



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 315 520**

(51) Int. Cl.:

C07C 51/23 (2006.01)

C07C 55/14 (2006.01)

C07C 53/00 (2006.01)

C07C 55/21 (2006.01)

C07C 57/30 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03745809 .8**

(96) Fecha de presentación : **28.03.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1492754**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos.**

(30) Prioridad: **08.04.2002 FR 02 04332**

(73) Titular/es: **RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES
avenue Ramboz
69190 Saint-Fons, FR**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

(72) Inventor/es: **Bonnet, Didier;
Fache, Eric;
Simonato, Jean-Pierre y
Veracini, Serge**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 ácidos carboxílicos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos por oxidación de un compuesto hidroperóxido de alquilo.

10 Se refiere más particularmente a la oxidación de un hidroperóxido de ciclohexilo en ácido adípico mediante un agente oxidante que contiene oxígeno molecular.

15 La fabricación de ácido adípico por oxidación del ciclohexano es un procedimiento que se ha estudiado desde hace varios años. En efecto, el ácido adípico es un compuesto químico importante utilizado como materia prima en numerosas fabricaciones tales como la producción de polímeros como las poliamidas, poliésteres o poliuretanos.

20 Se han propuesto varios procedimientos de fabricación de ácido adípico a partir de hidrocarburos tales como benceno, fenol, ciclohexeno y ciclohexano.

25 La oxidación del ciclohexano bien directamente o bien en dos etapas son las vías más estudiadas para producir ácido adípico.

30 Así, como ilustración de los procedimientos de oxidación directa de los hidrocarburos en ácidos dicarboxílicos, la patente estadounidense 2.223.493 publicada en diciembre de 1940, describe la oxidación de hidrocarburos cíclicos en los diácidos correspondientes, en fase líquida que comprende generalmente ácido acético, a una temperatura de al menos 60°C, por medio de un gas que contiene oxígeno y en presencia de un catalizador tal como un compuesto de cobalto.

35 Otras numerosas patentes y artículos describen esta reacción de oxidación directa del ciclohexano en ácido adípico. No obstante, para obtener rendimientos aceptables de producción de ácido adípico, estos documentos describen la utilización del ácido acético como disolvente, en presencia bien de un catalizador homogéneo o bien de un catalizador heterogéneo. Se puede citar, a modo de ilustración, el artículo aparecido en la revista "Chemtech", 555-559 (septiembre de 1974) cuyo autor es K. Tanaka que resume y comenta el procedimiento de oxidación directa del ciclohexano. También se pueden citar las patentes estadounidenses 3.231.608; 4.032.569; 4.158.739; 4.263.453 y 5.321.157, la patente europea 870751 que describen diferentes sistemas catalíticos homogéneos.

40 45 También se han propuesto procedimientos de oxidación directa del ciclohexano en presencia de catalizador heterogéneo como los aluminofosfatos sustituidos con cobalto, como en la patente europea 519569.

También se han propuesto algunos procedimientos de oxidación en una sola etapa del ciclohexano en ácido adípico sin utilización de ácido acético. Algunos proponen realizar esta reacción en ausencia de disolventes, otros con disolventes tales como ésteres orgánicos como los acetatos (US 4.098.817), la acetona (US 2.589.648) o también alcoholes como el butanol, el metanol, el ciclohexanol o el acetonitrilo (Ep784045). Finalmente, se ha propuesto en la solicitud de patente WO 0166502, un procedimiento de oxidación directa de hidrocarburos en ácidos dicarboxílicos en presencia de un ácido carboxílico de carácter lipófilo como disolvente. Este disolvente permite remediar los inconvenientes que presenta el ácido adípico.

50 Estos procedimientos conducen generalmente a selectividades en ácido adípico muy pequeñas. Por otra parte, los disolventes utilizados a menudo presentan un baja estabilidad en las condiciones de oxidación del hidrocarburo como el ciclohexano. Esta baja estabilidad provoca un consumo importante de disolvente lo que hace difícil la explotación industrial de dichos procedimientos.

