

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 473 324**

51 Int. Cl.:

B01F 3/04 (2006.01)

B01J 19/26 (2006.01)

B01F 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2005 E 05710984 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 1720641**

54 Título: **Reactor y procedimiento de oxidación de ciclohexano**

30 Prioridad:

17.02.2004 PL 36529904

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.07.2014

73 Titular/es:

**GRUPA AZOTY S.A. (100.0%)
ul. Kwiatkowskiego 8
33-101 Tarnów , PL**

72 Inventor/es:

**OCZKOWICZ, STANISLAW;
RYGIEL, STANISLAW;
WAIS, JAN;
KOZIOL, ANDRZEJ;
GRUSZKA, MATEUSZ;
KONDRAT, ALEKSANDRA;
POHORECKI, RYSZARD;
WIERZCHOWSKI, PIOTR;
MONIUK, WLADYSLAW;
KRZYSZTOFORSKI, ANDRZEJ;
MIJAL, WITOLD;
WOJCIK, ZBIGNIEW y
ZYLINSKI, MAREK**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 473 324 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).

REACTOR Y PROCEDIMIENTO DE OXIDACIÓN DE CICLOHEXANO**DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere al reactor de oxidación de ciclohexano y al procedimiento de oxidación de ciclohexano principalmente para dar hidroperóxido de ciclohexilo.

10 El ciclohexano se oxida en fase líquida con gases que contienen oxígeno, habitualmente a una temperatura de 140 a 180°C en un sistema de flujo de reacción, en presencia de un catalizador que es una sal de un metal de valencia variable. Dado que la selectividad del procedimiento de oxidación disminuye con el aumento de la conversión de ciclohexano, la conversión se mantiene a un nivel bajo, de aproximadamente el 3 - 4,5%. Esto significa un gran consumo de energía para recuperar el ciclohexano no convertido y recircularlo al procedimiento de oxidación. A pesar de mantener una conversión baja, raras veces se obtienen selectividades superiores al 78 - 82%. Esto significa, que el 18 - 22% del material de partida se transforma en subproductos casi nada útiles o inútiles, lo que implica un coste adicional por su utilización. Es por esto que se han realizado estudios mundiales que tenían como propósito mejorar la selectividad del procedimiento de oxidación de ciclohexano. La protección de los productos de reacción deseados, concretamente ciclohexanona y ciclohexanol, frente a la oxidación adicional para dar subproductos es una de las direcciones. La aplicación de ácido bórico, que se combina con ciclohexanol para formar un éster que es más resistente a la oxidación que la ciclohexanona y el ciclohexanol, fue la primera solución eficaz. Este método, aunque aplicado de manera bastante amplia en el pasado, implicó altos costes de inversión y operativos y no era fácil de operar porque debían recircularse grandes cantidades de sólido. Finalmente, los ahorros que resultaban del menor consumo de materiales de partida básicos apenas podían cubrir los altos gastos.

25 El procedimiento de oxidación de ciclohexano de dos etapas se ha usado más ampliamente en los últimos años. Este procedimiento se basa en una idea similar de mantener productos en una forma intermedia más resistente a oxidación adicional, pero sin aplicar reactivos adicionales y/o sin operar con sólidos en el procedimiento. En este caso es el hidroperóxido de ciclohexilo el que es el producto intermedio natural en la oxidación de ciclohexano para dar ciclohexanona y ciclohexanol. En este procedimiento se sintetiza principalmente hidroperóxido de ciclohexilo en la primera etapa mediante la reacción de ciclohexano con el oxígeno contenido en el gas oxidante, y en la segunda etapa este hidroperóxido se descompone selectivamente en ciclohexanol y ciclohexanona. El procedimiento de oxidación de dos etapas se conoce, entre otros, de las descripciones de las patentes: americana US 5206441, europea EP 0092867 y EP 0367326, así como alemana n.º 3601218.

35 El procedimiento polaco de oxidación de ciclohexano, llamado "Cyclopol" en el que el método de dos etapas se realiza tal como se describe en la descripción de patente polaca P-358357, también va en la misma dirección. En el caso del procedimiento polaco, el método de dos etapas tiene que adaptarse a las características específicas de este procedimiento, por ejemplo al sistema de múltiples etapas de la reacción de oxidación catalítica en un reactor de múltiples secciones, descrito principalmente en la descripción de patente polaca n.º 64449.

