

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 387**

51 Int. Cl.:

**C07C 407/00** (2006.01)

**C07C 409/02** (2006.01)

**C07C 409/14** (2006.01)

**B01J 19/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2010 E 10776639 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2496554**

54 Título: **Procedimiento de preparación de compuestos hidroperóxido de alquilo**

30 Prioridad:

**05.11.2009 FR 0957834**

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

**19.06.2015**

73 Titular/es:

**RHODIA OPÉRATIONS (100.0%)  
40, rue de la Haie Coq  
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**BELLENGER, FABIEN;  
DIGUET, LAURENT y  
STREIFF, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 538 387 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 preparación de compuestos hidroperóxido de alquilo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de compuestos hidroperóxido de alquilo, más particularmente a la preparación de hidroperóxido de ciclohexilo.

Se refiere más particularmente a la preparación de hidroperóxido de ciclohexilo por oxidación por el oxígeno de ciclohexano en un reactor multietapas o unos reactores montados en serie.

10 El hidroperóxido de ciclohexilo es un producto intermedio obtenido en la síntesis de ácido adípico por oxidación del ciclohexano por el oxígeno.

15 Así, en un procedimiento explotado industrialmente, el ciclohexano líquido se oxida por reacción con el oxígeno gas en un reactor multietapas, a elevada temperatura, en hidroperóxido de ciclohexano. El hidroperóxido, no habiendo reaccionado después de su separación del ciclohexano, se descompone en ciclohexanol y ciclohexanona, en presencia de un catalizador. La mezcla ciclohexanol/ciclohexanona llamada generalmente "olona" se oxida a continuación en ácido adípico y otros diácidos por el ácido nítrico. El ácido adípico se extrae y purifica, de manera ventajosa por cristalización.

20 En este procedimiento, es importante obtener un rendimiento lo más elevado posible en hidroperóxido de ciclohexilo. Este rendimiento depende de las condiciones de aplicación de la reacción, tales como la temperatura, la concentración en oxígeno, por ejemplo.

25 No obstante, para evitar que se degrade este rendimiento, es necesario evitar la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo. En efecto, este compuesto se puede descomponer rápidamente si el medio contiene unas especies metálicas que tienen una actividad catalítica elevada. Tales especies metálicas pueden proceder con frecuencia de la corrosión de las superficies metálicas del reactor, de los elementos internos contenidos en el reactor así como de los aparatos o dispositivos anexos a los reactores, en los cuales circula el medio de reacción.

30 Para evitar y limitar este fenómeno, se ha propuesto desde hace muchos años un procedimiento de pirofosfatación de las superficies metálicas tal y como se describe en la patente US3510526. Para obtener esta pirofosfatación, el reactor y sus elementos internos se someten a un tratamiento con un pirofosfato antes del inicio de la reacción de oxidación. Es necesario repetir periódicamente este tratamiento lo que conlleva un descenso del índice de funcionamiento de la instalación y afecta, por tanto, a la economía del procedimiento.

35 Por otro lado, como las condiciones de funcionamiento del reactor son muy severas, temperaturas y presión elevadas, presencia de compuestos con un marcado poder oxidante (oxígeno, peróxidos), la protección de las superficies metálicas por unos materiales protectores usuales utilizados en los reactores químicos no se puede aplicar de manera eficaz, siendo la pirofosfatación prácticamente la única solución utilizada actualmente. US4326084 describe un procedimiento de preparación de una mezcla de ciclohexanol y de ciclohexanona a partir de ciclohexano. A título de ejemplo, las paredes internas del reactor y la paleta de agitación están recubiertas de resina de fluorocarbono Teflon®.

45 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer una solución que permita realizar una protección de las superficies metálicas eficaces en las condiciones de funcionamiento del reactor y que no requiera un reemplazo frecuente ni paradas periódicas de la instalación.

50 A tal efecto, la invención propone un procedimiento de preparación de compuestos hidroperóxido de alquilo, más particularmente de hidroperóxido de ciclohexilo, que comprende la puesta en contacto de un hidrocarburo líquido, más particularmente el ciclohexano, en un reactor a una temperatura y presión elevadas con el oxígeno. Según la invención, las superficies del reactor en contacto con el medio que contiene el hidroperóxido comprenden una capa protectora realizada en un polímero perfluoroalcoxi, generalmente designado mediante la denominación "polímero PFA".

