

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 052**

21 Número de solicitud: 201530781

51 Int. Cl.:

C07C 27/12 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 45/28 (2006.01)

C07C 29/50 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

03.06.2015

30 Prioridad:

04.06.2014 JP JP 2014-116274

43 Fecha de publicación de la solicitud:

21.01.2016

71 Solicitantes:

UBE INDUSTRIES, LTD. (100.0%)
1978-96, Oaza Kogushi
755-8633 Ube-shi Yamaguchi JP

72 Inventor/es:

KUROSAWA, Kazunori;
SUGIMURA, Yoshinori;
YAMATO, Kazuo;
KUGIMOTO, Junichi;
KAWAI, Joji;
SIRISUKSUKON, Wanna y
SRIWONGSA, Kanita

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **Método para producir ácido carboxílico y cetona y/o alcohol**

57 Resumen:

Según la presente invención, se proporciona un método para producir una cetona y/o un alcohol a alto rendimiento. El método incluye las etapas de mezclar una solución de reacción de oxidación, que se obtiene oxigenando un compuesto hidrocarbonado con oxígeno molecular, y agua, y separar la solución de reacción de oxidación en una fase oleosa que incluye un hidroperóxido y una fase acuosa que incluye un ácido carboxílico; concentrar la fase acuosa para obtener una solución concentrada que incluye el ácido carboxílico y recuperar agua; retirar el ácido carboxílico del agua recuperada en la etapa de concentración; recircular el agua, de la que se ha retirado el ácido carboxílico, a la etapa de separación; y descomponer el hidroperóxido en la fase oleosa para dar una cetona y/o un alcohol.

ES 2 557 052 A2

DESCRIPCIÓN

Método para producir ácido carboxílico y cetona y/o alcohol

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para producir un ácido carboxílico y una cetona y/o un alcohol.

10 **Antecedentes de la invención**

Se conoce ampliamente desde hace años la oxigenación de un compuesto hidrocarbonado con oxígeno molecular y la producción de una cetona y/o un alcohol correspondientes. Especialmente, la ciclohexanona y/o el ciclohexanol producidos mediante la oxidación de
15 ciclohexano son compuestos significativamente importantes como materiales de partida de nailon 6 y nailon 6,6.

La oxidación de un compuesto hidrocarbonado con oxígeno molecular tiene lugar a través de un hidroperóxido correspondiente. Generalmente, se oxida un compuesto
20 hidrocarbonado para dar un hidroperóxido con alta selectividad. Sin embargo, dado que se forman diversos subproductos en el proceso de descomposición de un hidroperóxido, la selectividad disminuye. Con el fin de evitar la disminución de la selectividad, generalmente se usa un método en el que una reacción de oxidación se detiene en una fase de tasa de conversión baja, la solución de reacción de oxidación se envía a la siguiente etapa
25 manteniendo un estado en el que un hidroperóxido permanece sin descomposición y el hidroperóxido se descompone con alta selectividad.

Sin embargo, aunque la reacción de oxidación se detiene en la fase de una baja tasa de conversión, es inevitable que se formen subproductos. Como subproductos se citan, por
30 ejemplo, diversos compuestos hidrocarbonados, alcoholes, cetonas, peróxidos, aldehídos, ésteres y ácidos carboxílicos, diversos tipos de condensados, monóxido de carbono y dióxido de carbono que son todos diferentes de un material de partida o un objeto. Entre estos subproductos, los ácidos carboxílicos y ésteres se producen especialmente con una alta tasa.

35 Algunos ácidos carboxílicos en estos subproductos son compuestos útiles que tienen un

valor industrialmente valioso. Por ejemplo, un ácido adípico obtenido como subproducto en el proceso de oxidación de ciclohexano es útil como material de partida de nailon 6,6. Además, el 1,6-hexanodiol obtenido hidrogenando un ácido adípico es útil como material de partida de poliéster y poliuretano. La separación de estos ácidos carboxílicos útiles y similares de la solución de reacción de oxidación y la producción de otro objeto útil hace un uso eficaz de los subproductos.

