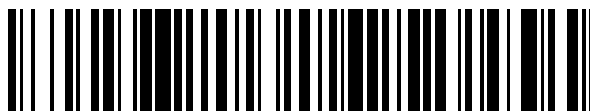


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 264**

51 Int. Cl.:

**C07C 45/53** (2006.01)

**C07C 29/132** (2006.01)

**C07C 29/00** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2010 PCT/EP2010/067752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2011 WO11064135**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2010 E 10785386 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 2506971**

54 Título: **Método de preparación de un catalizador de desperoxidación**

30 Prioridad:

**30.11.2009 FR 0958500**

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

**10.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOUZIER, SANDRA;  
VERACINI, SERGE y  
IGERSHEIM, FRANÇOISE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 667 264 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

Método de preparación de un catalizador de desperoxidación

5 La presente invención se refiere a un método de preparación de un catalizador de desperoxidación que comprende, como elemento catalítico principal, cromo.

10 De forma más particular se refiere a un método de preparación de una solución orgánica de un éster de ácido crómico, siendo esta solución utilizada como catalizador en la etapa de desperoxidación de un peróxido de alquilo en particular en la etapa de desperoxidación del hidroperóxido de ciclohexilo, en el método de fabricación de ciclohexanol/ciclohexanona por oxidación del ciclohexano. El ciclohexanol y/o la ciclohexanona son en particular productos intermedios utilizados en la fabricación de ácido adípico o de épsilon-caprolactama, monómeros para la producción de poliamidas.

15 Ciertos métodos de síntesis de compuestos oxidados tales como ácidos, diácidos, alcoholes, cetonas, utilizan compuestos peroxidados como materias primas o compuestos intermedios. Estos compuestos se deben desperoxidar o descomponer en una etapa específica para obtener uno o varios productos oxidados tales como alcoholes, acetonas, ácidos o aldehídos.

20 Uno de los grandes métodos industriales que pertenecen a este grupo, es el método de fabricación de diácidos, más particularmente ácido adípico, por oxidación de ciclohexano en hidroperóxido de ciclohexilo y a continuación descomposición por desperoxidación de este peróxido en alcohol y/o cetona. A continuación estos últimos compuestos oxidados se transforman en diácidos, principalmente ácido adípico, por oxidación con ácido nítrico.

25 La oxidación del ciclohexano en hidroperóxido de ciclohexilo se realiza en el medio líquido con un gas que contiene oxígeno y en ausencia de catalizador. En particular esta etapa se describe en los documentos de patente GB 777087, 1112837, 964869, 1191573, US 3479394, US 4877903.

30 Después de la eliminación opcional de ciclohexano que no ha reaccionado y lavado con agua del medio de reacción para recuperar y extraer ciertos productos secundarios formados, el hidroperóxido de ciclohexilo se descompone por desperoxidación en ciclohexanona y ciclohexanol, en presencia de un catalizador que comprende como elemento catalítico principal cromo, de preferencia en forma de compuestos de cromo con valencia 6+, tales como, por ejemplo un éster de ácido crómico. En particular esta etapa se describe en el documento de patente francesa 1580206.

35 El documento EP-A-0023464 describe el método de estabilización al envejecimiento de las soluciones crómicas, en particular las soluciones ciclohexánicas de cromato de terc-butilo mediante la adición de un éster fosfórico.

40 Generalmente, el catalizador utilizado se encuentra en solución en un medio orgánico para estar presente en el medio de reacción en forma disuelta. Por lo tanto, el cromato de di-terc-butilo es el compuesto de cromo preferente para la descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo.

45 Un producto de este tipo es conocido y se puede sintetizar mediante diferentes métodos. Sin embargo, ningún método de fabricación descrito permite fabricar un catalizador de este tipo de manera productiva, de forma adecuada para su introducción en un método de descomposición de un hidroperóxido de alquilo y sin producción de efluentes que contengan cromo, nocivos para el medio ambiente.

50 En este sentido, la invención propone un método de preparación de un catalizador de desperoxidación de un hidroperóxido de alquilo que comprende como elemento catalítico principal cromo en estado de oxidación 6+. Este método comprende las siguientes etapas:

- Disolver anhídrido crómico en agua,
- Añadir a la solución acuosa de anhídrido crómico, un alcohol terciario que comprende al menos 4 átomos de carbono y un disolvente de hidrocarburo,
- 55 • Hacer reaccionar el alcohol y el anhídrido crómico para obtener un cromato de alquilo, mediante puesta a presión reducida del medio de reacción a una temperatura comprendida entre 20 y 40 °C y destilación del agua contenida en el medio de reacción,
- Recuperar el catalizador en forma de éster del ácido crómico en solución en el hidrocarburo.

