

289218

289218



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 580-Spain

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para hidrolizar los productos de reacción formados por la oxidación de un hidrocarburo".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL INC, entidad norteamericana, residente en 2 Park Avenue, New York 16, New York, EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere al tratamiento de mezclas de productos que se obtienen como resultado de la oxidación de un hidrocarburo en presencia de un compuesto de boro, tal como ácido bórico o uno de sus anhídridos. Más específicamente, este

5.



invento se relaciona con un procedimiento perfeccionado que implica la hidrólisis de una mezcla de reacción obtenida por la oxidación, con oxígeno molecular, de un hidrocarburo en presencia de un compuesto de boro, tal como ácido bórico o un anhídrido del mismo.

En la oxidación de hidrocarburos tales como ciclohexano, la selectividad de la oxidación para el alcohol o mezcla de alcoholes correspondientes, se ha comprobado que se mejora en alto grado realizando dicha oxidación en presencia de un compuesto de boro susceptible de reaccionar con productos de oxidación, para formar ésteres de borato o de perborato. La mezcla resultante de la oxidación se trata luego por ejemplo por hidrólisis, a fin de separar y recuperar productos hidrocarbonados de oxidación, de estimable valor. Con objeto de llevar a cabo dichos procedimientos económicamente, es necesario que este tratamiento de la mezcla de productos de la reacción de oxidación, se realice conveniente y fácilmente con la recuperación eficiente tanto de productos de oxidación del hidrocarburo, como de ácido bórico.

Un método para llevar a cabo la hidrólisis y la separación de los productos de reacción, ha consistido en separar primeramente el hidrocarburo no reaccionado, de la mezcla de reacción de oxidación, por destilación, y luego hidrolizar la mezcla restante de productos de reacción. A continuación, la mezcla de hidrólisis se separa en productos hidrocarbonados de oxidación, y ácido bórico. Sin embargo,



- durante la separación inicial del hidrocarburo por -
destilación, se presenta la descomposición de produc-
tos de reacción, con pérdidas del rendimiento inde-
seables. Además, la mezcla de reacción que se obtiene
5. después de la separación de hidrocarburo, no sólomen-
te es extremadamente difícil de manejar y de tratar
a continuación, sino que, por otra parte, se obstacy-
liza la separación del ácido bórico de los productos
finales, que sólomente puede llevarse a cabo con gas-
10. tos excesivos y costes de operación elevados.

Constituye un objeto de este invento, el pro-
porcionar un método perfeccionado para la hidrólisis
de productos formados por la oxidación de hidrocarburo
ros en presencia de un compuesto de boro.

15. Otros objetos resultarán evidentes de la des-
cripción siguiente de este invento:

- De acuerdo con este invento, la mezcla que -
se hidroliza no sólomente contiene los productos de-
la reacción de oxidación en presencia del compuesto
20. de boro y cualquier compuesto bórico sin reaccionar,
sino que además encierra también, en peso, alrededor
del 20 %, como mínimo, de hidrocarburo.

- En una aplicación especialmente preferida de
este invento, un hidrocarburo tal como ciclohexano,
25. se oxida con oxígeno molecular, en presencia de un -
compuesto de boro tal como ácido bórico o un anhídri-
do del mismo. La oxidación se continúa hasta que ha-
ya reaccionado alrededor del 50 % de hidrocarburo. -
La mezcla de reacción resultante se hidroliza a con-
30. tinuación con un medio hidrolizante adecuado, con -



preferencia una solución acuosa y prácticamente saturada de ácido bórico. El ácido bórico sólido, se separa por ejemplo por filtración, de la mezcla de hidrólisis, y la mezcla líquida resultante se separa en fase acuosa y en fase orgánica; esta se trata luego por la recuperación de los productos hidrocarburos de oxidación deseados. La fase acuosa se recicla ventajosamente por la hidrólisis.

- 5.
10. Son posibles otras aplicaciones de este invento. Por ejemplo, la oxidación del hidrocarburo puede realizarse hasta la terminación práctica y añadir hidrocarburo suficiente a la mezcla de reacción, para que forme por lo menos alrededor del 20 % de la mezcla resultante, antes de la hidrólisis.
- 15.

Quando se realizan conversiones muy bajas en la oxidación del hidrocarburo, parte del carburo sin reaccionar, puede retirarse antes de la hidrólisis.

