solubilización del oxígeno.

10 Como ejemplos de tales compuestos, pueden citarse, en particular, los nitrilos, los compuestos hidroximidias, los compuestos halogenados, más ventajosamente los compuestos fluorados. Como compuestos más particularmente convenientes, pueden citarse los nitrilos, como el acetonitrilo, el benzonitrilo, las imidas que pertenecen a la familia descrita en la solicitud de patente EP 0824962, y más particularmente la N-hidroxisuccinimida (NHS) o la N-hidroxifitalimida (NHPI), derivados halogenados como diclorometano, compuestos fluorados como:

15 hidrocarburos alifáticos fluorados o perfluorados cíclicos o alicíclicos,

hidrocarburos fluorados aromáticos tales como el perfluorotolueno,

perfluorometilciclohexano, perfluorohexano, perfluoroheptano,

20 perfluorooctano, perfluorononano, perfluorodecalina, perfluorometildecilina,

α,α,α -trifluorotolueno, 1,3-bis(metil trifluoro)benzeno).

Ésteres perfluorados o fluorados tales como:

25 perfluorooctanoatos de alquilo,

perfluoronanoatos de alquilo.

30 Cetonas fluoradas o perfluoradas tales como acetona perfluorada.

Alcoholes fluorados o perfluorados tales como hexanol, octanol, nonanol, decanol perfluorados, t-butanol perfluorado, isopropanol perfluorado, hexafluoro-1,1,1,3,3,3-propanol-2.

35 Nitrilos fluorados o perfluorados tales como acetonitrilo perfluorado.

Ácidos fluorados o perfluorados tales como ácidos trifluorometil benzoico, ácido pentafluorobenzóico, ácido hexanóico, heptanóico, octanóico, nonanóico perfluorados, ácido adípico perfluorado.

40 Halogenuros fluorados o perfluorados tales como yodo octano perfluorado, bromooctano perfluorado.

Aminas fluoradas o perfluoradas tales como tripropilamina perfluorada, tributilamina perfluorada, tripentilamina perfluorada.

45 La oxidación se realiza en presencia de un catalizador. Este catalizador comprende manganeso como elemento metálico catalíticamente activo.

50 Este catalizador se realiza ventajosamente, bien en forma de compuestos I menos parcialmente solubles en el medio líquido de oxidación en condiciones de realización de la reacción de oxidación (catálisis homogénea), o soportados, absorbidos o unidos a un soporte inerte tal como, por ejemplo, sílice, alúmina, (catálisis heterogénea).

Preferentemente, el catalizador es, particularmente en condiciones de realización de la reacción de oxidación:

55 o bien soluble en hidrocarburo a oxidar,

o bien soluble en el compuesto ácido,

o bien soluble en la mezcla hidrocarburo/compuesto ácido formando una fase líquida homogénea en condiciones de realización de la reacción.

60 De acuerdo con un modo de realización preferido de la invención, el catalizador utilizado soluble en uno de estos medios a temperatura ambiente o a la temperatura de reciclaje de estos medios en una nueva oxidación.

Por el término soluble, se entiende que el catalizador sea al menos parcialmente soluble en el medio considerado.

65 En el caso de una catálisis heterogénea, los elementos metálicos catalíticamente activos se soportan o incorporan

en una matriz mineral micro o mesoporosa o en una matriz polimérica y están en forma de complejos organometálicos injertados sobre un soporte orgánico o mineral. Por incorporado, se entiende que el metal es un elemento de soporte en el que se trabaja con complejos estéricamente atrapados en estructuras porosas en las condiciones de oxidación.

5 En un modo de realización preferido de la invención, el catalizador homogéneo o heterogéneo está constituido por sales o complejos de manganeso. La concentración ponderal de metal, expresada en peso de manganeso en el medio líquido de oxidación, es ventajosamente superior a 10 ppm, preferentemente comprendida entre 50 ppm y 25.000 ppm, y aún más ventajosamente entre 50 ppm y 5.000 ppm.

10 La invención se aplica más particularmente a la oxidación de compuestos cicloalifáticos tales como ciclohexano, ciclododecano en diácidos lineales correspondientes, ácido adípico, ácido dodecanóico.