60 De acuerdo con un modo preferente de realización de la invención, la concentración de anhídrido crómico en la solución acuosa está comprendida entre un 35 % y un 75 % en peso, de preferencia entre un 45 % y un 70 % en peso e incluso más preferentemente entre un 55 % y un 65 % en peso.

65 El paso por el ácido crómico en solución acuosa es ventajoso por razones de seguridad. En efecto, la utilización directa de anhídrido crómico sobre una solución orgánica que comprende un alcohol terciario y un disolvente de

hidrocarburo, no se puede controlar bien a escala industrial y presenta el riesgo de generar una mezcla inestable, en particular en casos de defecto de alimentación del alcohol.

5 De acuerdo con una característica de la invención, el agua se elimina del medio de reacción por destilación en forma de azeótropo formado en particular con el disolvente de hidrocarburo y/o funcionalmente el alcohol. La eliminación de agua en esta etapa del método permite liberarse de la formación de depósitos sólidos durante el almacenamiento de la solución de éster crómico.

10 De acuerdo con otra característica preferente de la invención, la reacción química del alcohol y del anhídrido crómico en solución acuosa y la eliminación del agua (agua formada en el transcurso de la reacción y agua utilizada para solubilizar el anhídrido crómico) se realizan de forma conjunta, en modo continuo en un mismo aparato, de forma ventajosa, una columna de reacción de destilación. Por lo tanto, la solución acuosa de anhídrido crómico se alimenta en la parte superior de la columna, el alcohol y el disolvente de hidrocarburo siendo introducidos en la parte superior de la columna. La solución de cromato de alquilo se extrae como fracción de fondo de la columna. El alcohol y/o el  
15 hidrocarburo destilado junto con el agua se separan, por ejemplo, mediante decantación y se recicla en la columna.

Además de la ventaja de separar cualquier fase acuosa heterogénea de la solución de éster crómico, evitando de ese modo la formación de precipitar compuestos de cromo, la eliminación continua del agua del medio de reacción por destilación a presión reducida permite una esterificación cuantitativa del anhídrido crómico que participa, y por lo tanto un método más limpio y más productivo.  
20

Los disolventes de hidrocarburos adecuados para la invención son los hidrocarburos saturados lineales o cíclicos tales como ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano, decalina o análogo.

25 De preferencia, el disolvente de hidrocarburo es el hidrocarburo que corresponde a aquel a partir del que se obtiene el peróxido a descomponer. Por lo tanto, en el método de fabricación de ciclohexanol y/o ciclohexanona, el compuesto a desperoxidar es el hidroperóxido de ciclohexilo obtenido por oxidación del ciclohexano con oxígeno. De forma ventajosa el disolvente utilizado es ciclohexano.

30 Como hidroperóxido de alquilo adecuado para la invención, se pueden mencionar los hidroperóxidos obtenidos por oxidación con oxígeno de los hidrocarburos saturados cíclicos tales como ciclohexano, ciclooctano, le ciclododecano, o decalina.

35 De acuerdo con otra característica preferente de la invención, los halcones adecuados para la invención son los alcoholes saturados terciarios alifáticos ramificados o no que comprenden al menos 4 átomos de carbono. El alcohol preferente es el alcohol terc-butanol.

40 El método de la invención permite una transformación prácticamente estequiométrica del anhídrido crómico en cromato de alquilo. En efecto, la reacción se realiza en condiciones de presión comprendidas entre 10 kPa y 30 kPa y de temperatura que permiten eliminar el agua contenida en el medio de reacción y por lo tanto desplazar el equilibrio de la reacción de esterificación. Además, el intervalo de temperatura comprendido entre 20 °C y 40 °C, de preferencia entre 25 °C y 35 °C, evita la precipitación del cromo en forma oxidada.

45 La concentración de plomo en el medio de reacción y la cantidad de disolvente de hidrocarburo añadidas se determinan para obtener una solución de éster crómico, de preferencia de cromato de di-terc-butilo, estable que comprende entre un 2,5 % en masa y un 8 % en masa de cromo, de preferencia entre un 3 % en masa y un 5 % en masa, expresado como elemento cromo.

50 De forma ventajosa, la solución de éster crómico se estabiliza mediante la adición de un estabilizante elegido entre los ésteres de ácido fosfórico, de preferencia el ácido octilfosfórico o el ácido isobutilfosfórico. La adición del estabilizante se puede realizar en la solución obtenida o mediante alimentación de estabilizantes, en particular del ácido octilfosfórico, en la columna de reacción de destilación del agua que se ha descrito anteriormente. De manera particularmente ventajosa, el estabilizante se añade en una cantidad tal que la proporción molar de Fósforo/Cromo (P/Cr) sea inferior a 0,05, de preferencia esté comprendida entre 0,02 y 0,05. El respeto de esta proporción molar de  
55 P/Cr durante la adición del estabilizante, permite evitar la precipitación de óxido de cromo en el transcurso del almacenamiento de las soluciones de éster crómico, sin desactivar el catalizador.