40 Debido a que el hidroperóxido de ciclohexilo es más resistente a la oxidación adicional que el ciclohexanol y la ciclohexanona por tanto, suponiendo la misma buena selectividad de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo, a mayor concentración de hidroperóxido de ciclohexilo en el producto de reacción de oxidación (oxidado) o, en otras palabras, a mayor razón de concentración de hidroperóxido de ciclohexilo con respecto a la concentración total de ciclohexanol y ciclohexanona, más selectivo es el procedimiento de oxidación de ciclohexano de dos etapas. Habitualmente, si la concentración de hidroperóxido de ciclohexilo en la mezcla que sale del reactor de oxidación es superior a la concentración total de ciclohexanol y ciclohexanona, la concentración de hidroperóxido de ciclohexilo puede considerarse alta. Pero no es fácil producir y mantener una alta concentración de hidroperóxido de ciclohexilo (denominado en una palabra a continuación en el presente documento CHHP). Los catalizadores conocidos aplicados en el procedimiento catalítico habitualmente aumentan tanto la velocidad de oxidación de ciclohexano para dar CHHP (principalmente acelerando el inicio de la reacción, reduciendo el periodo de inducción, es decir el periodo necesario para crear una concentración suficiente de radicales alquilo y peroxialquilo) como la descomposición de CHHP en ciclohexanol y ciclohexanona (pero la selectividad de descomposición, cuando se realiza simultáneamente con oxidación, es decir en presencia de oxígeno, es baja). En lo que respecta al procedimiento no catalítico, en primer lugar, tal procedimiento es difícil de realizar, puesto que, incluso si no se añade catalizador, una cantidad pequeña de iones disueltos en la mezcla de reacción debido a la corrosión lenta del equipo en el medio de reacción corrosivo y, en un menor grado, la superficie metálica del equipo, actúan como catalizador aumentado la velocidad de descomposición de CHHP. La descripción de patente estadounidense n.º 3510526 describe el método de protección frente a la acción catalítica de la superficie metálica mediante su pasivación con pirofosfato de sodio. La pasivación de tales superficies para finalizar su acción catalítica y volverlas a prueba de corrosión es eficaz, pero también es difícil de aplicar, cara y de durabilidad limitada. También se conoce la idea de aplicar otros materiales de construcción para el reactor, por ejemplo titanio, para el mismo fin que la pasivación. La aplicación de titanio es muy costosa, especialmente en forma sólida, más aún porque la resistencia del titanio es inferior a la del acero inoxidable; mientras que el revestimiento interior del reactor con titanio es difícil de fabricar. Además, según varias fuentes bibliográficas (por ejemplo Fiz. Mekhanika Materialow, &(1), 16, 1971) la seguridad de la aplicación de titanio en el medio de reacción de oxidación de hidrocarburos produce algunas dudas.

En segundo lugar, incluso si los efectos catalíticos pudieran excluirse satisfactoriamente, el problema mencionado anteriormente con el periodo de inducción de la reacción sería un obstáculo para ejecutar el procedimiento de una manera no catalítica. La falta del efecto catalítico tendría que compensarse de otra manera, de lo contrario el procedimiento requeriría un tiempo de residencia prolongado, por tanto sería necesario un gran volumen de reacción, lo que es tanto costoso como peligroso en funcionamiento. El aumento de la temperatura de reacción es la manera más fácil de compensar la falta de catalizador. Pero una mayor temperatura aumenta la velocidad de descomposición de CHHP, por eso la aplicación de un procedimiento no catalítico incluso a temperatura elevada no conduciría a un aumento sustancial de concentración de CHHP en el oxidado. El ajuste de temperatura como factor que influye el periodo de inducción es especialmente difícil en el procedimiento "Cyclopol" autotérmico, en el que el calor de reacción se elimina mediante evaporación de ciclohexano; su velocidad se determina mediante control de presión que se interrelaciona con la temperatura. La presión en todas las secciones del reactor es la misma, puesto que los espacios de vapor de todas las secciones se conectan mediante un colector de gases residuales.

Existen métodos químicos o físicos para intervenir en el procedimiento para reducir el periodo de inducción, aumentar la razón en peso de CHHP con respecto a la suma de ciclohexanol y ciclohexanona o inhibir la descomposición de CHHP recién formado en la reacción, finalmente para orientar la acción catalítica de manera que, al menos parcialmente, limite la descomposición catalítica de CHHP pero que mantenga la influencia ventajosa del catalizador sobre el periodo de inducción.

La autooxidación (inicio de la cadena de reacción) puede realizarse mediante exposición a la luz (UV). Sin embargo, esto requiere la aplicación de catalizadores especiales, que absorban fotones y transmitan la energía a la molécula reaccionante del sustrato. Este método todavía se encuentra en la fase de estudios de laboratorio y la bibliografía notifica oxidación de hidrocarburos distintos de ciclohexano, por ejemplo isobutano para dar hidroperóxido de terc-butilo con aumento de conversión paralela mediante aplicación de catalizador de zeolita (Chem Europe J., 2 (1996) 385). También se ha descrito la oxidación de hidrocarburos saturados cíclicos en fase líquida con oxígeno molecular y con influencia de activación fotoquímica (Neftekhimiya 38 (1998) 22). Tales métodos son especialmente difíciles desde el punto de vista de la tecnología, puesto que no sólo son necesarios catalizadores sólidos transparentes a la luz, sino también poderosas fuentes de luz que tengan las características definidas. Sería especialmente difícil en el caso de oxidación de ciclohexano puesto que el sistema ciclohexano-oxígeno absorbe escasamente la luz, por tanto sería necesario aplicar aditivos de sensibilización especiales.