55 Según otra característica de la invención, el reactor puede comprender unos elementos internos tales como platos, agitadores, sondas, etc. Las superficies de estos elementos en contacto con el medio que contiene el hidroperóxido de alquilo están protegidas ventajosamente por una capa protectora realizada en "polímero PFA". Del mismo modo, los dispositivos e instalaciones anexos al reactor, tales como las bombas, los conductos de circulación, el aparato de exposición (flashage) del ciclohexano pueden estar ventajosamente protegidos por un revestimiento conforme a la invención, es decir un revestimiento de polímero PFA. Del mismo modo, para evitar la descomposición del hidroperóxido de alquilo durante una fase de almacenamiento, el dispositivo de almacenamiento está protegido ventajosamente por una capa protectora realizada en polímero PFA.

65 Existe un gran número de polímeros fluorados. Los polímeros PFA son una familia particular de polímeros fluorados. Unos de los más conocidos entre los polímeros fluorados es el PTFE (politerafluoroetileno) comercializado bajo la

marca TEFLON®.

Los polímeros PFA o perfluoroalcoxi son diferentes de los polímeros PTFE especialmente por su carácter fusible, es decir que se pueden fundir y, por consiguiente, conformar por los procedimientos clásicos utilizados con los polímeros termoplásticos tales como el moldeo por inyección, la extrusión. El PTFE no se puede conformar por consiguiente fácilmente en unas instalaciones, por ejemplo para recubrir unas paredes internas de los reactores. Además, el PTFE presenta una porosidad elevada lo que genera unos fenómenos de absorción y de desorción de ciertos productos químicos durante la reacción como los alcoholes, las cetonas y los ácidos producidos por la oxidación del hidrocarburo. Así, la utilización del PTFE presenta un gran número de inconvenientes particularmente molestos en el marco del procedimiento de la invención.

Estos polímeros han sido inventados por la sociedad DUPONT de Nemours y son comercializados especialmente bajo el nombre comercial TEFLON-PFA. Otras sociedades comercializan unos polímeros equivalentes, tales como, por ejemplo, la sociedad DAIKIN bajo el nombre comercial NCOFLON-PFA o SOLVAY bajo el nombre HYFLON-PFA o incluso la sociedad GORE y, más generalmente, los polímeros PFA que resisten térmicamente y químicamente.

Los polímeros PFA pueden comprender igualmente unas cargas minerales u orgánicas para mejorar sus propiedades mecánicas. No obstante, en el marco de la invención, estas cargas no deben comprender elementos metálicos.

A título de ejemplo de polímero PFA conveniente para la invención, se pueden citar diferentes grados comercializados por la sociedad DU PONT DE NEMOURS bajo la denominación comercial PFA Ruby Red® o por la sociedad GORE bajo la denominación comercial FLUOROSHIELD®.

La capa protectora de polímeros PFA puede realizarse según los métodos habituales de depósito de polímero sobre una superficie o por la aplicación de placas u hojas de PFA sobre la superficie que se va a proteger.

De manera ventajosa, la capa protectora de PFA tiene un grosor comprendido entre 500 µm y 1 mm.

Así, a título de ilustración, se pueden citar como procedimientos de depósito de polímero, la tecnología de espolvoreo electrostático que consiste en aplicar varias capas de polímeros y pasar el aparato protegido en un horno para ablandar o fundir los granos de plásticos para obtener una película continua. Este procedimiento de aplicación comprende una etapa de preparación de las superficies que se van a revestir para desgrasarlas, limpiarlas y suprimir los defectos de superficie especialmente al nivel de las soldaduras. A título de ejemplo, se puede citar el procedimiento de arenado que permite obtener un estado de superficie conveniente cuya calidad está indicada con el grado SA definido en la norma SIS 05 59 00. Después de la limpieza, una capa de imprimación de adhesión se aplica de manera ventajosa sobre la superficie. Esta capa de imprimación puede comprender de manera ventajosa un polímero PFA. El revestimiento protector está realizado a continuación por el depósito de una o varias capas sucesivas de polímeros PFA, de manera ventajosa por proyección electrostática de un polvo PFA en suspensión o no en un líquido.