15 De acuerdo con un modo de realización preferido de la invención, esta se refiere a la oxidación directa de ciclohexano en ácido adípico, por un gas que contiene oxígeno, en medio líquido y en presencia de un catalizador a base de manganeso.

20 La reacción de oxidación se realiza a una temperatura comprendida entre 50 °C y 200 °C, preferentemente entre 70 °C y 180 °C. También puede realizarse a presión atmosférica. Sin embargo, generalmente se realiza a presión para mantener los compuestos del medio de reacción en forma líquida. La presión puede estar comprendida entre 10 KPa (0,1 bar) y 20.000 KPa (200 bares), preferentemente entre 100 KPa (1 bar) y 10.000 KPa (100 bares).

25 El oxígeno utilizado puede estar en forma pura o mezclado con un gas inerte tal como hidrógeno o helio. También puede utilizarse aire más o menos enriquecido en oxígeno. La cantidad de oxígeno suministrada en el medio está ventajosamente comprendida entre 1 y 1.000 moles por mol de compuestos a oxidar.

30 El procedimiento de oxidación puede realizarse de manera continua o de acuerdo con un procedimiento discontinuo. Ventajosamente, el medio de reacción líquido que sale del reactor se trata de acuerdo con procedimientos conocidos que permiten por un lado separar y recuperar el diácido producido y por otro lado reciclar los compuestos orgánicos no oxidados o parcialmente oxidados como ciclohexano, ciclohexanol y/ciclohexanona, el catalizador y el compuesto ácido.

35 El catalizador, además del manganeso, también puede comprender otros compuestos a base de metales seleccionados del grupo que comprende, cobalto, cobre, cerio, bromo, vanadio, cromo, circonio, hafnio o una asociación de algunos de estos elementos. Es particularmente interesante asociar al manganeso un elemento como el cobalto.

40 También es ventajoso realizar un compuesto iniciador de la reacción de oxidación, tal como, por ejemplo, una cetona, un aldehído o un hidroperóxido. En el caso de la oxidación del ciclohexano, están muy particularmente indicados la ciclohexanona y el hidroxiperóxido de ciclohexilo que son productos de reacción intermedios. Generalmente el iniciador representa del 0,01% al 20% en peso del peso de la mezcla de reacción realizada, sin que estas proporciones tengan un valor crítico. El iniciador es sobre todo útil durante la puesta en marcha de la oxidación. Puede introducirse desde el inicio de la reacción.

45 La oxidación también puede realizarse en presencia de agua introducida desde el estado inicial del procedimiento.

50 Como se ha indicado anteriormente, la mezcla de reacción obtenida de la oxidación se somete a diferentes operaciones de separación de algunos de sus constituyentes para, por ejemplo, permitir su reciclaje a nivel de la oxidación y la recuperación de ácidos producidos.

55 De acuerdo con una primera variante del procedimiento, en primer lugar, la mezcla de reacción en bruto, puede someterse, a un enfriamiento a una temperatura, por ejemplo de 16 °C a 30 °C, lo que ocasiona la cristalización de al menos una parte del ácido formado. De esta manera se obtiene un medio que comprende una fase sólida constituida esencialmente por ácido, al menos una fase líquida orgánica que contiene esencialmente el compuesto a oxidar que no haya reaccionado, eventualmente el compuesto ácido y los productos intermedios de oxidación (o varias fases orgánicas si el compuesto ácido y el hidrocarburo no son totalmente miscibles a baja temperatura) y una fase líquida acuosa que contiene esencialmente subproductos ácidos de la oxidación y agua formada. El catalizador puede encontrarse en una de las fases orgánicas, si es soluble en dicha fase, o en la fase acuosa inferior.

60 Después de la filtración o centrifugación del sólido, se procede, si procede, a la separación por decantación de las fases líquidas orgánicas y acuosa que constituyen el filtrado o el centrifugado: la fase o las fases orgánicas pueden reciclarse sin una nueva reacción de oxidación.

65 Puede ser ventajoso proceder, antes de la operación de cristalización del ácido, a una concentración de la mezcla de reacción.