Existen métodos conocidos de la reducción del periodo de inducción en los que los compuestos que forman radicales de manera más fácil que el ciclohexano se añaden al ciclohexano que entra en el reactor concretamente aquéllos que tienen energía de escisión de enlace O-O por debajo de 75 kcal/mol, por ejemplo peróxidos o hidroperóxidos. Por ejemplo, en la descripción de patente estadounidense 3948992 se describe la adición de hidroperóxido de terc-butilo con óxido de nitrógeno. El dióxido de nitrógeno, como iniciador, se estudió en detalle por Berezin en las décadas de 1950 y 1960; se mostró que reacciona con ciclohexano para formar el radical alquilo. Sin embargo, estos aditivos no deberían reaccionar con CHHP o ciclohexano en reacciones distintas de aquéllas que pertenecen a la cadena de autooxidación básica. Por tanto la aplicabilidad de tales aditivos tiene que demostrarse mediante un estudio completo en cada caso individual. En general, no se recomienda añadir otros compuestos (distintos de aquéllos formados en la reacción) al sistema de reacción, puesto que podrían introducirse algunas impurezas. Por otro lado, no pueden usarse ni ciclohexanol ni ciclohexanona como compuesto que reaccione con CHHP para formar radicales adicionales que ramifiquen la cadena, puesto que cada uno de ellos se oxidaría adicionalmente lo que es perjudicial para la selectividad. Por tanto, el margen disponible es bastante estrecho.

El método descrito en la descripción de patente estadounidense n.º 4675450, que tiene como propósito la maximización de formación de CHHP impidiendo su descomposición, se basa en la aplicación de ésteres complejos de ácido fosfórico, que contienen radicales alquilo de C₄ a C₁₂ y radicales cicloalquilo de C₅ a C₈. Debido a estos aditivos, el catalizador se convierte en un complejo o en una sal más polar que el hidroperóxido, pero también soluble en hidrocarburo a concentración apropiada, de manera que impide que la molécula de hidrocarburo se aproxime más a la esfera de coordinación del catión de metal de valencia variable, pero permitiendo todavía que la molécula de oxígeno se aproxime. Tal disolución tiene algunas desventajas, las dos más esenciales son las siguientes. La adición de cualquier ligando polar disminuye sustancialmente la solubilidad del catalizador. Por tanto, es necesario un tratamiento especial para obtener la concentración de catalizador adecuada, como la descrita en la patente estadounidense n.º 4341907, en la que se propone la adición de piridina, aumentando la solubilidad de los catalizadores que contienen metal de valencia variable combinados con el radical ácido alquilfosfórico. La introducción de algunos compuestos que contienen heteroátomos (habitualmente tóxicos) junto con el catalizador da como resultado los problemas descritos anteriormente, concretamente contaminación del producto con compuestos químicos que contienen aquellos átomos (compuestos de fósforo o de nitrógeno), aunque en trazas pero todavía en una forma estable (como compuestos que contaminan la ciclohexanona y que no pueden eliminarse completamente en los procedimientos posteriores, desde producción de caprolactama hasta de poliamida). Esto significa que el control de la calidad del producto final puede perderse.

Se conoce una manera para aumentar el rendimiento de CHHP en la reacción de oxidación de ciclohexano mediante la aplicación de aditivos que aumentan la concentración de radicales alquilo y peroxialquilo (aquéllos de la cadena de autooxidación principal). El alcohol terc-butílico es un ejemplo de tal aditivo, aplicado tal como se describe en las

descripciones de patente estadounidense n.º 3987115 y 3949003. La principal desventaja de tal disolución es la recirculación necesaria de grandes cantidades del alcohol terc-butílico añadido y la purificación de CHHP para eliminar el aditivo hasta un grado que permita que el CHHP se descomponga fácilmente en las etapas adicionales.

5 Debe destacarse que según el estado de la técnica que se refiere a la manera clásica de oxidación de ciclohexano, el propósito ha sido habitualmente alcanzar una concentración tan baja como sea posible de oxígeno en los gases residuales. Esto resultó de motivos tanto económicos (reducción de consumo de aire, cuya compresión requiere energía) como por miedo de que una concentración demasiado alta de oxígeno pueda conducir a la formación de una mezcla ciclohexano - oxígeno explosiva). Estos problemas se consideraron, por ejemplo en la descripción de
10 patente polaca n.º 144174, en el ejemplo que se refiere al procedimiento según la invención, la concentración de oxígeno alcanzó el 1,2% en volumen.