En líneas generales hay dos métodos para separar y obtener ácidos carboxílicos a partir de una solución de reacción de oxidación. Uno de ellos es un método en el que la solución de reacción de oxidación se neutraliza mediante una solución acuosa de álcali y se extraen sales de carboxilato a la fase acuosa. El otro método consiste en que un ácido carboxílico se extrae con agua (a continuación en el presente documento, denominado “etapa de extracción con agua”) y el ácido carboxílico se obtiene tal cual. El primero tiene una alta tasa de extracción, sin embargo, existe la necesidad de realizar una separación por extracción adicional para aislar ácidos carboxílicos añadiendo un ácido más fuerte que un ácido carboxílico, tal como un ácido mineral. Por este motivo, el primer método tiene etapas complejas y una baja tasa de rendimiento. Además, el primer método necesita un material auxiliar, tal como un ácido mineral. Por tanto, a nivel industrial generalmente se usa el último método.

En el último método, una solución acuosa que incluye ácidos carboxílicos se concentra y se deshidrata y, luego, se esterifica con alcoholes. Entonces, se obtiene un diol valioso tal como 1,6-hexanodiol tras la hidrogenación y purificación por destilación. Los alcoholes formados en el proceso de hidrogenación pueden recircularse a la etapa de esterificación.

Además, el agua recuperada en la etapa de concentración y deshidratación puede recircularse a la etapa de extracción con agua (a continuación en el presente documento, el agua recuperada y que va a recircularse se denomina “agua de circulación”). El propósito de la recirculación es usar el agua de manera eficaz y recuperar productos seleccionados como objetivo tales como ciclohexanona y/o ciclohexanol que se disuelven en la fase acuosa en la etapa de extracción con agua.

[Lista de referencias]

[Bibliografía de patentes]

[Documento de patente 1] Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2011-512339 (traducción PCT).

5 [Documento de patente 2] Publicación de solicitud de patente japonesa n.º 2012-512876 (traducción PCT).

Sumario de la invención

Problema técnico

10

El propósito de la presente invención es proporcionar un método para producir una cetona y/o un alcohol con alto rendimiento.

Solución al problema

15

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir un ácido carboxílico y una cetona y/o un alcohol. El método incluye las etapas de mezclar una solución de reacción de oxidación, que se obtiene oxigenando un compuesto hidrocarbonado con oxígeno molecular, y agua, y separar la solución de reacción de oxidación en una fase oleosa que incluye un hidroperóxido y una fase acuosa que incluye un ácido carboxílico; concentrar la fase acuosa para obtener una solución concentrada que incluye el ácido carboxílico y recuperar agua; retirar el ácido carboxílico del agua recuperada en la etapa de concentración; recircular el agua, de la que se ha retirado el ácido carboxílico, a la etapa de separación; y descomponer el hidroperóxido en la fase oleosa para dar una cetona y/o un alcohol.

20

25

Efectos ventajosos de la invención

Con la presente invención puede ser posible producir una cetona y/o un alcohol con alto rendimiento.

30

Descripción de las realizaciones

En general, un hidroperóxido se descompone con un ácido o un álcali. En cuanto a los hidroperóxidos obtenidos a partir de hidrocarburos alifáticos o hidrocarburos alicíclicos entre los hidroperóxidos, pueden obtenerse la cetona y/o el alcohol correspondientes con una

35

selectividad relativamente alta en la descomposición con un álcali. Sin embargo, en la descomposición con un ácido, la selectividad es baja. Tal como se describió anteriormente, dado que los hidroperóxidos se descomponen en la condición ácida en la etapa de extracción con agua, la selectividad de la descomposición es baja. Por tanto, es importante
5 evitar tanto como sea posible la descomposición de hidroperóxidos en la etapa de extracción con agua.

La velocidad de descomposición de hidroperóxidos en la condición ácida depende de la concentración de iones hidrógeno en la fase acuosa. El agua de circulación debe
10 recircularse a la etapa de extracción con agua. Los ácidos carboxílicos tienen un punto de ebullición similar al del agua, y los ácidos carboxílicos se concentran mediante la destilación azeotrópica con agua. Por tanto, el agua de circulación muestra una fuerte acidez. Por consiguiente, neutralizando estos ácidos y reduciendo la concentración de iones hidrógeno (es decir, aumentando el pH), se supone que se evita la descomposición de hidroperóxidos.

15 Sin embargo, como resultado de exámenes finos por parte de los inventores de la presente invención, se encontró que la descomposición de hidroperóxidos no se evitaba neutralizando ácidos carboxílicos en el agua de circulación. De hecho, la descomposición más bien se aceleraba mediante la neutralización.

20 Es decir, los inventores encontraron que era necesario retirar no sólo el ión hidrógeno sino también el anión carboxilato con el fin de evitar la descomposición de hidroperóxidos en la etapa de extracción con agua. De este modo, los inventores llegaron a completar la presente invención.