De acuerdo con una segunda variante del procedimiento, la mezcla de reacción final en bruto puede trasvasarse con calor, por ejemplo a una temperatura que puede alcanzar los 75 °C. La mezcla de reacción se decanta entonces en al menos dos fases líquidas: una o mas fases orgánicas que contienen esencialmente el hidrocarburo que no ha reaccionado, el compuesto ácido, los productos de oxidación intermedios y una fase líquida acuosa que contiene esencialmente los ácidos formados y el agua formada. De acuerdo con la solubilidad y con la naturaleza del catalizador este puede estar presente en la fase o fases orgánicas, recuperarse por separación sólido/líquido antes de la precipitación o cristalización del ácido formado en el caso de una catálisis heterogénea o si es soluble en la fase acuosa, extraerse por extracción líquido/líquido, sobre resina o electrodiálisis.

Como en la primera variante, se procede a la separación de las fases líquidas por decantación: la fase o las fases orgánicas pueden reciclarse en una nueva reacción de oxidación.

En estos modos de realización, el compuesto ácido utilizado, de acuerdo con la invención, está generalmente contenido o forma un elemento esencial, de la fase o fases orgánicas. Como consecuencia, después de la separación del ácido formado y eventualmente de la fase líquida que contiene el agua formada, los subproductos de oxidación y el catalizador, los compuestos ácido se reciclan en la etapa de oxidación con el hidrocarburo que no se haya oxidado y los productos de oxidación intermedios.

Por otro lado, si el compuesto ácido es sólido en una fase de tratamiento del medio de reacción, se separará ventajosamente y recuperará realizando los procedimientos de separación sólido/líquido bien antes del tratamiento del medio de reacción para recuperar el ácido producido, bien con el ácido producido. En este último caso, el ácido producido podrá recuperarse por extracción con agua.

Cabe destacar que la recuperación del compuesto ácido sea casi total, es decir que una cantidad muy pequeña, prácticamente no medible del compuesto ácido, se transforme durante la reacción o se produzca con el ácido adipico separado. De esta manera, la tasa de separación del compuesto ácido es superior al 97%.

En estos ejemplos de modos de realización de la invención, puede añadirse agua al medio de reacción para obtener una mejor disolución de los subproductos ácidos de la oxidación y una mejor recuperación del ácido formado.

La recuperación del ácido se realiza generalmente por precipitación durante el enfriamiento del medio de reacción. El ácido recuperado de esta manera puede purificarse de acuerdo con técnicas habituales y descritas en numerosas patentes. Pueden citarse, como ejemplo, las patentes francesas nº 2.749.299 y 2.749.300.

Si la fase líquida no orgánica o acuosa contiene el catalizador este se extrae o antes de la cristalización del ácido formado por precipitación o extracción, de acuerdo con procedimientos conocidos como, por ejemplo, extracción líquido-líquido-, electrodiálisis, tratamiento sobre resinas intercambiadoras de iones, o antes de la cristalización del ácido formado por técnicas de extracción descritas anteriormente o análogos.

Otras ventajas y detalles de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos proporcionados a continuación únicamente a modo indicativo e ilustrativo.

Ejemplo 1

En una autoclave de titanio de 125 ml provista de medios de calentamiento por calefacción anular, de una turbina y de medios de introducción de gas y de regulación de presión se introducen:

- 0,0344 g de $Mn(acac)_3$ (107 ppm expresados en Mn) (Acac: acetilacetionato)

- 0,5594 g (5,71 mmol) de ciclohexanona

- 45,0965 g (536,9 mmol) de ciclohexano

- 5,0157 g (28,17 mmol) de ácido 4-terciobutilbenzónico

Después de cerrar el reactor, se aplica una agitación de 1.000 vueltas por minuto, se introducen 12.500 KPa (125 bares) de aire (a 20°C) y comienza el calentamiento. La temperatura alcanza 140 °C en la masa en 10 minutos y se mantiene durante 25 minutos.

Después del enfriamiento y despresurización, el reactor se abre. La mezcla de reacción comprende una fase que comprende ciclohexano y un precipitado. El conjunto se disuelve en el ácido acético y los productos orgánicos se ajustan por cromatografía en fase gaseosa con calibración interna.

La tasa de transformación de ciclohexano (TT) es del 7,17%.

Los resultados de los análisis se representan en la siguiente tabla 1.

