

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 038**

51 Int. Cl.:

C07C 407/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2011 E 11700923 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2526087**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un hidroperóxido de alquilo**

30 Prioridad:

21.01.2010 FR 1050385

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

27.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IGERSHEIM, FRANÇOISE;
STREIFF, STÉPHANE y
VERACINI, SERGE**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 544 038 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 fabricación de un hidroperóxido de alquilo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un hidroperóxido de alquilo obtenido mediante oxidación por oxígeno de un hidrocarburo saturado.

Se refiere más particularmente a la producción de hidroperóxido de ciclohexilo obtenido mediante oxidación de ciclohexano con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular, preferiblemente en ausencia de catalizador.

La producción de hidroperóxido de ciclohexilo es generalmente la primera etapa del procedimiento de fabricación de ciclohexanona y/o ciclohexanol.

15 Estos compuestos ciclohexanona y ciclohexanol, solos o en mezclas, son materias primas importantes para la fabricación de ácido adípico y ϵ -caprolactama, monómeros para la fabricación de los materiales termoplásticos poliamidas o en la síntesis de los materiales poliuretanos, poliésteres o análogos.

20 Efectivamente, el principal procedimiento de fabricación de ácido adípico usado a escala industrial consiste en oxidar mediante oxígeno molecular la ciclohexanona a alcohol y/o cetona. La mezcla de cetona y alcohol se oxida a continuación a ácido adípico mediante ácido nítrico.

25 En uno de los modos de realización del procedimiento de oxidación de ciclohexano a alcohol/cetona, se oxida el ciclohexano en una primera etapa en presencia o no de catalizador principalmente a hidroperóxido de ciclohexilo, transformándose este hidroperóxido en alcohol/cetona en una segunda etapa. Esta primera etapa de oxidación de ciclohexano se realiza generalmente en medio bifásico gas/líquido, se introduce el gas oxidante, oxígeno o un gas que contiene oxígeno, en el medio líquido en reactores constituidos por una o varias columnas de bolas compartimentadas o no, montadas en serie cuando su número es superior a uno, que funcionan o bien en corriente en paralelo o bien a contracorriente del sentido de circulación de la fase líquida constituida principalmente por ciclohexano en estado líquido. Esta etapa se describe especialmente en las patentes GB 777087, 1112837, 964869, 1191573, US 3479394 y US 4877903.

35 El medio de reacción recogido a la salida de la etapa de oxidación contiene ciclohexano que no ha reaccionado y los productos formados en el transcurso de la oxidación.

Estos productos oxidados pueden clasificarse en dos categorías:

40 - una primera categoría constituida por compuestos que son o pueden transformarse en alcohol/cetona cíclicos más adelante en el procedimiento. En el caso de oxidación de ciclohexano, estos productos llamados "olonogénicos" son ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexilo, y;

45 - una segunda categoría que comprende los productos oxidados que no pueden transformarse en alcohol o cetona cíclicos, productos resultantes de la abertura del ciclo hidrocarbonado en el transcurso del proceso de oxidación, tales como mono- o diácidos carboxílicos. Por ejemplo, siempre en el caso de la oxidación de ciclohexano, estos productos oxidados llamados "no olonogénicos" son ácido adípico, hidroxiaácidos como ácido hidroxí-6-hexanoico, hidroperoxiaácidos como ácido hidroperoxi-6-hexanoico o productos cíclicos portadores de dos funciones oxigenadas como hidroxíciclohexanoles o hidroxíciclohexanonas.

50 Los productos de la primera categoría son poco solubles en agua. Por el contrario, los productos de la segunda categoría son solubles en agua y pueden extraerse por un lavado con agua.

En los procedimientos explotados, se separa del medio de reacción una parte de la ciclohexanona que no ha reaccionado en la etapa de oxidación y se recicla a los reactores de oxidación.

55 El medio de reacción resultante se somete a continuación a un lavado o extracción con agua para separar los productos solubles en agua y pertenecientes generalmente a la segunda categoría de productos oxidados.