25 Las realizaciones de la presente invención se describen detalladamente a continuación.

No existe ninguna limitación específica sobre la estructura de un compuesto hidrocarbonado usado en la presente invención. Como compuesto hidrocarbonado usado en la presente
30 invención se citan, por ejemplo, hidrocarburos con cadena saturada, hidrocarburos con cadena insaturada, hidrocarburos con cadena saturada cíclica e hidrocarburos insaturados cíclicos.

Como hidrocarburos con cadena saturada, se prefieren los hidrocarburos con cadena
35 saturada que tienen un número de átomos de carbono de 3-10. Concretamente, como hidrocarburos con cadena saturada que tienen un número de átomos de carbono de 3-10 se

citan propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano, decano y similares.

Como hidrocarburos con cadena insaturada, se prefieren los hidrocarburos con cadena insaturada que tienen un número de átomos de carbono de 3-6. Concretamente, como
5 hidrocarburos con cadena insaturada que tienen un número de átomos de carbono de 3-6 se citan propileno, butileno, penteno, hexeno y similares.

Como hidrocarburos saturados cíclicos, se prefieren los hidrocarburos saturados cíclicos que tienen un número de átomos de carbono de 5-12. Concretamente, como hidrocarburos
10 saturados cíclicos que tienen un número de átomos de carbono de 5-12 se citan ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclodecano, cicloundecano, ciclododecano y similares.

Como hidrocarburos insaturados cíclicos, se prefieren los hidrocarburos insaturados cíclicos
15 que tienen un número de átomos de carbono de 5-12. Concretamente, como hidrocarburos insaturados cíclicos que tienen un número de átomos de carbono de 5-12 se citan hidrocarburos insaturados cíclicos alifáticos que tienen o no tienen una cadena lateral tales como ciclopenteno, ciclohexeno, cicloocteno, cicloundeceno, ciclododeceno, ciclohexadieno, ciclooctadieno, ciclododecadieno, ciclododecatrino y similares; e hidrocarburos aromáticos
20 que tienen una cadena lateral tales como tolueno, xileno y similares.

Estos ejemplos de compuestos hidrocarbonados incluyen sus isómeros estructurales. Además, estos compuestos hidrocarbonados pueden tener un grupo sustituyente. Como grupo sustituyente se citan un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo carbonilo, un grupo
25 carboxilo, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alcoxilo, un átomo de halógeno y similares. A propósito, es preferible que el número total de átomos de carbono de un compuesto hidrocarbonado sustituido esté dentro de los intervalos descritos anteriormente.

30 Como compuestos hidrocarbonados industrialmente importantes entre estos compuestos hidrocarbonados descritos anteriormente se citan ciclohexano, ciclododecano, tolueno, xileno y similares.

El compuesto hidrocarbonado usado en la presente invención se oxigena con oxígeno
35 molecular y pasa a ser al menos uno de un alcohol, una cetona y un hidroperóxido que tiene el mismo número de átomos de carbono que el compuesto hidrocarbonado original. Los

alcoholes y/o las cetonas se oxigenan adicionalmente para producir ácidos carboxílicos. Aunque el número de átomos de carbono de los ácidos carboxílicos formados como subproductos es el mismo que el del compuesto hidrocarbonado original en la mayoría de los casos, se formarán mediante descarboxilación y descarbonilación ácidos carboxílicos que tienen un número de átomos de carbono menor que el compuesto hidrocarbonado original.

Por ejemplo, en el caso en el que el compuesto hidrocarbonado es ciclohexano, el alcohol es ciclohexanol, la cetona es ciclohexanona y el hidroperóxido es hidroperóxido de ciclohexilo. En ese caso se forman como subproductos ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1-oxicaproico y similares.

La oxigenación del compuesto hidrocarbonado con oxígeno molecular puede llevarse a cabo usando o no usando un metal de transición, tal como cobalto, como catalizador. Aunque la temperatura en una reacción de oxidación varía dependiendo de la energía de unión de un enlace carbono-hidrógeno del compuesto hidrocarbonado o de si un catalizador está presente o no, la oxigenación se lleva a cabo, generalmente, a 100-180°C, y más generalmente, a 120-170°C. En el caso en el que la temperatura es demasiado baja, existe la posibilidad de reducir la productividad debido a motivos tales como que una reacción de oxidación no avanza a una velocidad apropiada y que es necesario un reactor a gran escala para una reacción de oxidación. En el caso en el que la temperatura de reacción es demasiado alta, existe la posibilidad de reducir la selectividad de un producto deseado. Generalmente, una etapa de oxidación se lleva a cabo a una presión que es 0,01-1 MPa mayor que la presión de vapor del compuesto hidrocarbonado.