Tabla I

Productos	% de ST
Ácido adípico	53,6
Ácido glutárico	11,8
Ácido succínico	3,5

El ácido terciobutilbenzoico se ajusta cuantitativamente al final del ensayo.

5 ST% = selectividad del compuesto indicado en la primera columna con respecto al ciclohexano transformado.

TT% = tasa de transformación de ciclohexano.

10 Ejemplos 2 a 6

En una autoclave de aleación C22 de 30 ml provista de medios de calentamiento y agitada por sacudidas se introducen:

15 - 0,0033 g de Mn(acac)₃ (106 ppm expresados en Mn) (Acac: acetilacetionato)

- 0,0585 g (0,597 mmol) de ciclohexanona

- 5,00 g (58,9 mmol) de ciclohexano

20 - 2% molar del compuesto ácido con respecto al ciclohexano.

Después de cerrar y agitar el reactor, se introducen 10.000 KPa (100 bares) de aire (a 20°C) y comienza el calentamiento. El reactor se agita durante 3 horas a 120 °C. Después de enfriamiento y despresurización, el reactor se abre. La mezcla de reacción comprende una fase que comprende el ciclohexano y un precipitado. El conjunto se disuelve en el ácido acético y los productos orgánicos se ajustan por cromatografía en fase gaseosa con calibración interna.

25

La tasa de transformación de ciclohexano (TT) basada sobre la dosificación de los productos al final del ensayo se presenta en la tabla 2, para cada compuesto ácido utilizado.

30

Tabla II

Ej.	Compuesto ácido	% de TT del ciclohexano
2 (comparativo)	sin compuesto	0,48
3	Ácido 4-trifluorometilbenzóico	2,32
4	Ácido 4-terciobutilbenzóico	3,64
5 (comparativo)	Ácido naftalénico	0,94
6 (comparativo)	Ácido benzoico	1,65

Ejemplos 7 a 10

35 En una autoclave de aleación C22 de 30 ml provista de medios de calentamiento se agitada por sacudidas se introducen:

40 - x g de Mn(acac)₃ para obtener una concentración de catalizador expresada en ppm de Mn indicada en la tabla III a continuación

- 0,0525 g de ciclohexanona

- 4,5 g de ciclohexano

45 - 0,500 g de ácido 4-terciobutilbenzóico

Después de cerrar y agitar el reactor, se introducen 10.000 KPa (100 bares) de aire (a 20°C) y comienza el calentamiento. El reactor se agita durante 3 horas a 120 °C. Después de enfriamiento y despresurización, el reactor se abre. La mezcla de reacción comprende una fase que comprende el ciclohexano y un precipitado. El conjunto se

50

disuelve en el ácido acético y los productos orgánicos se ajustan por cromatografía en fase gaseosa con calibración interna.

5 Las TT del ciclohexano y ST en ácido adípico se presentan en la tabla III para diferentes concentraciones en catalizador.

Tabla III

Ej.	7	8	9	10
Mn (ppm)	10	100	1.000	10.000
ST AdOH%	29,7	39,7	38	26,0
% de TTdel ciclo	3,86	4,27	3,03	1,79

ppm : parte por millón másica de manganeso metálico en el medio de reacción

10 Ejemplo 11

En una autoclave de titanio de 180 ml provista de medios de calentamiento, se introducen:

15 - 0,0154 g de Mn(acac)₃ (Acac: acetilacetato)

- 0,0066 g de Co(acac)₃

- 0,5089 g de ciclohexanona

20 - 45,085 g de ciclohexano

- 5,002 g de ácido 4-terciobutilbenzónico.

25 Después de cerrar el reactor, se aplica una agitación a 1.000 vueltas por minuto, se introducen 10.600 KPa (106 bares) de aire (a 20 °C) y comienza el calentamiento, la temperatura alcanza los 130 °C en la masa en 10 minutos y se mantiene durante 30 minutos.

30 Después de enfriamiento y despresurización, se abre el reactor. La mezcla de reacción comprende una fase que comprende el ciclohexano y un precipitado. El conjunto se disuelve en el ácido acético y los productos orgánicos se ajustan por cromatografía en fase gaseosa con el calibración interna.