A partir del análisis del estado de la técnica y de la experiencia reunida, resulta que lo más favorable para la selectividad sería que la reacción se ejecutase en un sistema puro, en el que el periodo de inducción natural no disminuya de una manera química añadiendo los iniciadores, sino mediante la ingeniería apropiada del reactor. Esto significa, en primer lugar, una disposición apropiada de la hidrodinámica y garantizar un flujo bien organizado de aire y líquido. Es necesario alcanzar una distribución de gases uniforme, un mezclado casi ideal de líquido y evitar especialmente la formación de zonas estancadas. Si el procedimiento se ejecuta en un reactor de múltiples secciones, el propósito es, naturalmente, el mezclado ideal dentro de una sección, mientras que el flujo de mezcla de reacción a través de las secciones sucesivas se aproxima mediante el modelo de flujo de pistón del sistema de reacción. También es esencial que la disolución sea correcta desde el punto de vista de absorción de oxígeno desde el gas oxidante.

Mientras se mejoraba el procedimiento "Cyclopol", en el pasado se prestó mucha atención a una solución de ingeniería del reactor de oxidación que tenía como propósito la optimización de la dinámica de flujo tanto de líquido como de gas. La descripción de patente polaca n.º 94062 presentó la protección frente al reflujo del líquido, es decir protección frente a que el líquido fluya de regreso a la sección previa. La patente polaca n.º 136028 reivindicó tal manera de perforación de distribuidores de tubería de gases en forma de arco, que permite, a pesar de la curvatura, una distribución de flujo uniforme del gas oxidante por encima del distribuidor y una circulación de líquido favorable.
25 La patente polaca 147156 se concentró en la primera sección del reactor de oxidación, esencial para el inicio de la reacción de oxidación, y, teniendo en consideración el mezclado no ideal, reivindicó la introducción en múltiples puntos de ciclohexano fresco a esta sección. La patente polaca n.º 148651 describió la velocidad del flujo de aire desde los distribuidores de líquido en forma de arco para impedir el posible ingreso de ciclohexano al interior de los distribuidores. La patente polaca n.º 150660 reivindicó la dirección y la velocidad del flujo saliente de aire desde los
30 distribuidores.

La patente polaca 152429 describió la última invención de este grupo, profundizando en la dinámica del flujo de gas y líquido en el reactor. Esta patente reivindicó la solución que consiste en separar las corrientes vecinas de aire introducido al interior del reactor mediante los distribuidores (aplicando una distancia suficientemente larga entre los brazos del distribuidor y/o los deflectores) por zonas no aireadas, lo que debe garantizar una circulación de múltiples etapas intensa (dentro de una sección del reactor) alrededor de planos perpendiculares a la dirección del flujo de líquido. La distancia reivindicada en esta patente fue de por encima de 400 mm. Tiene que añadirse en el presente documento que la ejecución de la reacción de múltiples etapas, es decir el flujo de líquido próximo al flujo de pistón, resulta de las reglas de ingeniería de tales reacciones químicas cuando los productos deseados son productos intermedios de la reacción que en la ejecución adicional de la reacción pueden formar subproductos, por tanto principalmente en el procedimiento de oxidación, en el que la oxidación y descomposición de CHHP avanzan simultáneamente. Un procedimiento, en el que se desea principalmente CHHP (más resistente a la oxidación adicional que el ciclohexanol y la ciclohexanona), tiene diferente especificidad y el carácter de múltiples etapas, o aproximación al flujo pistón, es de menos importancia. Se ha confirmado mediante investigación de la macrocinética del procedimiento y durante los trabajos sobre la preparación de un modelo matemático. Entonces, lo más esencial es la aireación uniforme y el mezclado casi ideal en secciones individuales, lo que es favorable para el inicio de la reacción, concretamente para la creación de una concentración adecuada de radicales libres (especialmente en la primera o la(s) sección(es) inicial(es) del reactor) e inhibe la descomposición no selectiva de CHHP indeseable en esta etapa de la reacción que, a su vez, está promovida por el tiempo de residencia no uniforme de la mezcla en el reactor, especialmente por el tiempo de residencia prolongado de CHHP en zonas estancadas o zonas con mezclado limitado. De manera similar, en el procedimiento que tiene como propósito la maximización de la producción de CHHP, el fenómeno fundamental en el procedimiento de oxidación clásico, la disminución de la selectividad con el aumento de la conversión, es menos claro.