20. Son posibles, además, otros tipos de aplicación de este invento.

- Por la aplicación práctica del procedimiento a que este invento se refiere, se consiguen mejoras muy notables con respecto a los procedimientos anteriores. Mientras que la mezcla de la reacción de oxidación, después de la separación del hidrocarburo sin reaccionar, como se practica en los procedimientos primitivo, tiende a ser viscosa y semisólida, difícil en extremo de manejar, al aplicar el invento objeto de este invento, los productos de
- 25.
- 30.



- oxidación son solubles en el hidrocarburo formando así una mezcla que se maneja fácilmente. Mas aún, las pérdidas de rendimiento que acompañan una destilación de hidrocarburo sin reaccionar de los productos de la reacción de oxidación, antes de la hidrólisis, quedan eliminadas. Estas pérdidas se deben a la inestabilidad térmica de los productos de oxidación, en un estado concentrado. Además, la mezcla después de la hidrólisis se maneja con mucha mas facilidad y se separa de igual modo como resultado de la presencia en ella de la cantidad de hidrocarburo mencionada. El ácido bórico sólido, se obtiene y separa fácilmente de acuerdo con este procedimiento. Se consigue sin dificultad una separación de la mezcla de hidrólisis en fases orgánica y acuosa. Por vía de comparación, en los procedimientos anteriores, cuando el hidrocarburo se retira antes de la hidrólisis, la separación de la mezcla de hidrólisis en fases acuosa y orgánica es mucho más difícil. Las emulsiones se forman con mucha mayor facilidad cuando se ha retirado del hidrocarburo.

- Una ventaja sobresaliente de este invento es que, a causa de la separación de la mezcla de hidrólisis en fases acuosa y orgánica, ésta, así separada, contiene solo muy pequeñas proporciones de ácido bórico, en comparación con los procedimientos anteriores, en los que el hidrocarburo se separaba antes de la hidrólisis. La presencia del hidrocarburo en mezcla con los productos de oxidación hidrolizados, cambia en alto grado el coeficiente de distribución del



- ácido bórico entre las fases acuosa y orgánica, de tal modo que en esta última existe mucho menos ácido bórico. Este aspecto del procedimiento de este invento es de importancia especial en cuanto se refiere a
5. los rendimientos máximos de producto de oxidación, dado que cualquier ácido bórico libre contenido en la fase orgánica tiende a re-esterificar el alcohol producto durante la ulterior destilación, para separar el hidrocarburo, dando así por resultado una reducción del rendimiento del alcohol producto deseado.
- 10.

- De acuerdo con este invento, es necesario que la mezcla a hidrolizar que encierra productos de la reacción de oxidación resultantes de la oxidación del hidrocarburo en presencia del compuesto de boro, contenga como mínimo alrededor del 20% en peso de hidrocarburo. Con preferencia la mezcla contiene de
15. 20 a 95 % de hidrocarburo y muy deseablemente, alrededor de 50 a 90 % en peso de dicho hidrocarburo.

- Este invento es aplicable a la hidrólisis de mezclas de reacción resultantes de la oxidación de hidrocarburos, mediante oxígeno molecular, en presencia de un compuesto de boro susceptible de reaccionar con alcoholes formados por la oxidación del hidrocarburo. Ventajosamente, este invento se emplea
20. en combinación con la hidrólisis de mezclas de reacción resultantes de la oxidación con oxígeno molecular, de cicloalcanos como por ejemplo ciclohexano, ciclooctano, metilciclohexano, dietilciclo-octano, y similares. Sin embargo, este invento es aplicable a
25. la hidrólisis de la mezcla de reacción resultante de
- 30.



- la oxidación molecular de, prácticamente, cualquier hidrocarburo en la presencia de un compuesto de boro tal como ácido bórico. Como ejemplos de estos - otros hidrocarburos, figuran los hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada, que comprenden el pentano, el hexano, el decano, y similares.
- 5.

- Las condiciones de oxidación implican en general temperaturas del orden de unos 75° a 300°C, - convenientemente, de 100 a 200°C y con preferencia, de 140 a 180°C. Durante la operación de oxidación, - existe una eliminación necesariamente eficaz del - agua que se forma por oxidación y esterificación, - o que se halla contenida en el aire introducido, o formada por deshidratación del compuesto de boro. -
- 10.
- 15.
- La presión de reacción se mantiene en general a un nivel suficientemente elevado para lograr que el hidrocarburo permanezca en la fase líquida durante la reacción. Como presiones corrientes pueden citarse las manométricas del orden de 0,7 a 35 kg/cm².