Se pueden utilizar otras técnicas de realización del revestimiento tales como la propuesta por la sociedad GORE. Así, en el sistema comercializado por esta sociedad bajo el nombre comercial FLUOROSHIELD®, el procedimiento consiste en fijar por ejemplo por soldadura, una rejilla de material de tipo INCONEL® sobre el soporte que se va a proteger y en aplicar una capa de polímero de PFA sobre esta rejilla. Así, la adhesión de la protección de polímero PFA se refuerza.

Además, esta protección se utiliza de manera ventajosa para proteger unas superficies metálicas, especialmente unas superficies de acero inoxidable, pero se puede utilizar para proteger cualquier tipo de superficie metálica o no.

En un modo de realización de la invención de preparación de hidroperóxido de alquilo descrito a título de ejemplo, el procedimiento consiste en introducir el hidrocarburo tal como el ciclohexano en la parte inferior de un reactor tubular, simultáneamente a la introducción de oxígeno o de un gas que contiene oxígeno de forma continua. No obstante, la invención se aplica igualmente a los procedimientos que implementan otros tipos de reactores, especialmente con la introducción estratificada de oxígeno o la introducción de hidrocarburo en la parte superior del reactor.

La presión de la reacción está comprendida entre 10 y 30 bares, la temperatura está comprendida entre 130 °C y 200 °C. El oxígeno se introduce de forma continua en la atmósfera del reactor con un flujo comprendido entre 10 y 30 NI/h. Por razones de seguridad, las condiciones de la reacción, especialmente el tiempo de permanencia en el reactor se controla para obtener, de manera ventajosa, en la atmósfera del reactor una fase gas que contiene oxígeno en una concentración inferior a un valor crítico, del orden del 5% de volumen, para limitar los riesgos de auto-explosión y de auto-inflamación con los vapores de hidrocarburo. No obstante, esta característica no es obligatoria.

El procedimiento de la invención permite limitar la descomposición del hidroperóxido formado por la reacción de oxidación y mejorar, por tanto, el rendimiento de la reacción, limitando el contacto entre el medio de reacción y las

superficies metálicas.

Según la invención, es igualmente posible realizar sobre la capa protectora de polímero PFA, una pirofosfatación.

- 5 Además, la capa protectora de polímero PFA tiene una vida útil muy larga y permite, por tanto, mejorar la economía del procedimiento disminuyendo la frecuencia de las paradas necesarias para renovar o reparar la protección.

10 Por otro lado, la capa protectora de polímero PFA presenta la ventaja de no absorber ni liberar los compuestos químicos producidos durante la reacción tales como el ciclohexanol, la ciclohexanona y los subproductos formados durante la reacción como por ejemplo los ácidos, lo que limita las paradas para la limpieza del reactor.

Constituye también una barrera eficaz en la interacción entre las paredes metálicas y el medio de reacción, lo que permite limitar la descomposición del hidroperóxido y, por consiguiente, mejorar el rendimiento de la reacción.

- 15 Además, la capa protectora de polímero PFA permite trabajar a temperatura elevada, presenta una mejor resistencia a la fluencia, es decir a la deformación bajo una limitación permanente. A título de ejemplo, bajo una carga de 8,8 MPa (Megapascal) a 150 °C durante 100 horas y, después de 24 horas de relajación, el PFA tiene un índice de deformación remanente del 10% mientras que es del 34% para el PTFE (prueba realizada según la norma ASTM D621).

20 Otras ventajas, detalles de la invención se mostrarán más claramente a partir de los ejemplos dados más abajo a título de ilustración.

### 25 Ejemplos

Se carga ciclohexano en un reactor equipado con una turbina auto-aspirante y con un condensador. El reactor de acero inoxidable está no revestido, pirofosfatado o revestido de una capa de PFA. El medio de reacción se calienta a 165 °C. Cuando se alcanza la temperatura, se inyecta oxígeno al 43% de volumen en el nitrógeno con un flujo de 30 NI/h bajo una presión de 30 bares. Se extraen unas muestras que, a continuación, se analizan en cromatografía en fase gaseosa para seguir la formación de peróxido de ciclohexilo en el transcurso del tiempo. No se ha observado ninguna diferencia de la selectividad de HPOCH en función del índice de transformación entre un reactor pirofosfatado y un reactor revestido de una capa de PFA; en cambio, existe una gran diferencia en comparación con un reactor no revestido.