60 Todas las patentes que se refieren a la ingeniería del reactor de oxidación mencionadas anteriormente se presentaron en la década de 1980, cuando no estaban disponibles herramientas asistidas por ordenador eficaces para investigar y simular la dinámica de flujo. Los métodos de cálculo usados entonces requerían mucho trabajo y no eran muy fiables; otros métodos aplicados en la investigación del procedimiento "Cyclopol" (como la investigación isotópica de flujo) eran muy costosos, por tanto su aplicación fue muy limitada. Sólo en los últimos años, tras la elaboración y la aplicación de nuevos métodos matemáticos como CFD (dinámica de fluidos computacional), que resuelve numéricamente ecuaciones que describen la cantidad de movimiento y los balances de energía y masa,
65

han pasado a estar disponibles nuevas posibilidades, que permiten que se inicie una investigación compleja y exhaustiva de la hidrodinámica del reactor de oxidación de ciclohexano. Este trabajo consistió no sólo en estudios teóricos, simulaciones y modelado del flujo. Basándose en ellos, los componentes internos del reactor se han modernizado y los resultados, que se refieren al grado de absorción de oxígeno, dirección de la ejecución del procedimiento y selectividad del procedimiento, se han sometido a prueba en una escala comercial. Se ha encontrado que, aunque las patentes mencionadas anteriormente constituyeron un progreso esencial en ese momento, ahora algunas de las observaciones y conclusiones presentadas en ellas necesitan verificarse y revisarse. Esto también atañe a las soluciones técnicamente más avanzadas reivindicadas en la patente n.º 152429. Se ha encontrado que la circulación de múltiples etapas dentro de una sección no garantiza un flujo de gas y líquido bien ordenado. Sucede que el flujo es caótico, caracterizado por zonas con una distribución de velocidad de líquido muy diferenciada (que incluye zonas estancadas) y por retención de gas en la mezcla gas-líquido. La gran distancia entre los brazos del distribuidor (y por tanto menor número de los brazos) dio como resultado un flujo de gas concentrado e intenso. Las velocidades de las burbujas de gas fueron demasiado altas, reduciendo el grado de absorción de oxígeno (el oxígeno "avanza" a la zona de vapor). Se ha encontrado también que, de los dos sistemas de deflectores presentados en la descripción de la patente mencionada, el sistema con un sólo deflector entre cada par de brazos garantiza un patrón de flujo más ordenado que el de dos deflectores preferido en la patente. No usar deflectores afecta notablemente al procedimiento de mezclado (entre otras cosas, porque el flujo de líquido al lado del reactor altera el flujo ascendente de las burbujas de gas). Además, se ha encontrado que la altura de los deflectores (la altura no se ha definido en la patente 152429) y su forma (sólo marcada esquemáticamente en el dibujo en esta patente) son esenciales para el patrón de flujo.

Finalmente, como resultado de dicha investigación, se ha encontrado que la solución del reactor de oxidación puede mejorarse esencialmente, garantizando una distribución uniforme de gas en la mezcla de oxidación, un mezclado de líquido próximo al ideal en cada sección, una distribución uniforme de la velocidad del líquido y sin la existencia de zonas estancadas, facilitando por tanto el inicio de la reacción e inhibiendo la descomposición de CHHP, todo esto manteniendo una buena absorción de oxígeno, sin que el oxígeno "avance" al espacio de vapor del reactor. Según la invención, la solución de ingeniería del reactor consiste en colocar distribuidores de gas en forma de arco a una distancia corta entre sí, que se describe de la mejor manera como la multiplicidad del diámetro exterior del distribuidor de tubería. La razón de la distancia entre los distribuidores con respecto al diámetro de la tubería está en el intervalo de desde 2 hasta 4, preferiblemente desde 2,5 hasta 3,5. Entre cada par de los brazos del distribuidor se sitúa un deflector vertical que tiene la forma de un segmento de un círculo con extremos cortados verticalmente, cuya altura (en relación con la flecha del arco del brazo del distribuidor, es decir la distancia vertical entre el punto más bajo y el más alto del arco) se ha seleccionado de manera que se obtenga la capa burbujeante óptima y el flujo vertical no alterado de burbujas de gas. La razón de tal altura con respecto a la flecha del arco está en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,25, preferiblemente desde 0,6 hasta 1,0, y el borde semicircular inferior del deflector se colocará a la altura de los respectivos elementos de tubería en forma de arco con la curvatura correspondiente, es decir se ajusta a la vista de extremo de los últimos.

Un reactor según la invención, un recipiente horizontal dividido mediante un sistema de divisiones en secciones, se muestra como ejemplo en el dibujo de una sección del reactor cuyas secciones longitudinal y transversal se muestran en la figura 1 y la figura 2, respectivamente. Se colocan distribuidores de tubería en cada sección, que consisten en elementos 1 en forma de arco perforados, conectados mediante un sistema de colectores con entrada de gas oxidante desde el exterior del reactor. El diámetro D de la tubería perforada es igual a 100 mm. La distancia L entre los ejes de los elementos de tubería individuales es de 300 mm. Los deflectores 2 direccionales que tienen la forma de un segmento de un círculo con extremos cortados verticalmente se colocan entre los elementos en forma de arco. El borde semicircular inferior del deflector se coloca al mismo nivel que el correspondiente elemento de tubería en forma de arco del distribuidor, esto significa que se ajusta a la vista de extremo de este elemento 1 de tubería. La altura H del deflector es un 10% superior a la flecha h del elemento en forma de arco. La sección se separa de las secciones adyacentes mediante las divisiones 3 y 4.