55 Los procedimientos de fabricación de oxidación de hidrocarburos a ácidos dicarboxílicos en dos etapas sucesivas de oxidación se emplean industrialmente a gran escala. Estos procedimientos consisten, en una primera etapa, en realizar la oxidación de los hidrocarburos a alcoholes y cetonas con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno. En una segunda etapa, los alcoholes y/o cetonas se oxidan a ácidos mediante una oxidación nítrica. Se han explotado diferentes modos de realización de estas dos etapas. Así, la primera etapa puede comprender dos subetapas, en una primera subetapa el hidrocarburo se oxida a hidroperóxido. Despues de separar el hidroperóxido del hidrocarburo que no ha reaccionado, el hidroperóxido se descompone en un reactor diferente en alcohol y/o cetona. En otro modo de realización también explotado, la producción de hidroperóxido y su descomposición en alcohol y/o cetona se realizan simultáneamente en un único reactor.

60 Actualmente, la oxidación de los alcoholes y/o cetonas se realiza mediante ácido nítrico. Dicha reacción produce como efluente principal óxidos nitrosos y nítricos lo que impone la presencia de un procedimiento de tratamiento de éstos para reducir el efecto sobre el medioambiente. Este tratamiento de los efluentes penaliza económicamente los procedimientos de oxidación en dos etapas.

65 La patente US 3361806 describe un procedimiento de oxidación de una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados.

ES 2 315 520 T3

Uno de los objetivos de la presente invención es el de proponer un procedimiento de oxidación de hidrocarburos para producir ácidos o poliácidos, que no requiera la utilización como agente de oxidación de ácido nítrico o uno de sus derivados y por lo tanto que no produzca vertido de óxidos de nitrógeno.

- 5 Con este fin, la invención propone un procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos caracterizado porque consiste en hacer reaccionar un hidroperóxido de hidrocarburos con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno en presencia de un catalizador de oxidación que comprende un metal que pertenece a los grupos de los metales de transición.
- 10 El catalizador puede comprender ventajosamente un elemento metálico elegido entre el grupo que comprende Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Ti, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, los lantánidos como Ce y las combinaciones de éstos.

15 Estos elementos catalíticos se utilizan bien en forma de compuestos ventajosamente al menos parcialmente solubles en el medio líquido de oxidación en las condiciones de realización de la reacción de oxidación, o bien soportados, absorbidos o unidos a un soporte inerte tal como, por ejemplo, la sílice y la alúmina.

20 En el caso de una catálisis heterogénea, los elementos metálicos catalíticamente activos están soportados o incorporados en una matriz mineral micro o mesoporosa o en una matriz polimérica o bien en forma de complejos organometálicos injertados sobre un soporte orgánico o mineral. Por incorporado, se entiende que el metal es un elemento del soporte o que se trabaja con complejos estéricamente atrapados en estructuras porosas en las condiciones de oxidación.

25 En un modo de realización preferido de la invención, el catalizador homogéneo o heterogéneo está constituido por sales o complejos de metales de los grupos IVb (grupo del Ti), Vb (grupo del V), VIb (grupo del Cr), VIIb (grupo del Mn), VIII (grupo del Fe o Co o Ni), Ib (grupo del Cu), y cerio, solos o en mezcla. Los elementos preferidos son, en particular, Co y/o Mn y/o Cr y/o Zr, Hf, Ce y/o Zr, Hf. La concentración de metal en el medio líquido de oxidación varía entre 0,00001 y 5% (% en peso), preferentemente entre 0,0001% y 2%.

30 Según la invención, los hidroperóxidos que se utilizan en el procedimiento de la invención son de forma general hidroperóxidos primarios o secundarios que derivan de los alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos alquil-aromáticos cuyo ciclo aromático comprende eventualmente uno o varios sustituyentes tales como principalmente el grupo alquilo o átomo de halógeno más particularmente el átomo de cloro, alquenos y cicloalquenos que tengan de 3 a 20 átomos de carbono.

35 A modo de ejemplo de dichos hidroperóxidos, se pueden citar el hidroperóxido de ciclohexilo, el hidroperóxido de ciclododecilo, el hidroperóxido de tetralina, el hidroperóxido de etilbenceno y el hidroperóxido de pinano.

40 Entre estos hidroperóxidos, uno de los más interesantes es verdaderamente el hidroperóxido de ciclohexilo cuya oxidación lleva al ácido adípico como ácido dicarboxílico dominante, uno de los compuestos de base para la fabricación de poliamidas, más particularmente del polihexametilenadipato.

45 Estos hidroperóxidos se pueden obtener por diferentes procedimientos y ser utilizados en el procedimiento de la invención en forma purificada o mezclados con otros compuestos que provienen principalmente de sus procedimientos de fabricación.