#### 35 - Protocolo de pirofosfatación del reactor:

Una solución acuosa de pirofosfato de sodio 5% másica se introduce en el reactor de acero inoxidable. Después de 45 minutos de agitación a temperatura ambiente, el reactor se vacía y, a continuación, se deja secar una noche a temperatura ambiente.

#### 40 - Protocolo de realización de un revestimiento PFA conforme a la invención, de la superficie interna del reactor c:

##### Preparación del soporte:

45 La superficie que se va a revestir pasa por unos tratamientos habituales de desengrase, limpieza y arenado. Las soldaduras y defectos de las superficies se alisan. Este tratamiento puede ser localizado o general en toda la pieza. El estado final de las superficies de las piezas que se van a revestir se mide y califica por el índice SA definido en la norma SIS 05 59 00. Este índice es de 2,5.

#### 50 Aplicación del revestimiento:

La aplicación se realiza por pulverización de un polvo PFA comercializado por la sociedad DU PONT en suspensión en el agua. Esta aplicación comprende la proyección electrostática de una capa de imprimación de adhesión a base de polímero PFA. El reactor se calienta a una temperatura de aproximadamente 400 °C para permitir la cocción de la capa de imprimación. La temperatura de cocción la proporciona generalmente el fabricante de polímero PFA comercializado por la sociedad DU PONT bajo la denominación comercial RUBY RED® y depende de la naturaleza de este polímero. Una primera capa de polímero PFA se aplica a continuación sobre la capa de imprimación según la misma técnica, después el reactor se lleva de nuevo a 400 °C para cocer esta capa. Esta operación se repite tantas veces como sea necesario para obtener el grosor deseado de la capa protectora. Por ejemplo, según los sistemas, se utiliza el espolvoreo electrostático. La calidad y el grosor de la capa protectora se controlan, especialmente la homogeneidad y la adherencia de la capa protectora.

65 Se han realizado unos ensayos de producción de hidroperóxido de ciclohexilo en un reactor no protegido, un reactor protegido por pirofosfatación y un reactor protegido, de conformidad con la invención, por un revestimiento PFA, con unas condiciones operatorias idénticas descritas más arriba.

El porcentaje molar de hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH) producido se ha medido para diferentes índices de transformación de ciclohexano. Los resultados obtenidos se agrupan en la figura 1 que representa la variación del índice molar de HPOCH producido en función del índice de transformación de ciclohexano para los tres reactores utilizados:

- 5
- Curva A: ensayo en reactor de inoxidable no protegido
  - Curva B: ensayo en reactor de inoxidable protegido por pirofosfatación
- 10
- Curva C: ensayo en reactor de inoxidable protegido por revestimiento PFA conforme a la invención

Estos resultados muestran que el revestimiento conforme a la invención garantiza una protección equivalente a la obtenida con el procedimiento de pirofosfatación.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de preparación de hidroperóxido de alquilo que comprende la puesta en contacto de un hidrocarburo líquido en un reactor a una temperatura elevada con el oxígeno, caracterizado porque las superficies del reactor en contacto con el medio que contiene el hidroperóxido comprenden una capa protectora realizada en un polímero perfluoroalcoxi (PFA).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque unos elementos internos están dispuestos en el reactor, la superficie de dichos elementos en contacto con el medio que contiene el hidroperóxido de alquilo comprende una capa protectora realizada en un polímero perfluoroalcoxi (PFA).
- 15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la capa protectora tiene un grosor comprendido entre 500  $\mu\text{m}$  y 1 mm.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación de 1 a 3, caracterizado porque la capa protectora se obtiene por depósito del polímero PFA.
- 5 5. Procedimiento según la reivindicación de 1 a 3, caracterizado porque la capa protectora está formada por una película de PFA dispuesta sobre las superficies que se van a proteger.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque la capa protectora se realiza por disposición y yuxtaposición de placas de PFA sobre las superficies que se van a proteger.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidroperóxido de alquilo es hidroperóxido de ciclohexilo, siendo el hidrocarburo ciclohexano.