60 El medio de reacción así recuperado contiene principalmente hidroperóxido de ciclohexilo en solución de ciclohexano, con otros productos oxidados pertenecientes principalmente a la primera categoría descrita anteriormente.

Esta solución de hidroperóxido de ciclohexilo se introduce ventajosamente en una etapa de descomposición o desperoxidación en presencia de catalizador para transformar el hidroperóxido en cetona y alcohol.

65 El procedimiento de extracción con agua de productos oxidados pertenecientes a la segunda categoría presenta ciertos inconvenientes, especialmente la extracción no es perfectamente selectiva. Así, los productos oxidados

olonogénicos, productos pertenecientes a la primera categoría, se extraen parcialmente por la fase acuosa, lo que disminuye el rendimiento y economía del procedimiento.

5 Uno de los objetivos de la presente invención es remediar estos inconvenientes proponiendo una solución que permita especialmente disminuir en gran medida la cantidad de productos oxidados de la primera categoría en la fase acuosa y por tanto mejorar la economía del procedimiento.

10 Con este objeto, la invención propone un procedimiento de fabricación de hidroperóxido de alquilo mediante oxidación por oxígeno molecular de un hidrocarburo saturado que comprende las etapas sucesivas siguientes:

❖ oxidación del hidrocarburo mediante oxígeno,

15 ❖ separación a partir del medio de reacción de oxidación de al menos una parte del hidrocarburo no oxidado y reciclaje de este a la etapa de oxidación,

20 ❖ lavado con agua del medio de reacción de oxidación recuperado después de la separación de al menos una parte del hidrocarburo no oxidado, para extraer los productos oxidados formados en el transcurso de la oxidación y solubles en agua (productos no olonogénicos cuando el hidrocarburo es ciclohexano), y recuperar una fase orgánica que comprende el hidrocarburo no oxidado, el hidroperóxido de alquilo y productos oxidados no solubles en agua (productos olonogénicos cuando el hidrocarburo es ciclohexano).

25 Según la invención, la etapa de lavado se caracteriza porque se realiza en una columna de extracción líquido/líquido a contracorriente con alimentación del agua de lavado en la cabeza de la columna, del medio de reacción para tratar/lavar en una posición intermedia de la columna y porque el hidrocarburo saturado para oxidar se alimenta a la columna de lavado en una posición situada posteriormente a la posición de alimentación del medio para tratar/lavar con relación al sentido de circulación del agua, es decir, que el hidrocarburo saturado para oxidar se alimenta a la columna de lavado a un nivel inferior al de la alimentación del medio para lavar.

30 Según la invención, el hidrocarburo para oxidar se elige del grupo que comprende ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano y decalina. El ciclohexano es el hidrocarburo preferido. El hidrocarburo alimentado a la operación de lavado es un hidrocarburo que no procede de un bucle de reciclaje del procedimiento de oxidación, sino un hidrocarburo llamado "nuevo" pues no contiene productos oxidados y procedentes del hidrocarburo suministrado para el procedimiento.

35 Según otra característica de la invención, el procedimiento de oxidación puede aplicarse en ausencia de catalizador o en presencia de catalizador.

40 La alimentación de hidrocarburo tal como ciclohexano a la parte posterior (inferior) de la columna de extracción o de lavado con agua, con relación al sentido de circulación del agua, permite extraer a partir de la fase acuosa, en esta parte posterior de la columna, los productos oxidados no solubles o poco solubles en agua. Estos productos son especialmente compuestos oxidados olonogénicos como ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexilo.

45 Así, la alimentación de hidrocarburo tal como ciclohexano permite especialmente disminuir de manera muy importante las concentraciones de ciclohexanol, ciclohexanona e hidroperóxido de ciclohexilo en la fase acuosa efluente.

50 A modo indicativo, esta concentración de hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexanol o ciclohexanona en la fase acuosa a la salida de la columna de extracción es del orden de varios tantos por ciento en peso para cada uno de los compuestos sin alimentación de hidrocarburo a la columna de lavado. El procedimiento de la invención permite reducir esta concentración a varias centenas de ppm.