Después de realizar la solución de ingeniería nueva anterior de los componentes internos del reactor de oxidación de ciclohexano, resultó que se resolvió el problema de la obtención de oxidado con una razón de alta concentración de CHHP con respecto a ciclohexanona más ciclohexanol o con alta concentración de CHHP. La solución según la invención permite alcanzar el objetivo de una manera relativamente simple, eficaz, en conformidad con las características específicas del procedimiento "Cyclopol", evitando desventajas e insuficiencias de soluciones de acuerdo con el estado de la técnica. Las inconveniencias mencionadas anteriormente del procedimiento no catalítico pudieron evitarse combinando de una manera complementaria la solución del reactor con medidas tecnológicas, sin tener que aplicar catalizadores complicados y caros, especialmente aquéllos que contienen heteroátomos que podrían influir adversamente en la pureza del producto. Catalizadores típicos, concretamente las sales de metales de valencia variable, son suficientes para la solución descrita. No es necesario aplicar otros componentes (además del catalizador), que no se forman en el procedimiento. Esto también ayuda a mantener una alta calidad del producto final. No tienen que aplicarse ni materiales de construcción no convencionales y caros ni la pasivación difícil de los aceros austeníticos usados comúnmente.

Inesperadamente se encontró, que el resultado mencionado pudo obtenerse mientras se ejecutaba el procedimiento en el reactor descrito anteriormente manteniendo una concentración definida de oxígeno en los gases residuales,

superior a aquella según el estado de la técnica, y manteniendo una baja concentración de catalizador, en un intervalo definido de manera precisa. La solución según la invención está respaldada por pruebas a escala tanto pequeña como, principalmente, comercial. Basándose en estas pruebas se ha encontrado que durante el procedimiento de oxidación de ciclohexano principalmente para dar hidroperóxido de ciclohexilo en fase líquida, a presión, con gases que contienen oxígeno, a una temperatura de 155 a 170°C, en un reactor de flujo continuo de múltiples secciones que es un recipiente horizontal dividido en secciones mediante pares de divisiones, donde se colocan distribuidores de tubería de gas que contiene oxígeno, que consisten en elementos en forma de arco perforados conectados con colectores que suministran el gas oxidante desde el exterior del reactor y se colocan deflectores direccionales individuales entre los elementos en forma de arco, en presencia de un catalizador homogéneo que es la sal de un metal con valencia variable, la concentración promedio de catalizador debe mantenerse al nivel por encima de 0,05 ppm pero por debajo de 0,1 ppm de metal en relación con el ciclohexano introducido en el reactor, y la concentración promedio de oxígeno en los gases residuales (es decir gases en el colector en la salida del gas del reactor) tomando como base gas seco (sin considerar el ciclohexano con el que están saturados los gases) no debe ser inferior al 2,0% en volumen, debe mantenerse en el intervalo de desde el 2,0 hasta el 3,0%, preferiblemente en el intervalo de desde el 2,2 hasta el 2,5%, mientras que en el reactor de oxidación de ciclohexano la razón de la distancia (L) entre los elementos (1) de tubería en forma de arco con respecto al diámetro (D) de la tubería está en el intervalo de desde 2 hasta 4, teniendo los deflectores (2) direccionales la forma de un segmento de un círculo con extremos cortados verticalmente y sus bordes semicirculares inferiores se sitúan de tal manera que se ajustan a la vista de extremo de los elementos (1) en forma de arco, y la razón de la altura (H) del deflector con respecto a la flecha (h) del elemento en forma de arco está en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,25. Es especialmente esencial mantener al menos la misma concentración, preferiblemente mayor, en el intervalo de desde el 2,4 hasta el 2,8% de oxígeno en los gases residuales de las secciones primera y segunda del reactor. El progreso tecnológico realizado desde que dicha patente n.º 144174 se presentó y los presentes análisis de seguridad detallados tales como el "estudio HAZOP" conducen a la conclusión de que el intervalo anterior de concentración de oxígeno es totalmente seguro. El mecanismo de influencia de la concentración de oxígeno aumentada en los gases residuales sobre la concentración aumentada de CHHP aún no se ha explicado teóricamente de una manera convincente, entre otras cosas, por la especificidad mencionada anteriormente del procedimiento de oxidación de ciclohexano principalmente en CHHP (fundamentalmente diferente del procedimiento convencional que implica oxidación simultánea de ciclohexano y descomposición de CHHP), lo novedoso de este primer procedimiento y el conocimiento todavía insuficiente de su macrocinética. Se conoce que la concentración de oxígeno en los gases residuales depende de la concentración de oxígeno disuelto en la fase líquida o en la capa de interfase. La concentración de oxígeno en los gases residuales refleja los fenómenos que se producen en el procedimiento, por tanto puede considerarse un criterio representativo, útil y, especialmente, fácilmente medible del funcionamiento del procedimiento. Debe destacarse que la ejecución del procedimiento basándose en la concentración de oxígeno en los gases residuales es posible siempre que se aplique un reactor según la invención, ya que tiene que excluirse la aparición de una concentración aumentada de oxígeno en el gas residual debido, exclusiva o parcialmente, a una solución de ingeniería incorrecta, por ejemplo permitir que el oxígeno "avance" o debido a una desviación con respecto a la ejecución del procedimiento apropiada conocida por un experto en este campo (por ejemplo desviación de la temperatura requerida).