- 20.
- El compuesto de boro que se usa durante la oxidación, se emplea en cantidad adecuada para fomentar la selectividad de la reacción de oxidación. Convenientemente, el compuesto de boro se utiliza - en proporción suficiente para proporcionar el equivalente de un mol de ácido bórico calculado al estado H_3BO_3 por mol de alcohol formado durante la oxidación. Es especialmente conveniente el emplear proporciones superiores de compuesto de boro, aunque - pueden utilizarse proporciones inferiores.
- 25.

- 30.
- La oxidación se lleva a cabo muy ventajosa-

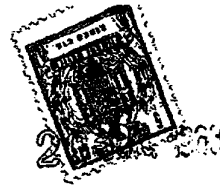


20.

mente de tal modo que reaccione alrededor de 3 a 20% del hidrocarburo. Este invento puede aplicarse en la práctica cuando se oxidan porcentajes superiores del hidrocarburo, pero en general esto es algo menos conveniente. La mezcla de reacción de la oxidación, si se desea, puede destilarse para separar una determinada cantidad del hidrocarburo sin reaccionar. Al aplicar este invento, es sin embargo necesario que la mezcla a hidrolizar contenga como mínimo el 20% de hidrocarburo. Se prefiere por tanto que en la mezcla de reacción quede por lo menos el 20% de hidrocarburo y, muy convenientemente, que permanezca en esta mezcla todo el hidrocarburo.

La mezcla de reacción se mezcla con, por lo menos agua suficiente para hidrolizar todo el ester borato en ella contenido. Es comúnmente conveniente utilizar agua en una proporción en exceso con respecto a la proporción mínima de hidrólisis. Este agua de hidrólisis puede convenientemente añadirse en forma de una solución acuosa y saturada de ácido bórico. El empleo de estas soluciones de ácido bórico, resulta especialmente ventajoso ya que las cantidades de ácido bórico sólido recuperadas por pasada, se hacen máximas utilizando dichas soluciones, y las soluciones de hidrólisis recuperadas, se reutilizan convenientemente a continuación en el procedimiento.

Son adecuadas las temperaturas de hidrólisis, en general del orden de 10 a 100°C, aunque pueden utilizarse temperaturas superiores. Pueden emplearse periodos de hidrólisis comprendidos entre pocos se-



gundos, hasta una hora más.

- Durante la hidrólisis, el ácido bórico se precipita en forma de partículas sólidas finalmente divididas. La mezcla pastosa de hidrólisis se somete convenientemente a filtración y/o centrifugación con objeto de separar este ácido bórico sólido que puede reciclarse a la etapa de oxidación. Es corrientemente interesante el someter la pasta de hidrólisis a un posado con objeto de concentrar la pasta antes de la separación del ácido bórico. Muy deseablemente, el ácido bórico separado se lava con una pequeña cantidad de agua y se recicla a la reacción de oxidación, en la que se deshidrata por lo menos parcialmente, antes de iniciarse la oxidación. El líquido filtrado comprende una mezcla de una fase orgánica que contiene el hidrocarburo sin reaccionar y los productos de oxidación del hidrocarburo que principalmente contienen el alcohol producto, y una fase acuosa que contiene una solución acuosa de ácido bórico. Este filtrado se separa en las fases acuosa y orgánica, por reposo y decantación. Muy adecuada y preferiblemente, la fase acuosa se recicla a la etapa de hidrólisis en la que se emplea como medio de hidrólisis. La fase orgánica se lava con pequeñas cantidades de agua para separar los compuestos de boro residuales hasta unas pocas partes por millón en dicha fase. A continuación se trata para separar el hidrocarburo de los productos de oxidación. El agua de lavado se combina con el ácido bórico acuoso de reciclado. El hidrocarburo separado se recicla muy conveniente
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



a la reacción de oxidación.

Con objeto de describir más claramente la -
aplicación práctica de este invento, a continuación
figura una descripción general de un tipo preferido.

5. Se mezclan 1.000 partes de ciclohexano con -
unas 200 partes de ácido bórico. Esta mezcla se ca -
lienta a unos 170°C y se hace pasar nitrógeno a su -
través hasta que el ácido bórico se ha deshidratado
10. casi por completo pasando a la forma de ácido meta -
bórico, eliminándose continuamente el agua de deshi -
dratación. A continuación, se hace pasar una mezcla
de 4 % de oxígeno y nitrógeno, a través de la mezcla
de ciclohexano-ácido bórico, hasta que al rededor del
15. 15% del ciclohexano ha experimentado una reacción de
oxidación. Si se desea, en la oxidación pueden em -
plearse catalizadores de oxidación adecuados, tales
como naftenato de cobalto.