La tasa de transformación del ciclohexano (TT) es del 7,8%.

35 A continuación se indica la cantidad de productos ajustados al final del ensayo.

Ácido adípico : 2,61 g

Ácido glutárico : 0,48 g

40 Ácido succínico : 0,13 g

Ciclohexanol : 1,37 g

45 Ciclohexanona : 0,61 g

Ejemplo 12

El ensayo 11 se repite con la siguiente carga:

50 - 0,0158 g de Mn(acac)₃ (Acac: acetilacetato)

- 0,0060 g de Co(acac)₃

- 0,5164 g de ciclohexanona

55 - 45,109 g de ciclohexano

- 5,07 g de ácido 4-terciobutilbenzónico.

Después del cierre del reactor, se aplica una agitación de 1.000 vueltas por minuto, se introducen 7.500 KPa (75 bares) de aire (a 20 °C) y comienza el calentamiento. La presión del reactor se mantiene a 10.000 KPa (100 bares) manteniendo una presión parcial de oxígeno de 2.000 KPa (20 bares) usando una reserva de oxígeno puro. La temperatura se mantiene a 130 °C en la masa durante 40 minutos.

5 Después de enfriamiento y despresurización, el reactor se abre. La mezcla de reacción comprende una fase que comprende el ciclohexano y un precipitado. El conjunto se disuelve en el ácido acético y los productos orgánicos se ajustan por cromatografía en fase gaseosa con el calibración interna.

10 La tasa de transformación de ciclohexano (TT) es del 10,1%.

A continuación se indica la cantidad de productos ajustados al final del ensayo.

15 Ácido adípico : 3,94 g

Ácido glutárico : 0,71 g

Ácido succínico : 0,201 g

20 Ciclohexanol : 1,4 g

Ciclohexanona : 0,51 g

Ejemplo 13

25 El ensayo 11 se repite con la siguiente carga:

- 0,0144 g de $MnBr_2 \cdot 4H_2O$

30 - 0,0095 g de $Co(acac)_3$

- 0,5050 g de ciclohexanona

- 45,018 g de ciclohexano

35 - 5,037 g de ácido 4-terciobutilbenzónico.

40 Después del cierre del reactor, se aplica una agitación de 1.000 vueltas por minuto, se introducen 7.500 KPa (75 bares) de aire (a 20 °C) y comienza el calentamiento. La presión del reactor se mantiene a 10.000 KPa (100 bares) manteniendo una presión parcial de oxígeno de 2.000 KPa (20 bares) usando una reserva de oxígeno puro. La temperatura se mantiene a 130°C en la masa durante 30 minutos.

45 Después de enfriamiento y despresurización, el reactor se abre. La mezcla de reacción comprende una fase que comprende el ciclohexano y un precipitado. El conjunto se disuelve en el ácido acético y los productos orgánicos se ajustan por cromatografía en fase gaseosa con calibración interna.

La tasa de transformación de ciclohexano (TT) es del 7,8%.

A continuación se indica la cantidad de productos ajustados al final del ensayo.

50 Ácido adípico : 2,71 g

Ácido glutárico : 0,48 g

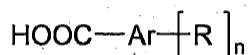
55 Ácido succínico : 0,13 g

Ciclohexanol : 1,38 g

Ciclohexanona : 0,74 g

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de oxidación de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos saturados sustituidos o no o de hidrocarburos alquilaromáticos y/o de alcoholes y de cetonas en medio líquido por un agente de oxidación que comprende oxígeno molecular en ácidos o poliácidos, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un catalizador a base de manganeso y de un compuesto orgánico ácido de fórmula general (I) siguiente:



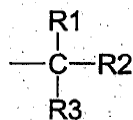
10 en la que:

- Ar representa un radical aromático que comprende uno o más ciclos aromáticos en forma condensada,

- n representa un número entero que puede ser igual a 1, 2 ó 3,

15

- R representa un radical de fórmula general (II) siguiente:



20 en la que:

R1, R2, R3 idénticos o diferentes representan una cadena alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de flúor, de cloro o de bromo.

- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrocarburo a oxidar es al menos parcialmente miscible con el compuesto ácido en condiciones de realización de la reacción de oxidación.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto ácido se selecciona del grupo que comprende ácidos benzoicos, naftalénicos.