La etapa de extracción con agua es una etapa en la que se mezclan una solución de reacción de oxidación y agua de circulación, y se extraen subproductos acuosos tales como ácidos carboxílicos a la fase acuosa, separando de ese modo ambas fases. Siempre y cuando la razón de agua de circulación con respecto a solución de reacción de oxidación sea suficiente para extraer los subproductos acuosos tales como ácidos carboxílicos a la fase acuosa, no existe ninguna limitación específica sobre la razón. Sin embargo, es preferible que la razón de agua de circulación con respecto a solución de reacción de oxidación sea de desde igual o mayor que el 0,1% en volumen hasta igual o menor que el 50% en volumen. Es más preferible que la razón sea de desde igual o mayor que el 1% en volumen hasta igual o menor que el 30% en volumen. En el caso en el que la razón de agua

de circulación es demasiado baja, existe la posibilidad de que los subproductos acuosos, tales como ácidos carboxílicos, no puedan extraerse de manera suficiente a la fase acuosa. En el caso en el que la razón de agua de circulación es demasiado alta, existe la posibilidad de que sea necesaria una gran cantidad de energía para recuperar el agua de circulación.

5

La temperatura en la etapa de extracción con agua puede ser la misma que o diferente de la temperatura en la etapa de oxidación. En el último caso, es posible reducir la temperatura en la etapa de extracción con agua enfriando la solución de reacción de oxidación con el propósito, por ejemplo, de aumentar la capacidad de extracción y evitar la descomposición de hidroperóxidos. La temperatura en la etapa de extracción con agua es generalmente de 100°C-170°C y más preferiblemente se adoptan 120-165°C. En el caso en el que la temperatura es demasiado alta, existe la posibilidad de que los hidroperóxidos se descompongan en la etapa de extracción con agua. En el caso en el que la temperatura es demasiado baja, existe la posibilidad de que todavía queden hidroperóxidos en una solución de descarga en una etapa para descomponer hidroperóxidos o que la hidrólisis de ésteres en una etapa para descomponer ésteres no avance suficientemente. A propósito, es posible calentar una solución de descarga en la etapa de extracción con agua con el fin de evitar los problemas descritos anteriormente; sin embargo, existe la posibilidad de reducir la selectividad definitiva de un alcohol y/o una cetona induciendo la descomposición térmica de hidroperóxidos.

20

No existe ninguna limitación específica sobre un aparato para la extracción con agua. En la extracción con agua, la extracción con agua y una operación de separación de líquido pueden llevarse a cabo dentro de un aparato usando una columna de extracción tal como una columna de extracción de placas perforadas, una columna de extracción de discos rotatorios, una columna de extracción de placas de tamizado pulsadas y una columna de extracción de placas vibratorias. También es posible usar un aparato en el que se separan una parte de extracción con agua extracción y una parte de separación de líquido. En el último caso, para la parte de extracción con agua pueden usarse, por ejemplo, un depósito de mezclado con agitación, una mezcladora estática y similares. Para la parte de separación de líquido pueden usarse, por ejemplo, un decantador, un separador centrífugo, un ciclón para líquidos y similares. Entre estos aparatos, la combinación de una mezcladora estática y un decantador es la más simple y más práctica. Además, es posible poner una parte para promover la separación de líquido, tal como un aglutinador y similares, dentro del decantador. Aunque la temperatura en la etapa de separación de líquido puede ser diferente de la temperatura en la etapa de extracción con agua, en general estas temperaturas son

30

35

iguales.

Los tiempos de retención para la etapa de extracción con agua y la etapa de separación de líquido varían dependiendo de cada aparato; sin embargo, es preferible que el tiempo de retención incluyendo las dos etapas sea de desde igual o mayor que 1 minuto a igual o menor que 60 minutos, y más preferiblemente es de desde igual o mayor que 1 minuto hasta igual o menor que 30 minutos. En el caso en el que el tiempo de retención es demasiado corto, existe la posibilidad de que la separación entre la fase oleosa y la fase acuosa sea insuficiente. En el caso en el que el tiempo de retención es demasiado largo, es necesario un aparato a gran escala.