- Toda la mezcla de reacción resultante, sin -
separar el ciclohexano, se pone en contacto con 100
20. partes de una solución acuosa y saturada de ácido -
bórico a unos 20°C. Casi inmediatamente se realiza
una hidrólisis prácticamente completa de la mezcla -
de reacción. El ácido bórico sólido precipita en for -
ma de pequeñas partículas sólidas. La mezcla de hi -
25. drólisis, convenientemente después de enfriarse, se
filtra para separar el ácido bórico sólido, de la -
misma. El ácido bórico filtrado puede lavarse con -
una cantidad muy pequeña de agua, y el ácido bórico
lavado es adecuado para utilizarse de nuevo en la -
30. reacción de oxidación del ciclohexano.

289218

- 11 -



El filtrado, que comprende una solución saturada de ácido bórico, junto con una mezcla de ciclohexano sin reaccionar y productos de la reacción de oxidación del ciclohexano, que predominantemente contienen ciclohexanol, se separan en una fase orgánica y una fase acuosa. La fase acuosa se separa por decantación y puede reciclarse directamente a la etapa de hidrólisis. El agua del lavado del ácido bórico, puede añadirse a la solución reciclada de ácido bórico.

La fase orgánica que comprende ciclohexano y productos de oxidación del mismo, se extrae adecuadamente con una pequeña cantidad de agua, con objeto de eliminar las últimas trazas de ácido bórico. Este agua de lavado puede combinarse con la solución saturada de ácido bórico para utilizarse nuevamente en la hidrólisis.

A continuación, la mezcla de ciclohexano y de productos de oxidación del mismo, si se desea, puede tratarse para recuperar uno o más de los sustitutos componentes. Para la aplicación práctica de este invento, es necesario que la mezcla a hidrolizar contenga por lo menos alrededor del 20% en peso de hidrocarburo. En la práctica más conveniente y preferida de este invento, el hidrocarburo a oxidarse se somete a una oxidación parcial, y el hidrocarburo sin reaccionar, por lo menos en la cantidad antes indicada, se permite que continúe en la mezcla durante la hidrólisis. Como variante, el hidrocarburo puede oxidarse por completo y para fines de la hidrólisis,



puede añadirse la cantidad precisa del mismo o de un hidrocarburo distinto, inmediatamente antes de la reacción de hidrólisis.

5. Aunque es muy conveniente que en la hidrólisis se emplee una solución acuosa y saturada de ácido bórico, es evidente que pueden emplearse soluciones que no contengan ácido bórico hasta la proporción de saturación.

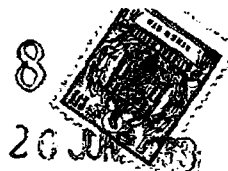
10. Por vía de comparación, cuando la mezcla de mezcla de la reacción de oxidación se trata primero para eliminar el hidrocarburo sin reaccionar, antes de la hidrólisis ulterior, se produce ácido bórico en formetal que convierte en casi imposible de manejar la mezcla resultante. El ácido bórico no se separa en modo alguno fácilmente de los demás componentes de la mezcla de hidrólisis, y requiere una sucesión prolija y complicada de etapas antes de que dicho ácido bórico pueda utilizarse de nuevo en la oxidación. Los rendimientos verdaderos de productos de oxidación interesantes, son, con esta técnica, inferiores que con el método a que este invento se refiere.

25. EJEMPLO 1 - Se mezclan 2.711 g de ciclohexano con unos 450 g de ácido bórico. Esta mezcla se carga en un recipiente de reacción vidriado, provisto de salida de vapor, condensador y separador de agua.

30. A través de la mezcla se hace pasar una mezcla gaseosa de un 4 % aproximadamente de oxígeno en nitrógeno, a razón de unos 4 litros por minuto, du--

289218

- 13 -



rante cinco horas. La temperatura de reacción se mantiene alrededor de 165 a 167°C, y la presión de reacción, manométrica se conserva alrededor de 8,4 kg/cm² manométrica.

5. Durante la reacción, se retiran continuamente los vapores del recipiente en que se realiza se condensan, se separa el agua y el ciclohexano se hace retornar a la reacción.

10. La mezcla de reacción, que comprende, en peso, alrededor del 78% de ciclohexano, y el resto un exceso de ácido bórico deshidratado, y productos de reacción, se mezcla con agitación elevada, con 600 g de una solución acuosa y prácticamente saturada de ácido bórico, a fin de hidrolizar los ésteres borato. La hidrólisis se realiza a unos 25°C y el periodo de la misma es de una hora aproximadamente.