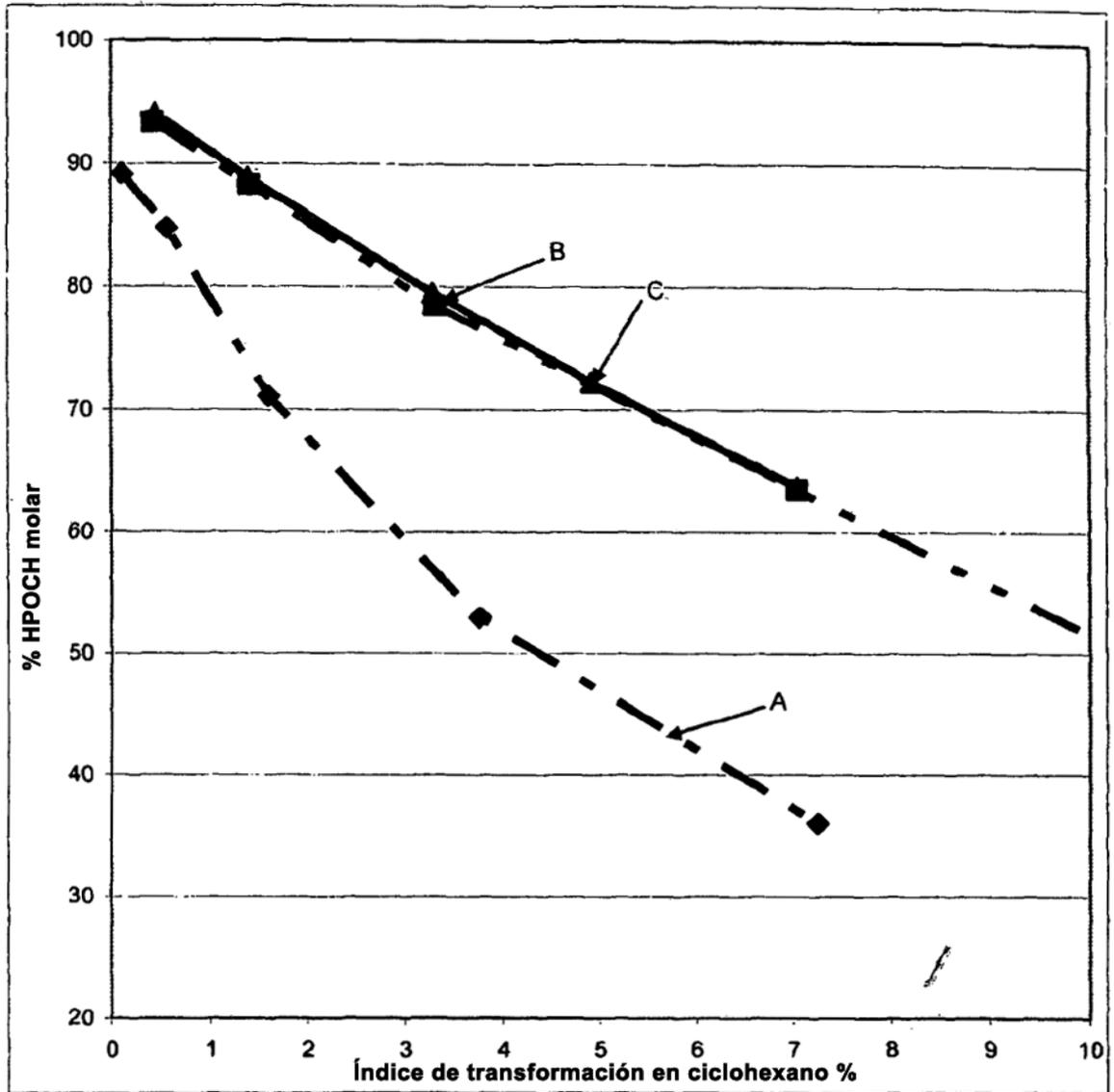


FIG 1