50 El procedimiento de la invención se puede realizar preferentemente en presencia de un disolvente constituido ventajosamente por el hidrocarburo utilizado para la fabricación del hidroperóxido. No obstante, se puede recurrir a diferentes disolventes tales como los alcanos entre los que se citará más particularmente el hexano, el heptano y el isoctano; los cicloalcanos entre los que se mencionará a modo ilustrativo el ciclohexano y el ciclooctano, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el tolueno y el xileno, los hidrocarburos halogenados, los alcoholes, las cetonas, los éteres, los nitrilos, los ácidos carboxílicos como el ácido acético y las mezclas de estos disolventes.

55 No obstante hay que destacar que como el hidroperóxido se produce generalmente en forma de una disolución en un hidrocarburo, por ejemplo el ciclohexano, por oxidación de éste, la reacción de oxidación se realiza ventajosamente en una disolución que proviene de la oxidación del hidrocarburo (ciclohexano). Esta disolución se puede utilizar en este estado o después de eliminar algunos constituyentes de forma conocida. También es posible utilizar una disolución de hidroperoxido en el disolvente, por ejemplo, el ciclohexano ligeramente puro.

60 Así, el procedimiento de la invención se podrá realizar en una disolución que procede de la oxidación de un hidrocarburo en el hidroperóxido tal cual o después de eliminar algunos subproductos, por ejemplo, mediante lavado de la disolución con agua para eliminar principalmente los ácidos hidrosolubles o en el hidroperóxido purificado mediante los procedimientos clásicos de purificación tales como destilación, extracción o cualquier otro método clásico.

La reacción de oxidación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 250°C, preferentemente entre 70°C y 200°C. Se puede realizar a presión atmosférica. No obstante, también se puede realizar a presión para

ES 2 315 520 T3

mantener los componentes del medio de reacción en forma líquida. La presión puede estar comprendida entre 10 KPa (0,1 bar) y 20000 KPa (200 bares), preferentemente entre 100 KPa (1 bar) y 10000 KPa (100 bares).

El oxígeno utilizado puede estar en forma pura o mezclado con un gas inerte tal como el nitrógeno o el helio.
5 También se puede utilizar aire más o menos enriquecido en oxígeno.

El procedimiento de oxidación se puede realizar de forma continua o siguiendo un procedimiento discontinuo. Ventajosamente, el medio de reacción líquido que sale del reactor se trata siguiendo procedimientos conocidos que permiten por una parte separar y recuperar los ácidos producidos y por otra parte reciclar los compuestos orgánicos
10 no oxidados o parcialmente oxidados como el ciclohexano, el ciclohexanol y/o la ciclohexanona, el catalizador y opcionalmente el disolvente.

La cantidad de catalizador, expresada en porcentaje ponderal de metal en relación a la mezcla de reacción, se sitúa generalmente entre 0,00001% y 5% y preferentemente entre 0,0001% y 2%, sin que estos valores sean críticos. Se
15 trata, sin embargo, de tener una actividad suficiente sin utilizar cantidades demasiado grandes de catalizador que luego hay que separar a continuación de la mezcla de reacción final y reciclar.

Puede ser ventajoso utilizar también un compuesto iniciador de la reacción de oxidación, tal como por ejemplo una
20 cetona, un aldehído o un hidroperóxido. La ciclohexanona que es un intermedio de reacción en el caso de la oxidación del ciclohexano, está indicada de forma muy particular. Generalmente el iniciador representa de 0,01% a 20% en peso del peso de la mezcla de reacción utilizada sin que estas proporciones tengan un valor crítico. El iniciador es útil sobre todo al comienzo de la oxidación y cuando se realiza la oxidación a una temperatura inferior a 120°C. Puede ser introducido desde el principio de la reacción.

25 También es posible, sin por ello salirse del marco de la invención, añadir al medio de reacción otro compuesto que puede tener principalmente como efecto la mejora de la productividad y/o selectividad de la reacción de oxidación a ácido adípico, como por ejemplo la mejora de la solubilización del oxígeno.