Los siguientes ejemplos describen el procedimiento según la invención, sin limitar su alcance. El ejemplo 1 describe el procedimiento sin usar el método según la invención, el ejemplo 2 describe el procedimiento según la invención.

Ejemplo 1.

Se realizó el procedimiento de oxidación de ciclohexano en un reactor de flujo continuo de seis secciones que tenía la construcción conocida de la descripción de patente polaca n.º 152429. Se cargó el reactor con 160 toneladas por hora de ciclohexano y se introdujo aire en cada una de sus secciones, en total 6200 Nm³ por hora. Se añadió el catalizador que es una sal de un metal con valencia variable (octoato de cobalto) a la primera sección en tal cantidad, que la concentración de metal promedio en el líquido de reacción fue de 0,5 ppm. Se mantuvieron la temperatura de 160 - 165°C y la presión de 0,9 a 1,05 MPa del procedimiento; por tanto la concentración promedio de oxígeno en los gases residuales alcanzó el 1,5% en volumen. Se hicieron reaccionar 4360 kg/h de ciclohexano. El oxidado que salía del reactor contenía en total 4140 k/h de los productos deseados (ciclohexanol, ciclohexanona y CHHP). La razón en peso de CHHP con respecto a la suma de otros productos deseados fue igual a 0,14. La selectividad del procedimiento para los productos deseados alcanzó el nivel del 81%.

Ejemplo 2

Se realizó el procedimiento de oxidación de ciclohexano en un reactor de flujo continuo de seis secciones que tenía la construcción según esta invención. Se añadieron las mismas cantidades de ciclohexano y aire al reactor que en el ejemplo 1. A la primera sección se le añadió el mismo catalizador que en el ejemplo 1, pero en tal cantidad, que la concentración de metal promedio en el líquido de reacción fue de 0,08 ppm. La temperatura y la presión de procedimiento fueron las mismas que en el ejemplo 1. Se hizo funcionar el procedimiento de tal manera que la concentración de oxígeno promedio en los gases residuales fue igual al 2,4% en volumen, y la concentración de oxígeno en los gases residuales que salían de las secciones primera y segunda alcanzó el 2,7% en volumen. Se hicieron reaccionar 4400 kg/h de ciclohexano. El oxidado que salía del reactor contenía en total 4610 k/g de los

productos deseados (ciclohexanol, ciclohexanona y CHHP). La razón en peso de CHHP con respecto a la suma de otros productos deseados fue de 0,39. La selectividad del procedimiento para los productos deseados alcanzó el nivel del 88%.

5 Ejemplo 3

Se muestra un reactor según la invención, un recipiente horizontal dividido mediante un sistema de divisiones en secciones, como ejemplo en el dibujo de una sección del reactor cuyas secciones longitudinal y transversal se muestran en la figura 1 y la figura 2, respectivamente. En cada sección se colocan distribuidores de tubería, que consisten en elementos 1 en forma de arco perforados, conectados mediante un sistema de colectores con entrada de gas oxidante desde el exterior del reactor. El diámetro D de la tubería perforada es igual a 100 mm. La distancia L entre los ejes de los elementos de tubería individuales es de 300 mm. Los deflectores 2 direccionales que tienen la forma de un segmento de un círculo con extremos cortados verticalmente se colocan entre los elementos en forma de arco. Se coloca el borde semicircular inferior del deflector al mismo nivel, como el correspondiente elemento de tubería en forma de arco del distribuidor, esto significa que se ajusta a la vista de extremo de este elemento 1 de tubería. La altura H del deflector es el 10% superior a la flecha h del elemento en forma de arco. Se separa la sección de las secciones adyacentes mediante las divisiones 3 y 4.

