

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 470**

51 Int. Cl.:

C07C 29/50	(2006.01)
C07C 35/08	(2006.01)
C07C 45/33	(2006.01)
C07C 49/403	(2006.01)
C07C 51/31	(2006.01)
C07C 55/14	(2006.01)
B01D 53/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2011 PCT/EP2011/050469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11089074**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2011 E 11700189 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2525894**

54 Título: **Procedimiento de oxidación de hidrocarburos**

30 Prioridad:

21.01.2010 FR 1050386

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

20.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GALINAT, SOPHIE;
VERACINI, SERGE y
IGERSHEIM, FRANÇOISE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 638 470 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de oxidación de hidrocarburos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación de hidrocarburos, particularmente de hidrocarburos saturados para la producción de peróxidos, alcoholes, aldehídos y/o diácidos.

Más en particular se refiere a un procedimiento de oxidación con oxígeno molecular de un hidrocarburo saturado cicloalifático para la producción de cetonas/alcoholes y, aún más en particular, a la oxidación del ciclohexano con oxígeno molecular a ciclohexanol y ciclohexanona.

La mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona o uno de estos productos se usan para la síntesis de ácido adípico o de épsilon caprolactama.

15 El procedimiento de fabricación de ciclohexanol, ciclohexanona mediante oxidación del ciclohexano con oxígeno molecular o un gas que contiene oxígeno molecular, en presencia o no de un catalizador, se describe en numerosas patentes y numerosas publicaciones tales como, por ejemplo, las patentes GB 777087, 1112837, 964869, 1191573, US 3479394, US 4877903.

20 Por lo general, en tal procedimiento de oxidación con oxígeno molecular, la tasa de transformación del hidrocarburo saturado, tal como el ciclohexano, se mantiene deliberadamente en un valor bajo a fin de mejorar la selectividad de la reacción por productos oxidados reciclables, que se pueden transformar en particular en ciclohexanol y ciclohexanona.

25 Por otro lado, esta selectividad es mejor y solo se puede mantener en un valor aceptable si la concentración de productos oxidados en el medio de reacción se mantiene en un valor bajo.

30 En consecuencia, la reacción de oxidación se lleva a cabo usando un medio de reacción que presenta una concentración de hidrocarburo elevada, desempeñando este hidrocarburo el papel de disolvente. Para la economía del procedimiento, es necesario recuperar este hidrocarburo no oxidado al final de la reacción, para reciclarlo a la etapa de oxidación y constituir, por tanto, un circuito de circulación del hidrocarburo.

35 Asimismo, el procedimiento de oxidación del hidrocarburo a peróxido y/o alcohol o cetona comprende etapas de reacción y de separación de los productos contenidos en el medio de reacción con eliminación de las fracciones denominadas "de productos ligeros", es decir, los productos que tienen un punto de ebullición inferior al del hidrocarburo.

40 Estas diferentes fracciones de productos de bajo punto de ebullición en tales procedimientos se denominan con frecuencia gases de escape (off-gas) y están destinadas a su destrucción por incineración o a su quema en antorcha.

45 No obstante, aunque la eficacia de las etapas de separación sea elevada, los gases de escape recuperados contienen siempre una pequeña cantidad de hidrocarburo no oxidado cuya recuperación es muy ventajosa tanto desde el punto de vista de la protección del medio ambiente como del de la economía del procedimiento.

Existe, por tanto, la necesidad de un procedimiento que permita recuperar de manera económica y selectiva el hidrocarburo saturado presente en estos gases de escape a fin de poder reciclarlo al procedimiento de oxidación.

50 Es conocido por el documento US 5 505 920 un procedimiento de oxidación del ciclohexano a ácido adípico, en el que los efluentes gaseosos se tratan con ácido acético a fin de separar el ciclohexano residual. Este procedimiento está particularmente adaptado al tratamiento de gases residuales generados durante la oxidación del ciclohexano a ácido adípico que emplea el ácido acético como disolvente, el cual se retorna al mismo tiempo que el ciclohexano recuperado al reactor de oxidación del ciclohexano a ácido adípico.