15. La mezcla de hidrólisis resultante, comprende una pasta o lechada de partículas de ácido bórico sólido en un líquido que contiene ciclohexano, solución acuosa de ácido bórico, ciclohexanol y ciclohexanona. Esta pasta o lechada se deja posar y el líquido superior, prácticamente exento de ácido bórico se separa del dispositivo de posado. Se retira la lechada más concentrada del fondo del dispositivo y se filtra para separar el ácido bórico sólido, que se lava con una pequeña cantidad de agua, y se recicla a la etapa de oxidación.

20. El líquido madre de la filtración, se combina con la corriente superior del dispositivo de posado y se deja posar en un decantador. Se separa una fase in

25.

30.



2802
ferior acuosa que contiene una solución prácticamente saturada y acuosa de ácido bórico, y se recicla a la etapa de hidrólisis. La fase orgánica superior que contiene principalmente ciclohexanol y ciclohexanona en ciclohexano se lava con una pequeña cantidad de agua, y luego se destila para separar el ciclohexano en cabeza, de un producto de cola constituido por la fracción ciclohexanol-ciclohexanona.

10. El agua de lavado del ácido bórico y los lavados de la fase orgánica se reciclan a la electrolisis. La destilación de la fase orgánica, se realiza a presión reducida para separar el ciclohexano en cabeza, a unos 400 mm de mercurio y a unos 57°C.

15. La fracción producto de ciclohexanol y ciclohexanona, por encima de unos 360°, contiene alrededor de 82% de ciclohexanol, alrededor del 3% de ciclohexanona, y el resto otros productos oxigenados de ciclohexano.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

25. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de A., con fecha , acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del

30. referido invento y por lo que se solicita patente de -

289218



Invención por 20 años, en España, "Procedimiento para hidrolizar los productos de reacción formados por la oxidación de un hidrocarburo", caracterizándose por lo siguiente:

- 5. 1ª. "Procedimiento para hidrolizar los productos de reacción formados por la oxidación de un hidrocarburo", con oxígeno molecular, en presencia de un compuesto de boro susceptible de reaccionar con alcoholes formados durante la reacción, caracterizado por la mejora que comprende el poner en contacto una mezcla que contenga dichos productos de reacción, y, por lo menos, alrededor del 20% en peso de un hidrocarburo con un medio acuoso de hidrólisis.
- 10. 2ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque el compuesto de boro se elige del grupo constituido por ácido bórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico y anhídrido de boro.
- 15. 3ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque el hidrocarburo oxidado es el ciclohexano.
- 20. 4ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque el hidrocarburo oxidado es metil ciclohexano.
- 25. 5ª. Procedimiento según reivindicación 1ª, - caracterizado porque el medio acuoso de hidrólisis comprende una solución acuosa de ácido bórico.
- 30. 6ª. Procedimiento para hidrolizar los productos de reacción formados por la oxidación de un hidrocarburo, caracterizado por comprender el oxidar



1963

280218

- un hidrocarburo con oxígeno molecular, en presencia de un compuesto de boro susceptible de reaccionar con alcoholes formados por la oxidación; el formar una mezcla de productos de dicha reacción con hidrocarburo sin reaccionar, mezcla que contiene por lo menos alrededor del 20% en peso de hidrocarburo sin reaccionar; el hidrolizar la mezcla citada de productos de reacción e hidrocarburo, con un medio acuoso de hidrólisis, el separar ácido bórico de la mezcla de hidrólisis, el separar el líquido de hidrólisis restante, en una fase acuosa y una fase orgánica, y el recuperar productos de oxidación de la mencionada fase orgánica.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 7^a. Procedimiento según reivindicación 6, - caracterizado porque el ácido bórico sólido separado, se recicla a la etapa de oxidación.
- 8^a. Procedimiento según reivindicación 6, - caracterizado porque la fase acuosa separada se recicla a la etapa de hidrólisis.
- 9^a. Procedimiento según reivindicación 6^a, e caracterizado porque el compuesto de boro se elige del grupo constituido por ácido bórico, ácido metabórico, ácido tetrabórico y anhídrido de boro.
10. Procedimiento según reivindicación 6, - caracterizado porque el hidrocarburo oxidado es ciclohexano.
11. Procedimiento según reivindicación 6^a, caracterizado porque el hidrocarburo oxidado es metilciclohexano.
12. Procedimiento según reivindicación 6^a, - caracterizado porque el medio acuoso de hidrólisis



está constituido por una solución acuosa de ácido bórico.

5. 13. "Procedimiento para hidrolizar los productos de reacción formados por la oxidación de un hidrocarburo", tal y como queda substancialmente descrita en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 JUN 1963

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

GÓMEZ ACEBO Y MÓDIZ