REIVINDICACIONES

1. Reactor para la oxidación de ciclohexano, principalmente para dar hidroperóxido de ciclohexilo, que opera en un sistema de flujo continuo, que es un recipiente horizontal dividido en secciones mediante pares de divisiones, donde se colocan distribuidores de tubería de gas que contiene oxígeno, que consisten en elementos en forma de arco perforados conectados con colectores que suministran el gas oxidante desde el exterior del reactor y se colocan deflectores direccionales individuales entre los elementos en forma de arco, en el que la razón de la distancia (L) entre los elementos (1) de tubería en forma de arco con respecto al diámetro (D) de la tubería está en el intervalo de desde 2 hasta 4, preferiblemente desde 2,5 hasta 3,5, teniendo los deflectores (2) direccionales la forma de un segmento de un círculo con extremos cortados verticalmente y sus bordes semicirculares inferiores se sitúan de tal manera que se ajustan a la vista de extremo de los elementos (1) en forma de arco, y la razón de la altura (H) del deflector con respecto a la flecha (h) del elemento en forma de arco está en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,25, preferiblemente desde 0,6 hasta 1.
2. Procedimiento para la oxidación de ciclohexano, principalmente para dar hidroperóxido de ciclohexilo, en fase líquida, a presión, con gases que contienen oxígeno, a una temperatura de 155 a 170°C, en un reactor de flujo continuo de múltiples secciones, que es un recipiente horizontal dividido en secciones mediante pares de divisiones, donde se colocan distribuidores de tubería de gas que contiene oxígeno, que consisten en elementos en forma de arco perforados conectados con colectores que suministran el gas oxidante desde el exterior del reactor y se colocan deflectores direccionales individuales entre los elementos en forma de arco, en presencia de un catalizador homogéneo que es la sal de un metal con valencia variable, en el que la razón de la distancia (L) entre los elementos (1) de tubería en forma de arco con respecto al diámetro (D) de la tubería está en el intervalo de desde 2 hasta 4, teniendo los deflectores (2) direccionales la forma de un segmento de un círculo con extremos cortados verticalmente y sus bordes semicirculares inferiores se sitúan de tal manera que se ajustan a la vista de extremo de los elementos (1) en forma de arco, y la razón de la altura (H) del deflector con respecto a la flecha (h) del elemento en forma de arco está en el intervalo de desde 0,5 hasta 1,25 y la concentración promedio de metal en el líquido de reacción se mantiene al nivel por encima de 0,05 ppm pero por debajo de 0,1 ppm, y la concentración promedio de oxígeno en los gases residuales, tomando como base gas residual seco, está en el intervalo de desde el 2,0 hasta el 3,0% en volumen, preferiblemente desde el 2,2 hasta el 2,5% en volumen.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las concentraciones de oxígeno en los gases residuales de las secciones primera y segunda están al nivel de desde el 2,2 hasta el 3,0% en volumen, preferiblemente desde el 2,4 hasta el 2,7% en volumen.

Fig. 1

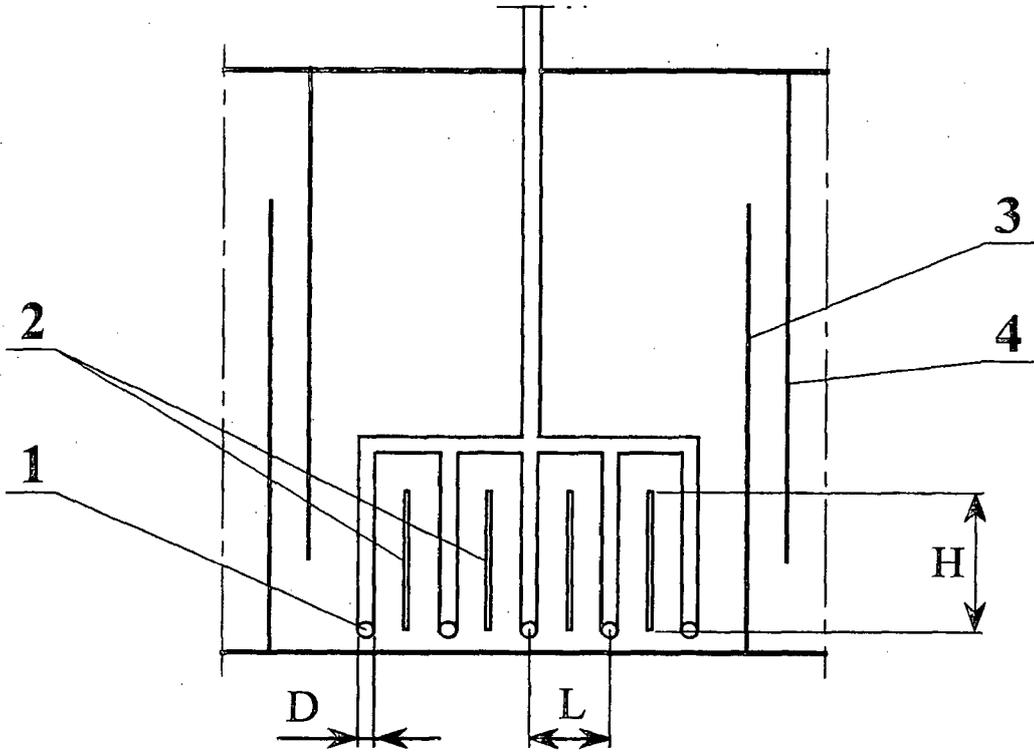


Fig. 2