55 El documento US 4 102 983 describe un método para eliminar materiales orgánicos volátiles de una mezcla gaseosa de aire y de vapores de materiales orgánicos volátiles descargados a la atmósfera durante el almacenamiento, la carga o el transporte de tales materiales, purificando, por tanto, la mezcla de gases descargados a la atmósfera. Este procedimiento emplea una mezcla líquida que tiene una excelente capacidad para absorber y separar materiales orgánicos volátiles. Esta mezcla contiene un aceite mineral refinado y compuestos orgánicos particulares tales como, específicamente, ésteres ftálicos, silícicos, fosfóricos o carboxílicos.

60 Existe, por tanto, la necesidad de proponer un procedimiento que permita tratar los gases de escape de un procedimiento de oxidación de hidrocarburos saturados tal como la oxidación de ciclohexano en ciclohexanol / ciclohexanona, a fin de recuperar el hidrocarburo saturado presente en estos gases de escape y reciclarlo al procedimiento de oxidación.

65

5 Para tal fin, la invención propone un procedimiento de oxidación de un hidrocarburo con oxígeno molecular, que comprende un procedimiento de tratamiento de los efluentes gaseosos producidos por dicho procedimiento de oxidación, comprendiendo dicho procedimiento de tratamiento una etapa de puesta en contacto de los efluentes gaseosos que se van a tratar con un aceite en estado líquido para absorber el hidrocarburo saturado contenido en los efluentes y una segunda etapa de tratamiento del aceite cargado con hidrocarburo mediante separación por extracción (stripping) con vapor de agua (destilación), para extraer el hidrocarburo, condensación del vapor recuperado y separación del hidrocarburo mediante decantación.

10 El procedimiento de la invención es un procedimiento de oxidación de un hidrocarburo saturado que comprende un procedimiento de tratamiento de los gases de escape producidos por el procedimiento de oxidación y las etapas de separación de los diferentes productos, que consiste en recuperar el hidrocarburo presente en estos gases de escape mediante absorción en un aceite seleccionado del grupo que comprende aceites nafténicos y mezclas de aceites nafténicos y aceites parafínicos, tratar después este aceite que contiene el hidrocarburo mediante separación por extracción ("stripping") con vapor de agua (destilación), para extraer y recuperar el hidrocarburo absorbido y, tras su separación, por ejemplo mediante condensación y decantación, reciclar dicho hidrocarburo a la etapa de oxidación.

15 De acuerdo con una característica de la invención, el hidrocarburo se selecciona del grupo que comprende ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano y decalina.

20 El procedimiento de oxidación puede ser un procedimiento de oxidación de un hidrocarburo a un hidroperóxido de alquilo, en presencia o no de un catalizador, y posterior transformación de este hidroperóxido de alquilo en una cetona y/o un alcohol. El procedimiento de oxidación de la invención puede ser también un procedimiento de oxidación, en presencia de un catalizador, con el oxígeno del hidrocarburo a alcohol y cetona en una sola etapa. El procedimiento de la invención se aplica igualmente a los tratamientos de los gases de escape recuperados en un procedimiento de oxidación con oxígeno molecular de un hidrocarburo saturado a un diácido, tal como la oxidación directa del ciclohexano a ácido adípico.

25 En estos procedimientos, la oxidación se efectúa con una gran cantidad de hidrocarburo, el cual que desempeña el papel de reactivo y de disolvente, para evitar que la concentración de productos oxidados sea muy elevada en el medio de reacción.

30 Estos procedimientos comprenden varias etapas de reacción y de separación de los productos, particularmente de destilación del ciclohexano en exceso para reciclarlo a la etapa de oxidación.

