

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Your Case N° 669-A.



294 655

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 284.765, concedida el 13 de febrero de 1.963, por "Procedimiento para la oxidación parcial de hidrocarburos en fase líquida"

-----

*Solicitante:*

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

-----

Este invento se refiere a Mejoras introducidas en un procedimiento para la oxidación parcial de la fase líquida de hidrocarburos, con un gas que contenga oxígeno molecular, más especialmente, a procedimiento de esta natura-

5.

294655



-2-

- leza, aplicados en presencia de un hidrato inferior de ácido ortobórico y todavía más especialmente, a un procedimiento de esta índole en el que el compuesto de boro se recupera de la
5. mezcla de reacción, al estado de ácido ortobórico y éste se deshidrata continuamente al estado de ácido metabórico que se hace circular de nuevo a la etapa de oxidación de la reacción, procedimientos que han sido descritos en la patente 284.675 de los mismos solicitantes.
- 10.

- Los procedimientos para la oxidación parcial de la fase líquida de los hidrocarburos en presencia de un material formador de ester borato, son comercialmente interesantes. A la
15. terminación de la reacción de oxidación, la mezcla de reacción contiene una cantidad apreciable de alcohol, en forma de ester borato del mismo. Con objeto de recuperar el alcohol como tal, es conveniente someter la mezcla de la reacción de oxidación a una hidrólisis por cuyo medio el alcohol liberado puede recuperarse fácilmente por
20. destilación, extracción con disolventes, o similar. La hidrólisis se realiza fácilmente, por ejemplo, añadiendo agua a la mezcla de la reacción de oxidación, después de la separación del
25. hidrocarburo y de calentar por ejemplo a 50-150°C.

- El residuo de ácido bórico, se recupera de la mezcla de reacción al estado de ácido ortobórico sólido, mezclado con hidrocarburo y
30. agua y, con preferencia, se deshidrata al estado



de ácido metabórico anhidro, antes de usarlo de nuevo. La deshidratación azeotrópica continua del mismo, requiere una elevada ebullición sostenida del hidrocarburo.

5. La técnica tropieza con el problema de proporcionar un procedimiento de deshidratación más eficiente, que reduzca al mínimo o evite estos inconvenientes.

10. Los descubrimientos asociados con este invento y relativos a la solución de los problemas anteriores, y los objetos conseguidos de acuerdo con este invento tal como se indican a continuación comprenden la provisión de: un procedimiento para la oxidación de la fase líquida
15. de hidrocarburos con un gas que contenga oxígeno molecular, en presencia de un hidrato inferior de ácido bórico, por cuyo medio la mezcla de reacción se trabaja para recuperar el hidrocarburo no reaccionado y los productos de oxidación que contengan alcoholes y el compuesto de boro residuo
20. se recupera al estado de ácido ortobórico que se hace circular de nuevo a la etapa de oxidación de la reacción, y que incluye la mejora de deshidratar continuamente el ácido ortobórico en dos etapas, al estado de ácido metabórico y el hacer
25. circular de nuevo este último a la etapa de oxidación de la reacción; un procedimiento en el que la deshidratación se realiza en presencia del hidrocarburo utilizado en la etapa de oxidación; un
30. procedimiento en el que la primera etapa se lleva

294655



-4-

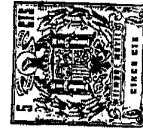
- a cabo a una temperatura de 160°C para separar el agua libre, y la segunda etapa se realiza a una temperatura de 160°C para eliminar el agua contenida; un procedimiento en el que el vapor de la segunda etapa se utiliza para la separación de agua en la primera etapa; un procedimiento en el que el hidrocarburo es un cicloalcano; un procedimiento en el que el cicloalcano es ciclohexano; un procedimiento en el que la deshidratación se realiza junto con el secado del ciclohexano que contenga algo de agua; un procedimiento en el que el hidrocarburo se hace reaccionar con un gas que contenga oxígeno molecular, en presencia de un compuesto acídico de boro; un procedimiento en el que el compuesto de boro es ácido metabórico, y otros objetos que resultarán evidentes a medida que se describen los detalles o tipos de aplicación de este invento, a continuación.
- 5.
- 10.
- 15.

- El dibujo adjunto es un esquema de circulación de una aplicación de este invento,
- 20.

- Para indicar más completamente la naturaleza de este invento, se hacen figurar los ejemplos siguientes de procedimientos típicos, en los que las partes y porcentajes son ponderales, salvo indicación en contrario, debiendo entenderse que estos ejemplos se indican como aclaratorios y no se destinan a limitar el alcance del invento.
- 25.