60 El método de fabricación de la invención permite obtener una solución de éster crómico estable con una productividad muy buena y un rendimiento elevado obtenido en particular mediante la eliminación del agua en modo continuo. Además, este método produce un efluente, agua destilada, exento de cromo.

La solución obtenida de este modo se puede utilizar directamente como catalizador en un método de desperoxidación, sin riesgo de precipitación de cromo ya que en particular no contiene agua.

65 De forma más particular, esta solución de cromato de alquilo, de preferencia de cromato de di-terc-butilo se utiliza como catalizador en la etapa de desperoxidación del hidroperóxido de ciclohexilo para producir una mezcla de

ciclohexanol/ciclohexanona por oxidación del ciclohexano. Esta mezcla se oxida con ácido nítrico para sintetizar el ácido adípico.

5 En efecto, en este método, el ciclohexano en estado líquido se somete a una oxidación con oxígeno o un gas que contenga oxígeno para formar el hidroperóxido de ciclohexilo y otros productos oxidados diferentes. Después de separación de una parte del ciclohexano que no ha reaccionado y opcionalmente extracción con agua de los compuestos oxidados tales como hidroperóxidos alifáticos primarios ácidos, hidroxí ácidos y diácidos, el hidroperóxido de ciclohexilo en solución en ciclohexano se introduce en una etapa de desperoxidación para su transformación en ciclohexanona y/o ciclohexanol. Esta etapa de desperoxidación se realiza en presencia de un catalizador a base de cromo en el estado de oxidación 6+. El catalizador alimentado en esta etapa de desperoxidación es una solución de cromato de alquilo, de preferencia de cromato de di-terc-butilo, obtenida de acuerdo con un método de producción de acuerdo con la presente invención.

15 La utilización de una solución orgánica de catalizador preparada de acuerdo con el método de la invención permite controlar la concentración de catalizador activo (concentración de plomo en el estado de oxidación 6+) en el medio de reacción, y en consecuencia la tasa de conversión o descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo. El catalizador permanece en forma disuelta en el medio de reacción hasta una tasa de transformación muy elevada del hidroperóxido de ciclohexilo (tasa de transformación superior a un 90 %). En el caso de una utilización de una solución de catalizador que contiene agua, aparece un precipitado de óxido de cromo que es un inconveniente importante para la realización del método y su economía.

Otras ventajas, detalles de la invención aparecerán a la vista de los ejemplos que se proporcionan a continuación únicamente a modo de ilustración, sin carácter limitante.

25 Ejemplo 1 : Preparación de una solución de cromato de di-terc-butilo de acuerdo con la invención

El anhídrido crómico  $\text{CrO}_3$  se disuelve en agua para obtener una solución de ácido crómico a una concentración de un 60 % en peso.

30 Esta solución acuosa de ácido crómico se alimenta con un caudal de 13 kg/h en una columna de destilación que comprende diez platos, a nivel de un plato situado en las cercanías de la parte superior de la columna.

El alcohol terc-butanol y el disolvente de hidrocarburo (ciclohexano) se alimentan en la parte superior de la columna con caudales respectivos de 16 y 90 kg/h.

35 El ácido octilfosfórico se añade como estabilizante en la parte superior de la columna con un caudal de 1 kg/h.

Como se ha indicado anteriormente con este compuesto se puede añadir en la solución de éster crómico recuperada en la parte baja de la columna.

La columna funciona con una presión de 17 kPa (0,17 bar) con una temperatura de pie de columna de 30 °C.

40 En parte superior de la columna de destilación, se recupera una fracción que contiene el azeótropo agua/terc-butanol/ciclohexano. Después de decantación, la fase orgánica que contiene ciclohexano y alcohol se reciclan en la columna, siendo eliminada la fase acuosa, exenta de cromo.

En el pie de la columna de destilación, la solución de cromato de di-terc-butilo se recupera.

La solución preparada de este modo se alimenta en el reactor de descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo.

45 Ejemplo 2 : Preparación de una solución de cromato de di-terc-butilo de acuerdo con la invención

El anhídrido crómico  $\text{CrO}_3$  se disuelve en agua para obtener una solución de ácido crómico a una concentración de un 60 % en peso.

50 Esta solución acuosa de ácido crómico se alimenta con un caudal de 15 kg/h en una columna de destilación que comprende diez platos, a nivel de un plato situado en las cercanías de la parte superior de la columna.

El alcohol terc-butanol y el disolvente de hidrocarburo (ciclohexano) se alimentan en la parte superior de la columna con caudales respectivos de 21 y 125 kg/h.