35 A lo largo de estas etapas, es frecuente recuperar una fracción gaseosa que comprende específicamente los productos de bajo punto de ebullición, con relación al punto de ebullición del hidrocarburo saturado, y no reciclables. Estas fracciones gaseosas forman la mayor parte de los efluentes gaseosos de estos procedimientos de oxidación y se designan frecuentemente con la expresión "gases de escape". Estos gases de escape se queman por lo general, por ejemplo, en una antorcha.

40 De acuerdo con el procedimiento de la invención, los efluentes gaseosos o gases de escape se tratan para extraer y recuperar la pequeña cantidad de hidrocarburo saturado presente y, de este modo, poder reciclarla al procedimiento. Además, esta recuperación del hidrocarburo disminuye las cantidades de descarga y, por tanto, es favorable a la protección del medio ambiente.

45 De acuerdo con la invención, este tratamiento consiste en hacer pasar los gases de escape o efluentes a un aceite en estado líquido, por ejemplo, en una columna de lavado o de intercambio gas/líquido.

50 Cuando el aceite está saturado de hidrocarburo o alcanza un nivel definido de concentración, el hidrocarburo absorbido se recupera mediante extracción con vapor de agua. Así, el aceite es "arrancado" (arrastrado) por el vapor de agua, la mezcla hidrocarburo / vapor de agua es condensada. El hidrocarburo se recupera mediante decantación.

55 El aceite adecuado para el procedimiento de la invención se debe seleccionar por determinadas de estas propiedades que se enumeran a continuación:

- tener un punto de ebullición más elevado que el del hidrocarburo saturado,
- ser difícilmente oxidable por el oxígeno a fin de evitar y limitar los fenómenos de degradación del aceite,
- ser un disolvente para el hidrocarburo saturado,
- 60 - presentar una baja presión de vapor a la temperatura de separación por extracción ("stripping") con vapor de agua,
- presentar una propiedad de segregación, por decantación en presencia de agua, suficiente para permitir una separación agua/aceite compatible con una explotación industrial.

65 Entre los diferentes aceites disponibles, los aceites nafténicos y las mezclas de aceites nafténicos y aceites parafínicos son particularmente adecuados para la realización del procedimiento de la invención.

El procedimiento de la invención permite así recuperar una cantidad no despreciable de hidrocarburo que se puede estimar en de unas décimas de porcentaje a unos porcentajes del hidrocarburo implicado en el procedimiento de oxidación.

5 El lavado de los efluentes gaseosos con el aceite y la separación por extracción ("stripping") con vapor de agua del aceite, se pueden llevar a cabo en cualquier dispositivo adaptado conocido por el experto en la materia, tal como columnas de intercambio de gas/líquido, columnas de destilación de relleno o de platos, por ejemplo.

10 Otros detalles y ventajas de la invención aparecerán más claramente en los ejemplos que se dan a continuación a título indicativo.

Ejemplo 1:

15 En un procedimiento de oxidación del ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona, se recogen los gases que se van a descargar o gases de escape provenientes de los reactores y de las diferentes columnas de separación. La concentración de ciclohexano en estos gases está comprendida entre un 8 y un 12 % en volumen.

20 Estos gases se tratan con un aceite parafínico tal como el aceite comercializado por la empresa BP France con la denominación comercial Enerthene® 2367, alimentado a una temperatura de 25 °C a una columna de lavado que comprende platos de campanas. Los gases que salen de la columna de lavado solo contienen un 0,3 % en volumen de ciclohexano.

25 El aceite cargado con ciclohexano se alimenta, tras el precalentamiento a una temperatura de 110 °C, por la parte superior de una columna de destilación con platos de válvulas que funcionan a una presión de 120 kPa (1,2 bar).

Se alimenta vapor de agua por la parte inferior de la columna.

El azeótropo entre el agua y el ciclohexano se recupera por la cabeza de columna y se condensa.