En la etapa de extracción con agua, principalmente se extraen un ácido dicarboxílico, un ácido oxicarboxílico y un ácido monocarboxílico que tienen una cadena de carbono corta. Por ejemplo, en el caso en el que el compuesto hidrocarbonado es ciclohexano, se extraen ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1-oxicaproico y similares. La fase oleosa que se descarga mediante la etapa de extracción con agua y la etapa de separación de líquido se envía a la siguiente etapa, es decir, la etapa de descomposición de hidroperóxido.

Es posible usar un catalizador de metal de transición tal como vanadio, molibdeno, cromo, rutenio, cobalto y similares para descomponer hidroperóxidos. Sin embargo, un método de descomposición en el que una solución acuosa de álcali se pone en contacto con hidroperóxidos puede simplificarse para ser una única etapa junto con una siguiente etapa opcional, es decir, una etapa de descomposición de éster (a continuación en el presente documento, la etapa de descomposición de hidroperóxido junto con la etapa de descomposición de éster se denomina “etapa de saponificación”).

Como álcali usado en la etapa de saponificación se usan preferiblemente una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y similares, una solución acuosa de hidróxido de metal alcalinotérreo tal como hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio y similares, y una solución acuosa de carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio, carbonato de potasio y similares. Es posible usar un álcali únicamente y también es posible usar álcalis mixtos.

Siempre y cuando la cantidad de un álcali esté por encima del equivalente a la cantidad total de ácidos carboxílicos y ésteres que se descargan mediante la etapa de separación de

líquido, no existe ninguna limitación específica sobre la cantidad de un álcali. Sin embargo, es preferible que la cantidad de un álcali sea de 1,05 veces el equivalente a la cantidad total de ácidos carboxílicos y ésteres o más a 10 veces el equivalente a eso o menos. Es más preferible que sea de 1,15 veces el equivalente a la cantidad total de ácidos carboxílicos y ésteres a 3 veces el equivalente a eso. En el caso en el que la cantidad de un álcali sea demasiado pequeña, existe la posibilidad de que queden ésteres y disminuya el rendimiento de la cetona y/o el alcohol. En el caso en el que la cantidad de un álcali es demasiado grande, el álcali se desperdicia.

Generalmente, no se proporciona un dispositivo de calentamiento o enfriamiento particular entre la etapa de separación de líquido, y la etapa de descomposición de hidroperóxido y la etapa de descomposición de éster. Por tanto, es posible llevar a cabo cada etapa de la extracción con agua, la separación de líquido, la descomposición de hidroperóxido y la descomposición de éster a la misma temperatura. Además, debido al calor de descomposición de hidroperóxido, es posible llevar a cabo la etapa de descomposición de hidroperóxido y la etapa de descomposición de éster a una temperatura ligeramente mayor que la temperatura en la etapa de extracción con agua y la etapa de separación de líquido. En el último caso, la etapa de descomposición de hidroperóxido y la etapa de descomposición de éster se llevan a cabo, generalmente, a una temperatura de 5°C-30°C mayor que la etapa de extracción con agua y la etapa de separación de líquido.

A propósito, tal como se describió anteriormente, la etapa de descomposición de hidroperóxido y la etapa de descomposición de éster pueden llevarse a cabo como una única etapa o diferentes etapas. En el último caso, los hidroperóxidos pueden descomponerse usando un catalizador.

Por otro lado, la fase acuosa, que se descarga mediante la etapa de extracción con agua y la etapa de separación de líquido, se concentra en una etapa de concentración, y se separa para dar una solución concentrada que incluye ácidos carboxílicos y agua. Es decir, pueden obtenerse ácidos carboxílicos valiosos a través de esta etapa. La temperatura y presión de concentración en esta etapa no están limitadas específicamente siempre y cuando el agua se evapore en estas condiciones. Generalmente, esta etapa se lleva a cabo a presión normal a una temperatura de desde igual o mayor que 100°C hasta igual o menor que 130°C.

La solución concentrada de ácidos carboxílicos, que se ha concentrado en la etapa de

concentración, incluye un ácido carboxílico valioso. Dicho ácido carboxílico se envía opcionalmente a una etapa de reacción y una etapa de purificación, y se produce otro compuesto valioso. Por ejemplo, a partir de una solución concentrada de ácidos carboxílicos que incluyen ácido adípico y ácido oxicaproico que se han producido en la oxidación en aire de ciclohexano, se produce 1,6-hexanodiol a través de una reacción de esterificación y una reacción de hidrogenación.