55 Es otra ventaja de la invención tratar por lavado acuoso al menos una parte del hidrocarburo nuevo para oxidar antes de su alimentación a la etapa de oxidación. Efectivamente, los hidrocarburos transportados y almacenados en envases metálicos pueden contener impurezas metálicas tales como óxidos u otras. Estos compuestos metálicos son molestos en el procedimiento de oxidación de ciclohexano, especialmente cuando se aplica sin catalizador para producir hidroperóxido de ciclohexilo. Efectivamente, la descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo se cataliza por metales y compuestos metálicos.

60 En consecuencia, el procedimiento de producción de hidroperóxido de ciclohexilo comprende ventajosamente una etapa de lavado acuoso del ciclohexano nuevo para eliminar estos compuestos metálicos antes de la alimentación del ciclohexano a la etapa de oxidación.

65 En el procedimiento de la invención, el hidrocarburo nuevo tal como ciclohexano alimentado a la columna de extracción permite por una parte extraer de la fase acuosa los compuestos oxidados olonogénicos poco solubles en agua y por otra parte experimenta un lavado con agua con una extracción de los compuestos metálicos que pueden

estar contenidos en el hidrocarburo.

El hidrocarburo nuevo así lavado se introduce en la etapa de oxidación, preferiblemente con el hidrocarburo reciclado, mediante las diversas etapas de reciclaje del procedimiento.

5 El procedimiento de la invención permite por tanto reducir las pérdidas de productos oxidados valiosos por la disminución de la concentración presente en la fase acuosa a la salida de la etapa de lavado e igualmente disminuir la capacidad de lavado acuoso prevista para lavar el hidrocarburo antes de la alimentación a la etapa de oxidación.

10 La etapa de lavado del procedimiento de la invención puede aplicarse a cualquier dispositivo conveniente y se realiza preferiblemente en continuo.

Cuando el hidrocarburo considerado es ciclohexano, el lavado se efectúa a una temperatura de 80 a 100 °C.

15 Aparecen claramente otros detalles y ventajas de la invención a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a modo ilustrativo.

Ejemplo 1:

20 En una columna de lavado que consta de 40 platos reales y que funciona bajo una presión de 200 kPa, se alimenta una mezcla de reacción procedente de la oxidación por oxígeno de ciclohexano aplicada en ausencia de catalizador al medio de la columna. Se alimenta el agua de lavado por la cabeza de la columna con un caudal correspondiente a un 5,5 % en peso del flujo de mezcla de reacción incorporado a la columna. El ciclohexano nuevo (no procedente de un reciclaje) se alimenta por la base de la columna con un caudal correspondiente a un 75 % en peso del caudal de
25 agua de lavado incorporada a la cabeza de la columna. Se recupera en el fondo de la columna el efluente acuoso que contiene un 22 % en peso de compuestos orgánicos. La concentración de productos olonogénicos en el efluente acuoso es inferior a 500 ppm (concentración de ciclohexanol/ciclohexanona cercana a 40 ppm, aquella de hidroperóxido de ciclohexilo cercana a 350 ppm).

30 El lavado del medio de reacción se realiza, según el procedimiento de la invención, con una pérdida muy baja de productos olonogénicos.

Ejemplo 2:

35 En una columna de lavado que consta de 80 platos reales y que funciona bajo una presión de 200 kPa, se alimenta una mezcla de reacción procedente de la oxidación por oxígeno de ciclohexano aplicada en ausencia de catalizador al medio de la columna. Se alimenta el agua de lavado por la cabeza de la columna con un caudal correspondiente a un 5,1 % en peso del de la mezcla de reacción para lavar, alimentado siempre al medio de la columna. El ciclohexano nuevo (no procedente de un reciclaje) se alimenta por la base de la columna con un caudal correspondiente a un 70 % en peso del caudal de agua de lavado incorporada a la cabeza de la columna. Se recupera en el fondo de la columna el efluente acuoso que contiene un 23 % en peso de compuestos orgánicos. La concentración de productos olonogénicos en el efluente acuoso es inferior a 1400 ppm (concentración de ciclohexanol/ciclohexanona inferior a 50 ppm, aquella de hidroperóxido de ciclohexilo cercana a 1350 ppm). El lavado del medio de reacción se realiza, según el procedimiento de la invención, con una pérdida muy baja de
45 productos olonogénicos.