Como ejemplo de dichos compuestos, se pueden citar, en particular, los nitrilos, los ácidos carboxílicos, más
30 particularmente los ácidos lipófilos, los compuestos halogenados, más ventajosamente los compuestos fluorados así como los precursores de estos compuestos. Como compuestos más particularmente convenientes, se pueden citar los nitrilos, como el acetonitrilo, el benzonitrilo, los derivados halogenados como el diclorometano, los compuestos fluorados como:

- 35 - Hidrocarburos alifáticos fluorados o perfluorados cíclicos o acíclicos, hidrocarburos fluorados aromáticos tales como el perfluorotolueno, perfluorometilciclohexano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorooctano, perfluorononano, perfluorodecalina, perfluorometilecalina, α,α,α -trifluorotolueno o 1,3-bis(metiltrifluoro)benceno.
- 40 - Ésteres perfluorados o fluorados tales como perfluoro-octanoatos de alquilo o perfluoronanoatos de alquilo.
- Cetonas fluoradas o perfluoradas tales como la acetona perfluorada.
- 45 - Alcoholes fluorados o perfluorados tales como el hexanol, octanol, nonanol, decanol perfluorados, t-butanol perfluorado, isopropanol perfluorado o 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol.
- Nitrilos fluorados o perfluorados tales como el acetonitrilo perfluorado.
- 50 - Ácidos fluorados o perfluorados tales como ácidos trifluorometilbenzoico, ácido pentafluorobenzoico, ácido hexanoico, heptanoico, octanoico, nonanoico perfluorados o ácido adípico perfluorado.
- Halogenuros fluorados o perfluorados tales como el yodo-octano perfluorado o el bromo-octano perfluorado.
- 55 - Aminas fluoradas o perfluoradas tales como tripropilamina perfluorada, tributilamina perfluorada o tripentilamina perfluorada.
- 60 - Ácidos carboxílicos como los ácidos valérico, glutárico, succínico, los derivados del ácido aminocaproico, los ácidos de carácter lipófilo como el terc-butilo del ácido benzoico.

Como ácidos carboxílicos lipófilos convenientes para la invención se pueden citar los ácidos hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-ethylhexanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico, esteárico (octadecanoico) y sus derivados permetilados (sustitución total de los hidrógenos de los grupos metilenos por el grupo metilo), el ácido 2-octadecilsuccínico, 2,5-diterc-butilbenzoico, 4-terc-butilbenzoico, 4-octilbenzoico, el hidrogeno-ortoftalato de terc-butilo, los ácidos nafténicos o antracénicos sustituidos con grupos alquilo, preferentemente de tipo terc-butilo, los derivados sustituidos de los ácidos ftálicos, los diácidos grasos como el dímero de ácido graso. También se pueden

ES 2 315 520 T3

citar ácidos que pertenecen a las familias anteriores y portadores de los diferentes sustituyentes electrodonadores (grupos con heteroátomo del tipo O o N) o electroaceptores (halógenos, sulfonimidas, grupos nitro, sulfonanato o análogos).

5 También se puede realizar en presencia de agua introducida desde la etapa inicial del procedimiento o controlando la cantidad de agua en el medio de reacción bien por adición o bien por eliminación.

Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla de reacción resultante de la oxidación se somete a diferentes operaciones de separación de algunos de sus constituyentes para, por ejemplo, permitir su reciclado a nivel de la 10 oxidación y la recuperación de los ácidos producidos.

Según una primera variante del procedimiento, se puede someter en primer lugar la mezcla de reacción bruta a un enfriamiento a una temperatura de 16°C a 30°C por ejemplo, lo que ocasiona la cristalización de al menos una parte del ácido formado. Se obtiene así un medio que comprende una fase sólida constituida esencialmente por ácidos, al menos una fase líquida orgánica que contiene esencialmente el compuesto que se va a oxidar que no haya reaccionado, opcionalmente el disolvente y los intermedios de oxidación u otros productos resultado de la oxidación, y una fase líquida acuosa que contiene esencialmente subproductos ácidos de la oxidación y el agua formada. El catalizador se puede encontrar en una de las fases orgánicas si es soluble en dicha fase, o en la fase acuosa inferior.

20 Después de filtrar o centrifugar el sólido, se procede si hay lugar para ello a la separación por decantación de las fases líquidas orgánica y acuosa que constituyen el filtrado o el centrifugado: la o las fases orgánicas se pueden reciclar en una nueva reacción de oxidación.

25 Puede resultar ventajoso proceder, previamente a la operación de cristalización del ácido, a una concentración de la mezcla de reacción.