El ácido octilfosfórico se añade como estabilizante en la parte superior de la columna con un caudal de 1,3 kg/h.

La columna funciona con una presión de 16 kPa (0,16 bar) con una temperatura de pie de columna de 29,5 °C.

55 En parte superior de la columna de destilación, se recupera una fracción que contiene el azeótropo agua/terc-butanol/ciclohexano. Después de decantación, la fase orgánica que contiene ciclohexano y alcohol se reciclan en la columna, siendo eliminada la fase acuosa, exenta de cromo.

En el pie de la columna de destilación, la solución de cromato de di-terc-butilo se recupera.

La solución preparada de este modo se alimenta en el reactor de descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo.

60 Ejemplo 3 : Preparación de una solución de cromato de di-terc-butilo de acuerdo con la invención

Se reproduce el ejemplo 2 mencionado anteriormente, excepto porque como estabilizante se añade ácido isobutilfosfórico (en lugar de ácido octilfosfórico) en la parte superior de la columna con un caudal de 0,75 kg/h.

65 La columna funciona en las mismas condiciones que las que se han descrito en el ejemplo 2.

## ES 2 667 264 T3

En parte superior de la columna de destilación, se recupera una fracción que contiene el azeótropo agua/terc-butanol/ciclohexano. Después de decantación, la fase orgánica que contiene ciclohexano y alcohol se reciclan en la columna, siendo eliminada la fase acuosa, exenta de cromo.

En el pie de la columna de destilación, la solución de cromato de di-terc-butilo se recupera.

- 5 La solución preparada de este modo se alimenta en el reactor de descomposición del hidroperóxido de ciclohexilo.

Ejemplo comparativo : Preparación de una solución de cromato de di-terc-butilo sin eliminación de agua en modo continuo

- 10 El anhídrido crómico  $\text{CrO}_3$  se disuelve en agua para obtener una solución de ácido crómico a una concentración de un 70 % en peso.

Esta solución acuosa de ácido crómico se alimenta con agitación a 20 °C (durante 1 hora), con un caudal de 85 kg/h, en un reactor en modo discontinuo que comprende 78 kg de terc-butanol y 583 kg de ciclohexano.

- 15 Después de finalizar la circulación, la mezcla se mantiene todavía 1 hora con agitación, a continuación se deja de cantar para la separación de la fase acuosa.

La cantidad de Cromo presente en la fase acuosa se dosifica. La fase acuosa contiene un 17 % (en peso) del Cromo alimentado.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de preparación de un catalizador de desperoxidación de un hidroperóxido de alquilo que comprende cromo en el estado de oxidación 6+ como elemento catalítico principal, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- Disolver anhídrido crómico en agua,
  - Añadir a la solución acuosa de anhídrido crómico, un alcohol terciario que comprende al menos 4 átomos de carbono y un disolvente de hidrocarburo,
  - 10 • Hacer reaccionar el alcohol y el anhídrido crómico mediante puesta a presión reducida del medio para obtener una destilación del agua, a una temperatura comprendida entre 20 y 40 °C,
  - Recuperar el catalizador en forma de éster del ácido crómico en solución en el disolvente de hidrocarburo.
- 15 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el agua se elimina en forma de azeótropo formado con el disolvente de hidrocarburo y/o el alcohol.
- 20 3. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado por que la reacción del alcohol con el anhídrido crómico en solución acuosa y la eliminación del agua se realizan de forma conjunta, en modo continuo en un mismo aparato.
- 25 4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que el aparato es una columna de reacción de destilación, la solución acuosa de anhídrido crómico siendo alimentada en la parte superior de dicha columna, el alcohol y el hidrocarburo siendo alimentados en la parte superior de la columna, la solución de éster del ácido crómico siendo extraída como fracción de fondo de la columna.
- 30 5. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el disolvente de hidrocarburo se elige entre el grupo que comprende hidrocarburos saturados.
- 35 6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que el hidrocarburo se elige entre el grupo que comprende ciclohexano, ciclooctano, ciclododecano y decalina.
- 40 7. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el alcohol es el terc-butanol.
- 45 8. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la presión a la que se realiza la etapa de esterificación está comprendida entre 10 kPa y 30 kPa absolutos.
9. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución orgánica de éster crómico contiene entre un 2,5 % y un 8 % en masa de cromo expresada en masa del elemento cromo.
10. Método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la solución orgánica de éster crómico se estabiliza mediante adición de un estabilizante elegido entre los ésteres del ácido fosfórico, de preferencia el estabilizante es el ácido octilfosfórico o el ácido isobutilfosfórico.
11. Método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que el estabilizante se añade en una cantidad de modo que la proporción molar de P/Cr sea inferior a 0,05.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que el estabilizante se alimenta en la parte superior de la columna de reacción de destilación.