30 Los condensados se introducen en un decantador. La fase orgánica recuperada está compuesta por ciclohexano e impurezas ligeras. Esta fase orgánica se destila para eliminar las impurezas ligeras. El ciclohexano recuperado se recicla al procedimiento de oxidación.

35 Ejemplo 2:

En un procedimiento de oxidación del ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona, se recogen los gases que se van a descargar o gases de escape provenientes de los reactores y de las diferentes columnas de separación. La concentración de ciclohexano en estos gases está comprendida entre un 5 y un 7 % en peso.

40 Estos gases se tratan con un aceite parafínico y nafténico tal como el aceite comercializado por la empresa SHELL con la denominación comercial SHELL Edelex 912, alimentado a una temperatura de 20 °C a una columna de lavado que comprende platos de campanas. Los gases que salen de la columna de lavado solo contienen un 0,12 % en peso de ciclohexano.

45 El aceite cargado con ciclohexano se alimenta, tras el precalentamiento a una temperatura de 110 °C, por la parte superior de una columna de destilación con platos de válvulas que funcionan a una presión de 120 kPa (1,2 bar).

Se alimenta vapor de agua por la parte inferior de la columna.

50 El azeótropo entre el agua y el ciclohexano se recupera por la cabeza de columna y se condensa.

Los condensados se introducen en un decantador. La fase orgánica recuperada está compuesta por ciclohexano e impurezas ligeras. Esta fase orgánica se destila para eliminar las impurezas ligeras. El ciclohexano recuperado se recicla al procedimiento de oxidación.

55 Ejemplo 3:

60 En un procedimiento de oxidación del ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona, se recogen los gases que se van a descargar o gases de escape provenientes de los reactores y de las diferentes columnas de separación. La concentración de ciclohexano en estos gases está comprendida entre un 7 y un 9 % en peso.

65 Estos gases se tratan con un aceite parafínico y nafténico tal como el aceite comercializado por la empresa SHELL con la denominación comercial SHELL Edelex 912, alimentado a una temperatura de 22 °C a una columna de lavado que comprende platos de campanas. Los gases que salen de la columna de lavado solo contienen un 0,22 % en peso de ciclohexano.

ES 2 638 470 T3

El aceite cargado con ciclohexano se alimenta, tras el precalentamiento a una temperatura de 110 °C, por la parte superior de una columna de destilación con platos de válvulas que funcionan a una presión de 120 kPa (1,2 bar).

Se alimenta vapor de agua por la parte inferior de la columna.

5

El azeótropo entre el agua y el ciclohexano se recupera por la cabeza de columna y se condensa.

Los condensados se introducen en un decantador. La fase orgánica recuperada está compuesta por ciclohexano e impurezas ligeras. Esta fase orgánica se destila para eliminar las impurezas ligeras. El ciclohexano recuperado se recicla al procedimiento de oxidación.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de oxidación de un hidrocarburo saturado con oxígeno molecular, que comprende un procedimiento de tratamiento de los efluentes gaseosos producidos por dicho procedimiento de oxidación, caracterizado por que:
- 10 - dicho procedimiento de tratamiento comprende una etapa de puesta en contacto de los efluentes gaseosos que se van a tratar con un aceite en estado líquido para absorber el hidrocarburo saturado contenido en los efluentes y una segunda etapa de tratamiento del aceite cargado con hidrocarburo mediante separación por extracción con vapor de agua (destilación), para extraer el hidrocarburo, condensación del vapor recuperado y separación del hidrocarburo mediante decantación,
 - 15 - el hidrocarburo se selecciona del grupo que comprende ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano y decalina, y
 - el aceite se selecciona del grupo que comprende aceites nafténicos y mezclas de aceites nafténicos y aceites parafínicos.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que es un procedimiento de oxidación de un hidrocarburo saturado a hidroperóxido, alcohol y/o cetona.
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, caracterizado por que es un procedimiento de oxidación con oxígeno del ciclohexano a ácido adípico.