30

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque los ácidos benzoicos, naftalénicos se sustituyen por grupos terciobutilos, fluorocarbonados.

- 35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el compuesto ácido se selecciona del grupo que comprende ácido 3,5-diterciobutilbenzónico, ácido 3,5-ditri fluorometilbenzónico, ácido 4-trifluorometilbenzónico, ácido 4-terciobutilbenzónico.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje ponderal del compuesto ácido en el medio líquido está comprendido entre el 1 y el 99% en peso con respecto al peso total del medio líquido.

40

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el porcentaje ponderal citado anteriormente está comprendido entre el 2 y el 50% en peso.

- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador es soluble en el medio líquido en las condiciones de realización de la reacción de oxidación.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador es insoluble en el medio líquido en las condiciones de realización de la reacción de oxidación.

50

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador es un catalizador soportado que comprende un soporte mineral o polimérico.

- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxidación se realiza en presencia de un compuesto seleccionado de la familia que comprende los nitrilos, los compuestos hidroximidados, los compuestos halogenados.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto antes citado es un compuesto nitrilo seleccionado del grupo que comprende acetonitrilo, benzonitrilo.

60

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto antes citado es un

compuesto hidroximida seleccionado del grupo que comprende N-hidroxisuccinimida y N-hidroxiftalimida.

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el compuesto antes citado es un compuesto halogenado seleccionado del grupo que comprende hidrocarburos alifáticos fluorados o perfluorados cíclicos o alicíclicos, hidrocarburos fluorados aromáticos tales como perfluorotolueno, perfluorometilciclohexano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, perfluorononano, perfluorodecalina, perfluorometildecilina, α,α,α -trifluorotolueno, 1,3-bis(metil trifluoro)benceno, ésteres perfluorados o fluorados tales como perfluorooctanoatos de alquilo, perfluoronanoatos de alquilo, cetonas fluoradas o perfluoradas tales como acetona perfluorada, alcoholes fluorados o perfluorados tales como hexanol, octanol, nonanol, decanol, perfluorados, t-butanol perfluorado, isopropanol perfluorado, hexafluoro-1,1,1,3,3,3-propanol-2, nitrilos fluorados o perfluorados tales como acetonitrilo perfluorado, ácidos fluorados o perfluorados tales como ácidos trifluorometil benzoico, ácido pentafluorobenzoico, ácido hexanóico, heptanóico, octanóico, nonanóico perfluorado, ácido adípico perfluorado, halogenuros fluorados o perfluorados tales como yodooctano perfluorado, bromooctano perfluorado, aminas fluoradas o perfluoradas tales como tripropilamina perfluorada, tributilamina perfluorada, tripentilamina perfluorada.
- 10 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo a oxidar se selecciona del grupo que comprende ciclohexano, ciclododecano.
- 15 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque el ácido producido es ácido adípico o ácido dodecanodioico.
- 20 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el medio líquido, después de la oxidación, se decanta en al menos una fase orgánica formada por el hidrocarburo no oxidado, el compuesto ácido, reciclándose dichas fases orgánicas en una nueva oxidación y conteniendo al menos una fase acuosa el ácido producido.
- 25 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el ácido se extrae de la fase acuosa por cristalización.
- 30 19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 y 17 ó 18, caracterizado porque el catalizador se recicla con la fase o fases orgánicas.
- 35 20. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 y 17 ó 18, caracterizado porque el catalizador se separa del medio líquido por decantación o separación sólido/líquido.
- 40 21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 ó 18, caracterizado porque el catalizador soluble en la fase acuosa se extrae por extracción líquido/líquido, separación sobre resinas o por electrodiálisis.
- 45 22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende elementos dopantes seleccionados del grupo que comprenden cobalto, cobre, cerio, vanadio, cromo, bromo, circonio, hafnio, o una asociación de algunos de estos elementos.
- 50 23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador comprende manganeso y cobalto.
24. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de catalizador expresada en manganeso en el medio de oxidación es superior a 10 ppm.
25. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la concentración de catalizador expresada en manganeso en el medio de oxidación está comprendida entre 10 ppm y 5.000 ppm.