Según una segunda variante del procedimiento, se puede trasegar en caliente la mezcla de reacción bruta final, por ejemplo a una temperatura que puede alcanzar los 75°C. La mezcla de reacción se decanta entonces en al menos dos 30 fases líquidas: una o varias fases orgánicas que contienen esencialmente el hidrocarburo que no ha reaccionado, el disolvente, los intermedios de oxidación y una fase líquida acuosa que contiene esencialmente los ácidos formados y el agua formada. Según la solubilidad y la naturaleza del catalizador, éste puede estar presente en la o las fases orgánicas, recuperado por separación sólido/líquido antes de precipitación o cristalización del ácido formado en el caso de una catálisis heterogénea o si es soluble en la fase acuosa, extraída por extracción líquido/líquido, sobre resina 35 o electrodialisis.

Como en la primera variante, se procede a la separación de las fases líquidas: la o las fases orgánicas se pueden reciclar en una nueva reacción de oxidación.

40 En estos ejemplos de modo de realización de la invención, se puede añadir agua al medio de reacción para obtener una mejor disolución de los subproductos ácidos de la oxidación y una mejor recuperación del ácido formado.

La recuperación del ácido se realiza generalmente por precipitación durante el enfriamiento del medio de reacción. 45 El ácido así recuperado se puede purificar según técnicas habituales y descritas en numerosas patentes. Se pueden citar, como ejemplo, las patentes francesas nº 2749299 y 2749300.

Si la fase líquida no orgánica o acuosa contiene el catalizador, éste se extrae bien antes de la cristalización del ácido formado por precipitación o por extracción según procedimientos conocidos como la extracción líquido-líquido, la electrodialisis, el tratamiento sobre resinas intercambiadoras de iones por ejemplo, o bien después de cristalización 50 del ácido formado mediante técnicas de extracción descritas anteriormente o análogas.

La invención también tiene como objetivo un procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos que consisten en una primera etapa en oxidar un hidrocarburo a hidroperóxido con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno. El medio obtenido, después de concentración eventualmente por evaporación de una parte del hidrocarburo que no 55 haya reaccionado, se somete a una segunda etapa de oxidación del hidroperóxido a ácidos carboxílicos según el procedimiento de la invención descrito anteriormente.

Según modos de realización preferidos de la invención, el medio de reacción resultante de la primera etapa de oxidación se somete a diferentes tratamientos de separación y eliminación de los subproductos para purificar el hidroperóxido. Estos tratamientos pueden comprender un lavado del medio de oxidación con agua o una disolución ligeramente básica.

Otras ventajas y detalles de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos dados a continuación únicamente a título indicativo y de ilustración.

ES 2 315 520 T3

Ejemplo 1

En un autoclave de 30 mL de Hastelloy C22, se cargan 2,9 mg de acetilacetonato de Mn(III) y 4,51 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo purificada procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % másico:

Hidroperóxido de ciclohexilo	10,59%
Ciclohexanona	2,06%

El autoclave se presuriza inmediatamente a 100 bares de aire a temperatura ambiente y se mete en un horno. La mezcla se calienta a 130°C, con agitación por vibración.

Después de 180 minutos de reacción el autoclave se enfriá y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

Se han obtenido los resultados siguientes:

$$\text{TT (hidroperóxido de ciclohexilo)} = 95\%$$

$$\text{TT (ciclohexano)} = 2,4\%$$

Ácido adípico: 42 mg

Por TT, se entiende la tasa de transformación del producto calculada a partir de la relación entre la diferencia entre el número de moléculas iniciales y el número de moléculas finales con relación al número de moléculas iniciales.

Ejemplo 2

En un autoclave de 30 mL de Hastelloy C22, se cargan 9,4 mg de acetilacetonato de Mn(III) y 4,51 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % másico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	10,76%
- ciclohexanol/ciclohexanona	2,58%
- ciclohexano	85,61%
- ácidos carboxílicos	0,13%

El autoclave se presuriza inmediatamente a 100 bares de aire a temperatura ambiente y se mete en un horno. La mezcla se calienta a 130°C, con agitación por vibración.

Después de 180 minutos de reacción el autoclave se enfriá y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

Se han obtenido los resultados siguientes:

$$\text{TT (hidroperóxido de ciclohexilo)} = 99,8\%$$

$$\text{TT (ciclohexano)} = 0,02\%$$

Ácido adípico: 489 mg

Ejemplo 3

En un autoclave de 30 mL de Hastelloy C22, se cargan 7,6 mg de ScCl_3 , 6 H_2O y 4,56 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % másico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	10,93%
- ciclohexanol/ciclohexanona	2,29%

ES 2 315 520 T3

- ciclohexano	85,67%
- ácidos carboxílicos	0,19%

5 El autoclave se presuriza inmediatamente a 100 bares de aire a temperatura ambiente y se mete en un horno. La mezcla se calienta a 130°C, con agitación por vibración.