El agua de circulación recuperada en la etapa de concentración se recircula a la etapa de extracción con agua, que ya se ha mencionado. El agua de circulación incluye ácidos carboxílicos que tienen un punto de ebullición próximo al del agua y puede ser un azeotropo con agua. Por ejemplo, el agua de circulación puede incluir ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y similares. La descomposición de hidroperóxidos se acelera mediante un ácido. Tal como se describió anteriormente, en la descomposición de hidroperóxidos mediante un ácido, la selectividad de la cetona y/o el alcohol deseados es menor que la selectividad en la descomposición mediante un álcali o un catalizador. Por este motivo, debe neutralizarse el ácido en el agua de circulación. Adicionalmente, tal como se describió anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron que en el caso en el que el ácido es un ácido orgánico, dado que no sólo un ión hidrógeno sino también el propio ácido orgánico promueven la descomposición de hidroperóxidos, no sólo el ión hidrógeno sino también el propio ácido orgánico tienen que retirarse del agua de circulación. Es decir, los inventores encontraron que retirar los ácidos carboxílicos del agua de circulación contribuye enormemente al alto rendimiento de la cetona y/o alcohol deseados.

A propósito, en el alcance de la presente memoria descriptiva y el alcance de las reivindicaciones, “retirada” de ácido carboxílico significa que la concentración de ácidos carboxílicos en el agua mencionada anteriormente se reduce para que sea igual o menor que 50 mmol/l.

No existe ninguna limitación específica sobre un método de retirada de ácidos carboxílicos del agua de circulación. Un método de purificación por destilación, que es el más simple y más práctico, está disponible; sin embargo, existe la posibilidad de que el ácido fórmico, el ácido acético y similares puedan ser azeotrópicos con agua. En la etapa de retirada descrita anteriormente, es posible usar un método en el que se purifica agua mediante destilación tras neutralizar ácidos carboxílicos mediante un álcali. También es posible usar un método en el que se purifica agua usando una membrana de separación. El método industrialmente más sencillo y más práctico es un método en el que se purifica agua usando una resina de

intercambio iónico.

Como resina de intercambio iónico, generalmente se usa una resina de intercambio aniónico. Es preferible usar una resina de intercambio aniónico básica débil si se considera su fácil reciclado. Como resina de intercambio aniónico básica débil, por ejemplo, es posible usar una resina de intercambio aniónico básica débil que tiene poliamina o dimetilamina como grupo de intercambio. A propósito, la temperatura de funcionamiento mediante la resina de intercambio iónico está sujeta a restricción dependiendo de la resistencia al calor de la resina de intercambio iónico. En el caso en el que se use una resina de intercambio aniónico básica débil, generalmente se usa a una temperatura que es igual o menor que 100°C. En el caso en el que se use una resina de intercambio aniónico básica fuerte, se usa a una temperatura que es igual o menor que 60°C.

Ejemplos

La presente invención se describe en detalle a continuación mediante ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos a continuación.

<Efecto de retirar ácido carboxílico sobre la descomposición de hidroperóxido en la etapa de extracción con agua>

[Ejemplo 1]

Se preparó una solución acuosa (pH 2,2) de ácido fórmico al 1% en peso. Se hizo pasar la solución acuosa a través de una columna rellena con una resina de intercambio iónico básica débil (DIAION WA20 fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) a 60°C, a una velocidad superficial de 1,5 (1/h) con el fin de retirar el ácido fórmico. Como resultado del análisis del efluente de la columna con cromatografía de líquidos, resultó que no se detectó ácido fórmico y que el pH fue de 6,6.

Se añadieron 211 g del agua de procesamiento de intercambio iónico y 383 g de ciclohexano a un autoclave de 1 l. Tras calentar el autoclave a 160°C, se introdujeron a presión (se alimentaron de manera forzada) 36,2 g de una solución de ciclohexano que contenía un 10% en peso de hidroperóxido de ciclohexilo y se hizo reaccionar durante una hora. Como resultado del análisis de la solución de reacción mediante cromatografía de gases, resultó que la tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo fue del 54,4%,

la selectividad de ciclohexanona fue del 24,1% y la selectividad de ciclohexanol fue del 41,5%.

[Comparación 1]

5

Se llevó a cabo la descomposición de hidroperóxidos de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se omitió el tratamiento con resina de intercambio iónico. La tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo fue del 99,8%, la selectividad de ciclohexanona fue del 22,0% y la selectividad de ciclohexanol fue del 38,0%.

10

[Comparación 2]

Se llevó a cabo la descomposición de hidroperóxido de la misma manera que en la comparación 1 excepto porque se preparó una solución acuosa de ácido fórmico para tener pH 7,2 neutralizándose con hidróxido de sodio. La tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo fue del 100%, la selectividad de ciclohexanona fue del 20,8% y la selectividad de ciclohexanol fue del 35,8%.