EJEMPLO 1 -

30. Con referencia a la fig. 1 del di-



- bujo, el reactor 10 de oxidación de masas, que se carga con 308 partes de ácido metabórico y 2.711 partes de ciclohexano, se mantiene a una temperatura de unos 166°C y a una presión absoluta de 8,4 kg/cm<sup>2</sup>. Se introduce aire en el reactor 10 a través de la tubería 15 y se absorben unas 77 partes de O<sub>2</sub>. Reaccione alrededor del 8% del ciclohexano, y la mezcla de reacción se extrae por la tubería 16:
- 5.
10. La mezcla de reacción se hace pasar al interior del hidrolizador 43 por la tubería 16, y se introduce agua por la tubería 44. La mezcla se hidroliza y, por la tubería 43a, se dirige al filtro 43b, en el que se separa ácido ortobórico sólido (con agua y productos orgánicos).
- 15.
20. El aceite o filtrado, se hace pasar por la tubería 42 al alambique 40 en el que se separa una fracción de ciclohexanol como fracción de cola, y se retira por la tubería 45. El vapor de hidrocarburo se hace pasar, por la tubería 41, al condensador 60, en el que se condensa y por la tubería 61 se dirige al separador 62. Se separa agua que se retira por la tubería 63; el hidrocarburo líquido, por la tubería 64, se dirige a la torre 12.
- 25.
30. El sólido (o pasta con hidrocarburo añadido) se hace pasar por la tubería 46 al interior de la primera sección o etapa 48 del deshidratador 47 en el que se vaporiza agua libre del

294655



-6-

- mismo. Se le suministra calor mediante vapor de hidrocarburo introducido por la tubería 57. El hidrocarburo líquido y caliente se introduce en el mismo por la tubería 54, y los vapores de
5. agua e hidrocarburo se separan por la tubería 55 y se hacen pasar, por la conducción 18 a la torre 12 (descrita a continuación); la temperatura se mantiene alrededor de  $160^{\circ}\text{C}$ . La mezcla resultante de hidrocarburo y compuesto de boro, que no
10. contiene esencialmente agua libre, se hace pasar por la tubería 50 a la segunda sección o etapa 49 del deshidratador 47, en el que el ácido ortobórico se deshidrata al estado de ácido metabórico a unos  $160^{\circ}\text{C}$ . Se le suministra calor
15. por vapores de hidrocarburo introducidos por la conducción 52. La mezcla de hidrocarburo vaporizado y agua, se retira por la tubería 53 y puede hacerse pasar por la conducción 56 a la tubería 55 y luego tratarse como antes se describe. Sin
20. embargo, con preferencia, los vapores se hacen pasar por la conducción 53 al interior de la primera sección 48, con objeto de suministrar calor a ésta. Puede utilizarse cualquier sistema deseado que permita la deshidratación en dos etapas.
- 25.

En un tipo distinto, los vapores pueden hacerse pasar por las tuberías 55 y 55a, a la conducción 23 y luego al condensador 13, y tratarse como luego se indica.

30. La pasta resultante de ácido meta-



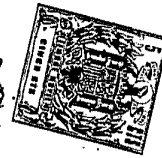
bórico en hidrocarburo, se hace pasar por la línea 51 al reactor 10 nuevamente.

5. Con preferencia, se introduce calor en el reactor 10, por medio de vapor de hidrocarburo suministrado por la conducción 17. Este vapor se produce en el calorífero 31 por medio de vapor introducido en el mismo por la conducción 32. El hidrocarburo se introduce en el calorífero 31, como material nuevo, por la tubería 33, o como material de nueva circulación desde las conducciones 20 o 30. La cantidad de vapor de hidrocarburo es suficiente para mantener la mezcla de reacción a la temperatura deseada, así como para proporcionar la ebullición deseada y también puede suministrar calor a la
10. torre 12.
- 15.

- De este modo, se consigue la transmisión eficiente de calor sin aglomeración ni depósito sobre las superficies de transmisión de calor. Cuando esto no se desea, puede utilizarse un calorífero indirecto tal como un serpentín o revestimiento de vapor, en contacto con la mezcla de reacción. Esta, puede estar en forma de pasta, hallándose presente algo del material inorgánico en estado sólido.
- 20.
- 25.

- En la torre 12, el hidrocarburo "húmedo" o "acuoso" se calienta y se separa agua al estado de vapor, con algo de hidrocarburo; el vapor se hace pasar por la tubería 23 y se condensa en el condensador 13 (los materiales no-
- 30.

294655



-8-

condensables se retiran por la conducción 24) y el líquido, por la tubería 15 se dirige al separador 14 en el que se separa una capa inferior de agua, que se retira por la conducción 26. El hidrocarburo superior "húmedo" se hace pasar a la torre 12 por la conducción 19. El hidrocarburo seco se retira de la torre 12 por la tubería 20, y se hace pasar al reactor 10 o a la tubería 30 y a la caldera 31, o a ambos.

10. EJEMPLO COMPARATIVO A -

Se repite el procedimiento anterior excepto que la deshidratación se realiza en una sola etapa o sección. Se precisa una proporción superior en un 71 a 87%, de vapor o ebullición, o sea, para 1.870 libras de ácido ortobórico, con 19.180 libras de ciclohexano y 500 libras de agua libre deshidratada a 160°C para este ejemplo, en comparación con el ejemplo 1.

Esto demuestra claramente la elevada eficiencia obtenida de acuerdo con este invento.

EJEMPLO 2 -

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la oxidación se realiza de modo continuo y la cantidad de hidrocarburo nuevo introducido es suficiente para mantener un nivel prácticamente constante en el reactor, con la continua extracción de algo de mezcla de reacción por la tubería 16. Se obtienen resultados análogos.