Después de 180 minutos de reacción el autoclave se enfria y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

10 Se han obtenido los resultados siguientes:

TT (hidroperóxido de ciclohexilo) = 86,8%

15 TT (ciclohexano) = 0%

Ácido adípico: 105 mg

Ejemplo 4

En un autoclave de 30 mL de Hastelloy C22, se cargan 0,4 mg de cloruro de cobalto(II) tetrahidrato y 4,50 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % mísico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	10,93%
- ciclohexanol/ciclohexanona	2,29%
- ciclohexano	85,67%
- ácidos carboxílicos	0,19%

El autoclave se presuriza inmediatamente a 100 bares de aire a temperatura ambiente y se mete en un horno. La mezcla se calienta a 130°C, con agitación por vibración.

Después de 180 minutos de reacción el autoclave se enfria y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

40 Se han obtenido los resultados siguientes:

TT (hidroperóxido de ciclohexilo) = 93,3%

TT (ciclohexano) = 1,3%

45 Ácido adípico: 98 mg

Ejemplo 5

50 En un autoclave de 30 mL de Hastelloy C22, se cargan 3 mg de acetilacetonato de Mn(III), 142 de ácido valérico y 4,57 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano lavado con agua, con la siguiente composición expresada en % mísico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	9,85%
- ciclohexanol/ciclohexanona	5,35%
- ciclohexano	84,80%

60 El autoclave se presuriza inmediatamente a 100 bares de aire a temperatura ambiente y se mete en un horno. La mezcla se calienta a 130°C, con agitación por vibración.

Después de 180 minutos de reacción el autoclave se enfria y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

ES 2 315 520 T3

Se han obtenido los resultados siguientes:

TT (hidroperóxido de ciclohexilo) = 93,5%

5 TT (ciclohexano) = 0,6%

Ácido adípico: 527 mg

10 Ejemplo 6

En un autoclave de 30 mL de Hastelloy C22, se cargan 3 mg de acetilacetonato de Mn(III); 455 mg de ácido para-terc-butilbenzoico y 4,5 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % másico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	10,76%
- ciclohexanol/ciclohexanona	2,58%
- ciclohexano	85,61%
- ácidos carboxílicos	0,13%

15 El autoclave se presuriza inmediatamente a 100 bares de aire a temperatura ambiente y se mete en un horno. La mezcla se calienta a 130°C, con agitación por vibración.

20 Despues de 180 minutos de reacción el autoclave se enfria y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

25 Ejemplo 6

30 Se han obtenido los resultados siguientes:

TT (hidroperóxido de ciclohexilo) = 95,4%

TT (ciclohexano) = 3,2%

35 Ácido adípico: 540 mg

Ejemplo 7

40 En un autoclave de 180 mL de Titanio, se cargan 32 mg de acetilacetonato de Mn(III) y 41,4 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % másico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	10,76%
- ciclohexanol/ciclohexanona	2,58%
- ciclohexano	85,61%
- ácidos carboxílicos	0,13%

45 El autoclave se presuriza inmediatamente a 75 bares de aire a temperatura ambiente. El reactor se calienta a continuación a 130°C y luego se conecta a una reserva de oxígeno asegurando durante el tiempo de reacción una presión parcial de oxígeno de 20 bares para una presión total del autoclave de 100 bares. El conjunto se somete 50 durante todo el tiempo de reacción a una agitación de 1000 revoluciones por minuto.

55 Despues de 80 minutos de reacción el autoclave se enfria y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

60 Ejemplo 7

Se han obtenido los resultados siguientes:

TT (hidroperóxido de ciclohexilo) = 99,9%

65 TT (ciclohexano) = 6,2%

Ácido adípico: 7,34 g

ES 2 315 520 T3

Después de enfriar la disolución y filtrar se obtiene un sólido blanco que contiene mayoritariamente ácido adípico. La productividad asociada a este ensayo es del orden de 100 gramos de ácido adípico producido por litro de medio de reacción y por hora.