15

<Efecto de la retirada de ácido carboxílico en el agua de circulación>

20

[Ejemplo 2]

Se añadieron 250 g de ciclohexano y 293 mg de una solución de ciclohexano que contenía un 0,1% en peso de octilato de cobalto (0,2 ppm en peso de metal de Co) a un autoclave de 500 ml fabricado de SUS316L. Mientras se introducía nitrógeno a través de una boquilla de soplado de gas, se subió la temperatura interna hasta 157°C. Una vez que la temperatura interna alcanzó los 157°C, se cambió el gas de soplado por aire. Mientras se soplaba aire a una velocidad de 1 l/min, se llevó a cabo la reacción de oxidación de ciclohexano durante 21 minutos. Se llevó a cabo una reacción discontinua de este tipo 10 veces y se obtuvo una solución de reacción de oxidación. La tasa de conversión de ciclohexano en la reacción de oxidación fue del 4,2%. La selectividad de ciclohexanona fue del 19,4%, la selectividad de ciclohexanol fue del 41,6%, la selectividad de peróxido de ciclohexilo fue del 16,3%, la selectividad de ácido adípico fue del 1,7% y la selectividad de ácido oxicaproico fue del 3,1%.

30

Tras añadir 350 g de agua a la solución de reacción de oxidación y agitar la solución de

reacción de oxidación, se llevó a cabo la separación de líquido y se obtuvo el agua de extracción. Se destiló el agua de extracción mediante destilación simple a una temperatura de cola de 100°C a 120°C. Se concentró el agua de extracción hasta que el agua en la destilación todavía alcanzaba el 3% en peso y se obtuvo agua de circulación. Como resultado del análisis del agua de circulación con cromatografía de líquidos, resultó que estaban contenidos el 1,02% en peso de ácido fórmico, el 0,33% en peso de ácido acético, el 0,04% en peso de ácido propiónico, el 0,03% en peso de ácido butírico, y el pH fue de 2,17. Se trató el agua de circulación usando una resina de intercambio iónico de la misma manera que en el ejemplo 1. El resultado fue que en el agua de procesamiento de intercambio iónico no se detectaron ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico ni ácido butírico, y su pH fue de 6,59.

Mientras tanto, se concentró la solución de reacción de oxidación 10 veces y se obtuvo una solución de reacción de oxidación concentrada. La solución de reacción de oxidación concentrada incluía el 12,52% en peso de ciclohexanona, el 27,40% en peso de ciclohexanol y el 12,45% en peso de hidroperóxido de ciclohexilo. Se añadieron 440 g de ciclohexano y 70 g del agua de procesamiento de intercambio iónico a un autoclave de 1 l. Tras calentar el autoclave a 160°C, se alimentaron de manera forzada 45 g de la solución de reacción de oxidación concentrada y se hicieron reaccionar durante 5 minutos con agitación. Entonces se llevó a cabo la separación de líquido. Se concentró la fase oleosa separada 10 veces y se repitieron las operaciones de reacción similares usando agua de procesamiento de intercambio iónico nueva. Tras repetir tres veces en total las operaciones de separación de líquido de reacción, se analizaron la fase oleosa y la fase acuosa mediante cromatografía de gases. El resultado fue que la tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo fue del 37,6%, la selectividad de ciclohexanona fue del 24,7% y la selectividad de ciclohexanol fue del 42,5%. Por otro lado, como resultado de llevar a cabo un análisis cuantitativo de ácido adípico y ácido oxicaproico en la fase acuosa mediante cromatografía de líquidos, la tasa de extracción de ácido adípico fue del 82,5% y la tasa de extracción de ácido oxicaproico fue del 81,9%.

Se concentró de nuevo la fase oleosa separada 10 veces. Se mezclaron 400 g de ciclohexano y 80 g de una solución acuosa del 17% en peso de carbonato de sodio y se calentaron a 160°C. Se alimentó de manera forzada la fase oleosa concentrada a la solución mezclada calentada y se agitó durante 60 minutos a 160°C. Al hacer esto, se llevaron a cabo al mismo tiempo la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo que quedaba y la hidrólisis de ésteres (el tratamiento de saponificación). Tras la separación de líquido, se

analizaron la fase oleosa y la fase acuosa mediante cromatografía de gases. La tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo fue del 100%, la selectividad de ciclohexanona fue del 44,4% y la selectividad de ciclohexanol fue del 34,3%, que se basaban ambas en el hidroperóxido de ciclohexilo en la solución de reacción de oxidación.