Ejemplo 3:

50 En una columna de lavado que consta de 80 platos reales y que funciona bajo una presión de 200 kPa, se alimenta una mezcla de reacción procedente de la oxidación por oxígeno de ciclohexano aplicada en ausencia de catalizador al medio de la columna. Se alimenta el agua de lavado por la cabeza de la columna con un caudal correspondiente a un 4,3 % en peso del de la mezcla de reacción para lavar, alimentado siempre al medio de la columna. El ciclohexano nuevo (no procedente de un reciclaje) se alimenta por la base de la columna con un caudal correspondiente a un 83 % en peso del caudal de agua de lavado incorporada a la cabeza de la columna. Se recupera en el fondo de la columna el efluente acuoso que contiene un 19 % en peso de compuestos orgánicos. La concentración de productos olonogénicos en el efluente acuoso es inferior a 1600 ppm (concentración de ciclohexanol/ciclohexanona inferior a 50 ppm, aquella de hidroperóxido de ciclohexilo cercana a 1500 ppm). El lavado del medio de reacción se realiza, según el procedimiento de la invención, con una pérdida muy baja de
60 productos olonogénicos.

Ejemplo 4:

65 En una columna de lavado que consta de 80 platos reales y que funciona bajo una presión de 200 kPa, se alimenta una mezcla de reacción procedente de la oxidación por oxígeno de ciclohexano aplicada en ausencia de catalizador al medio de la columna. Se alimenta el agua de lavado por la cabeza de la columna con un caudal correspondiente a un 4,7 % en peso del de la mezcla de reacción para lavar, alimentado siempre al medio de la columna. El

5 ciclohexano nuevo (no procedente de un reciclaje) se alimenta por la base de la columna con un caudal correspondiente a un 82 % en peso del caudal de agua de lavado incorporada a la cabeza de la columna. Se recupera en el fondo de la columna el efluente acuoso que contiene un 20 % en peso de compuestos orgánicos. La concentración de productos olonogénicos en el efluente acuoso es inferior a 1600 ppm (concentración de ciclohexanol/ciclohexanona inferior a 50 ppm, aquella de hidroperóxido de ciclohexilo cercana a 1470 ppm). El lavado del medio de reacción se realiza, según el procedimiento de la invención, con una pérdida muy baja de productos olonogénicos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de hidroperóxido de alquilo mediante oxidación por oxígeno molecular de un hidrocarburo saturado que comprende las etapas sucesivas siguientes:

5 - oxidación del hidrocarburo por oxígeno,

- separación a partir del medio de reacción de oxidación de al menos una parte del hidrocarburo no oxidado y reciclaje de este a la etapa de oxidación,

10 - lavado con agua del medio de reacción de oxidación recuperado después de la separación de al menos una parte del hidrocarburo saturado no oxidado, para extraer los subproductos oxidados solubles en agua y recuperar una fase orgánica que comprende hidroperóxido de alquilo, hidrocarburo no oxidado y productos oxidados no solubles en agua, caracterizado porque la etapa de lavado se realiza en una columna de extracción líquido/líquido a contracorriente, con alimentación del agua de lavado por la cabeza de la columna y del medio de reacción para lavar que contiene hidroperóxido de alquilo en una posición intermedia de la columna, y porque se alimenta el hidrocarburo saturado para oxidar a la columna de lavado a un nivel inferior al de la alimentación del medio para lavar;

20 estando caracterizado el procedimiento porque el hidrocarburo se elige del grupo que comprende ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano y decalina, y porque el hidrocarburo alimentado a la operación de lavado es un hidrocarburo que no procede de un bucle de reciclaje del procedimiento de oxidación.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidroperóxido de alquilo es hidroperóxido de ciclohexilo, siendo el hidrocarburo saturado ciclohexano.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el lavado se efectúa a una temperatura de 80 a 100 °C.