5

Ejemplo 8

En un autoclave de 180 mL de Titanio, se cargan 73 mg de acetilacetonato de Mn(III) y 42,6 g de una disolución de hidroperóxido de ciclohexilo procedente de la oxidación del ciclohexano, con la siguiente composición expresada en % másico para los principales componentes:

- Hidroperóxido de ciclohexilo (HPOCH)	10,76%
- ciclohexanol/ciclohexanona	2,58%
- ciclohexano	85,61%
- ácidos carboxílicos	0,13%

10 El autoclave se presuriza inmediatamente a 75 bares de aire a temperatura ambiente. El reactor se calienta a continuación a 130°C y luego se conecta a una reserva de oxígeno asegurando durante el tiempo de reacción una presión parcial de oxígeno de 20 bares para una presión total del autoclave de 100 bares. El conjunto se somete durante todo el tiempo de reacción a una agitación de 1000 revoluciones por minuto.

15 20 Despues de 55 minutos de reacción el autoclave se enfria y luego se desgasifica. La masa de reacción recogida se analiza por cromatografía en fase gaseosa (CPG).

25 Se han obtenido los resultados siguientes:

30 TT (hidroperóxido de ciclohexilo) = 100%

TT (ciclohexano) = 6,3%

Ácido adípico: 7,32 g

35 40 Despues de enfriar la disolución y filtrar se obtiene un sólido blanco que contiene mayoritariamente ácido adípico. La productividad asociada a este ensayo es del orden de 130 gramos de ácido adípico producido por litro de medio de reacción y por hora.

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos, **caracterizado** porque consiste en hacer reaccionar un hidroperóxido orgánico obtenido por oxidación de alkanos, cicloalcanos o hidrocarburos alquil-aromáticos con un agente de oxidación que comprende oxígeno molecular y en presencia de un catalizador de oxidación, después de eliminar subproductos diferentes del compuesto hidroperóxido de la oxidación de los alkanos, cicloalcanos o hidrocarburos alquil-aromáticos.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el hidroperóxido orgánico se elige entre el grupo que comprende los hidroperóxidos primarios o secundarios que derivan de los alkanos, cicloalcanos, hidrocarburos alquil-aromáticos cuyo ciclo aromático comprende eventualmente uno o varios sustituyentes tales como principalmente el grupo alquilo o un átomo de halógeno más particularmente el átomo de cloro, alquenos y cicloalquenos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque el hidroperóxido orgánico se elige entre el grupo que comprende el hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de ciclododecilo, hidroperóxido de tetralina, hidroperóxido de etilbenceno e hidroperóxido de pinano.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el medio de reacción resultante de la oxidación de un hidrocarburo se somete a un lavado con agua antes de hacerlo reaccionar con un agente de oxidación.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador es soluble en el medio líquido en las condiciones de realización de la reacción de oxidación.
6. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el catalizador es insoluble en el medio líquido en las condiciones de realización de la reacción de oxidación.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el catalizador es un catalizador soportado que comprende un soporte mineral o polimérico.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción de oxidación se realiza en presencia de un disolvente.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el disolvente se elige entre el grupo que comprende alkanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, alcoholes, cetonas, éteres y las mezclas de estos disolventes.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el disolvente se elige entre el grupo que comprende hexano, heptano, iso-octano, ciclohexano, ciclo-octano, benceno, tolueno y xileno.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el disolvente es el hidrocarburo correspondiente al hidroperóxido que se va a oxidar.
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el medio líquido, después de oxidación, se decanta, en al menos una fase orgánica formada por el hidroperóxido no oxidado, el disolvente, y una fase acuosa o sólida, reciclando dichas fases orgánicas en una nueva oxidación, y extrayéndose el ácido producido de la fase acuosa.
- 50 13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque el ácido se extrae de la fase acuosa por cristalización.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador se recicla con la o las fases orgánicas.
- 55 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador se separa del medio líquido por decantación o separación sólido/líquido.
- 60 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado** porque el catalizador soluble en la fase acuosa se extrae por extracción líquido/líquido, separación sobre resinas o por electrodialisis.
17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador comprende manganeso como elemento catalíticamente activo.
- 65 18. Procedimiento de fabricación de ácidos carboxílicos según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el hidroperóxido orgánico se obtiene por oxidación de alkanos, cicloalcanos o hidrocarburos alquil-aromáticos mediante oxígeno o un gas que contiene oxígeno, concentrándose el medio de reacción en hidroperóxido por extracción de al menos una parte de los alkanos, cicloalcanos o hidrocarburos alquil-aromáticos no oxidados, previamente a la oxidación a ácidos carboxílicos.