5

[Comparación 3]

Se llevó a cabo una operación experimental de la misma manera que en el ejemplo 2 excepto porque se omitió el tratamiento con resina de intercambio iónico. La tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo tras el tratamiento de extracción con agua fue del 60,3%, la selectividad de ciclohexanona fue del 22,5% y la selectividad de ciclohexanol fue del 39,3%. La tasa de extracción de ácido adípico fue del 81,9% y la tasa de extracción de ácido oxicaproico fue del 80,5%. Además, la tasa de descomposición de hidroperóxido de ciclohexilo tras el tratamiento de saponificación fue del 100%, la selectividad de ciclohexanona fue del 37,9% y la selectividad de ciclohexanol fue del 35,3%, que se basaban ambas en el hidroperóxido de ciclohexilo en la solución de reacción de oxidación.

La tabla 1 a continuación muestra los resultados descritos anteriormente. Tal como se muestra en la tabla 1, aparentemente, retirando los ácidos carboxílicos del agua de circulación se obtuvieron una cetona y/o un alcohol deseados a alto rendimiento.

[Tabla 1]

	Tratamiento de fase acuosa					Condición de extracción con agua				Extracción con agua			Extracción con agua y tratamiento de saponificación				
	Fase acuosa	Método de tratamiento	Temperatura (°C)	Velocidad superficial (l/h)	pH		Fase oleosa	Fase acuosa	Temperatura (°C)	Tiempo de tratamiento (min)	Tasa de descomposición de CHP (%)	Selectividad (%)		Tasa de descomposición de CHP (%)	Selectividad (%)		
					Antes del tratamiento	Tras el tratamiento						ON	OL	ON + OL	ON	OL	ON + OL
Ejemplo 1	Solución acuosa de ácido fórmico al 1% en peso	Tratamiento con IR(WA20)	60	1,5	2,2	6,6	CHP/Cx	Solución de ácido fórmico tratada con IR	160	60	54,4	24,1	41,5	65,6	-	-	-
Comparación 1	Solución acuosa de ácido fórmico al 1% en peso	Ninguno	-	-	2,2	-	CHP/Cx	Solución de ácido fórmico	160	60	99,8	22,0	38,0	60,0	-	-	-
Comparación 2	Solución acuosa de ácido fórmico al 1% en peso	Neutralización con NaOH	Temperatura ambiente		2,2	7,2	CHP/Cx	Solución de ácido fórmico neutralizada	160	60	100	20,8	35,8	56,6	-	-	-
Ejemplo 2	Agua de circulación	Tratamiento con IR(WA20)	60	1,5	2,17	6,59	Solución de reacción de oxidación	Agua de circulación tratada con IR	160	5 min*3 veces	37,6	24,7	42,5	67,2	100,0	44,4	34,3 78,7
Comparación 3	Agua de circulación	Ninguno	-	-	2,17	-	Solución de reacción de oxidación	Agua de circulación	160	5 min*3 veces	60,3	22,5	39,3	61,8	100,0	37,9	35,3 73,3

*En la tabla 1, IR, CHP, Cx, ON y OL significan una resina de intercambio iónico básica débil, hidroperóxido de ciclohexilo, ciclohexano, ciclohexanona y ciclohexanol, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un ácido carboxílico y una cetona y/o un alcohol, comprendiendo el método las etapas de:

5

mezclar una solución de reacción de oxidación, que se obtiene oxigenando un compuesto hidrocarbonado con oxígeno molecular, y agua, y separar la solución de reacción de oxidación en una fase oleosa que incluye un hidroperóxido y una fase acuosa que incluye un ácido carboxílico;

10

concentrar la fase acuosa para obtener una solución concentrada que incluye el ácido carboxílico y recuperar agua;

retirar el ácido carboxílico del agua recuperada en la etapa de concentración;

15

recircular el agua, de la que se ha retirado el ácido carboxílico, a la etapa de separación; y

descomponer el hidroperóxido en la fase oleosa para dar una cetona y/o un alcohol.

20

2. Método según la reivindicación 1, en el que la retirada del ácido carboxílico se lleva a cabo usando una resina de intercambio iónico.

3. Método según la reivindicación 2, en el que la resina de intercambio iónico es una resina de intercambio aniónico.

25

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidroperóxido es hidroperóxido de ciclohexilo, la cetona es ciclohexanona y el alcohol es ciclohexanol.