EJEMPLO 3 -

- Con referencia a la fig. 2 del dibujo, que es análoga a la fig. 1, a través del filtro 43b, y el sólido o pasta se hace pasar por la tubería 46' a la torre 12, que puede ser una torre con placas de desvío, de las que contenga 6 o más. La primera etapa de la deshidratación se realiza en la parte superior o media de la torre, o sea en dos o tres placas desviadoras superiores o de la zona media, y la segunda etapa se lleva a cabo en la región de las placas desviadoras inferiores. Al mismo tiempo, la fase oleaginosa que se hace pasar al interior por la tubería 19, se libera también de agua, con preferencia en la parte superior de la torre. Una pasta o lechada de ácido bórico deshidratado (por ejemplo meta) con hidrocarburo, se hace pasar por la conducción 20 al separador 65 en el que la pasta se posa. Pueden usarse otros medios de separación o concentración, por ejemplo la centrifugación. La pasta de hidrocarburo más ácido metabórico (espesada) se hace pasar por la tubería 51 al recipiente de reacción 10. El hidrocarburo (parte superior) se hace pasar por la conducción 30' a la caldera 31. Si se desea, la pasta puede hacerse pasar directamente a esta caldera, y el vapor de la misma puede utilizarse para calentar el reactor; y el resto puede hacerse pasar al reactor (conexión no representada).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

294655



-10-

5. En un método distinto, algo o parte del hidrocarburo que pasa a la caldera 31, puede derivarse desde la parte superior del punto de alimentación de la pasta en la torre 12 y hacerse pasar por la tubería 66; en este caso la conducción 20 puede unirse a la tubería 51, para el paso directo de la pasta al reactor 10.

10. El vapor de la torre 12 se hace pasar por la tubería 23 al condensador 13, en el que se condensa, retirándose los productos no condensables por la conducción 24. El líquido se hace pasar por el conducto 15 al separador 14 y se posa. Por la tubería 26 se separa una capa inferior de agua. La capa superior (húmeda) de hidrocarburo, se hace pasar por la tubería 19 a la torre 12 en la que se vaporiza agua que se retira de ella. Si se desea, puede proporcionarse calefacción adicional por vapor (no representado) pueden utilizarse cualesquiera medios de caldeo convenientes en cualquier torre u otra unidad del sistema.

15. Se consigue resultados comparables a los anteriores con distintas modificaciones, que comprenden entre otras las siguientes:

25. En lugar de un filtro pueden usarse otros medios de separación de sólidos. El líquido de la tubería 64 puede hacerse pasar al conducto 19 o al conducto 33, si se desea (conexión no representada). Durante la reacción de oxidación, se mantiene un hidrato inferior de ácido

30.



ortobórico en mezcla con los reactivos; el hidrato preferido es el ácido metabórico, el ácido tetrabórico el óxido de boro, o mezclas de los mismos.

5. Las temperaturas de deshidratación adecuadas, son en general de 75 a 300°C, convenientemente de 100 a 200°C y con preferencia de 140 a 180°C. El proceso de deshidratación de este invento se realiza continuamente.

10. El proceso de deshidratación de este invento, se aplica a procedimientos de oxidación de una gran variedad de hidrocarburos. Este invento resulta especialmente adecuado en sistemas que impliquen la oxidación de hidrocarburos saturados  $C_4$  a  $C_8$  tales como butano, pentano, metilbutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, metilciclopentano, metilciclohexano y similares.

15. En vista de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán fácilmente distintas variaciones y modificaciones del procedimiento y se trata de incluir en el invento todas las variaciones y modificaciones excepto en el caso de no estar comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes.

20. Esta Solicitud es una continuación, en parte, de la solicitud pendiente nº de serie 170.607 presentada el 1 de febrero de 1.962.

N O T A

25. Descrita suficientemente la natura-

294655

-12-



- leza 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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica con fecha 19 de diciembre de 1.962 nº Ser. 245.858 acciéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Primer Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 284.765, concedida el 13 de febrero de 1.963, por "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION PARCIAL DE HIDROCARBUROS EN FASE LIQUIDA"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:
- 1ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 284.765, concedida el 13 de febrero de 1.963, por: "Procedimiento para la oxidación parcial de hidrocarburos en fase líquida", oxidación que se lleva a cabo mediante oxígeno molecular en presencia de un hidrato inferior de ácido ortobórico, por cuyo medio la mezcla de reacción se trata para recuperar hidrocarburos sin reaccionar y productos de oxidación que contienen alcohol, y el compuesto de boro se recupera al estado de ácido ortobórico que se hace circular nuevamente a la
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

284655

-13-



etapa de oxidación de la reacción, caracterizadas porque la deshidratación del ácido bórico, se realiza simultáneamente con el secado del ciclohexanol que contiene algo de agua.

5. 2ª - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 284.765, concedida el 13 de febrero de 1.963, por "Procedimiento para la oxidación parcial de hidrocarburos en fase líquida", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.
- 10.

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

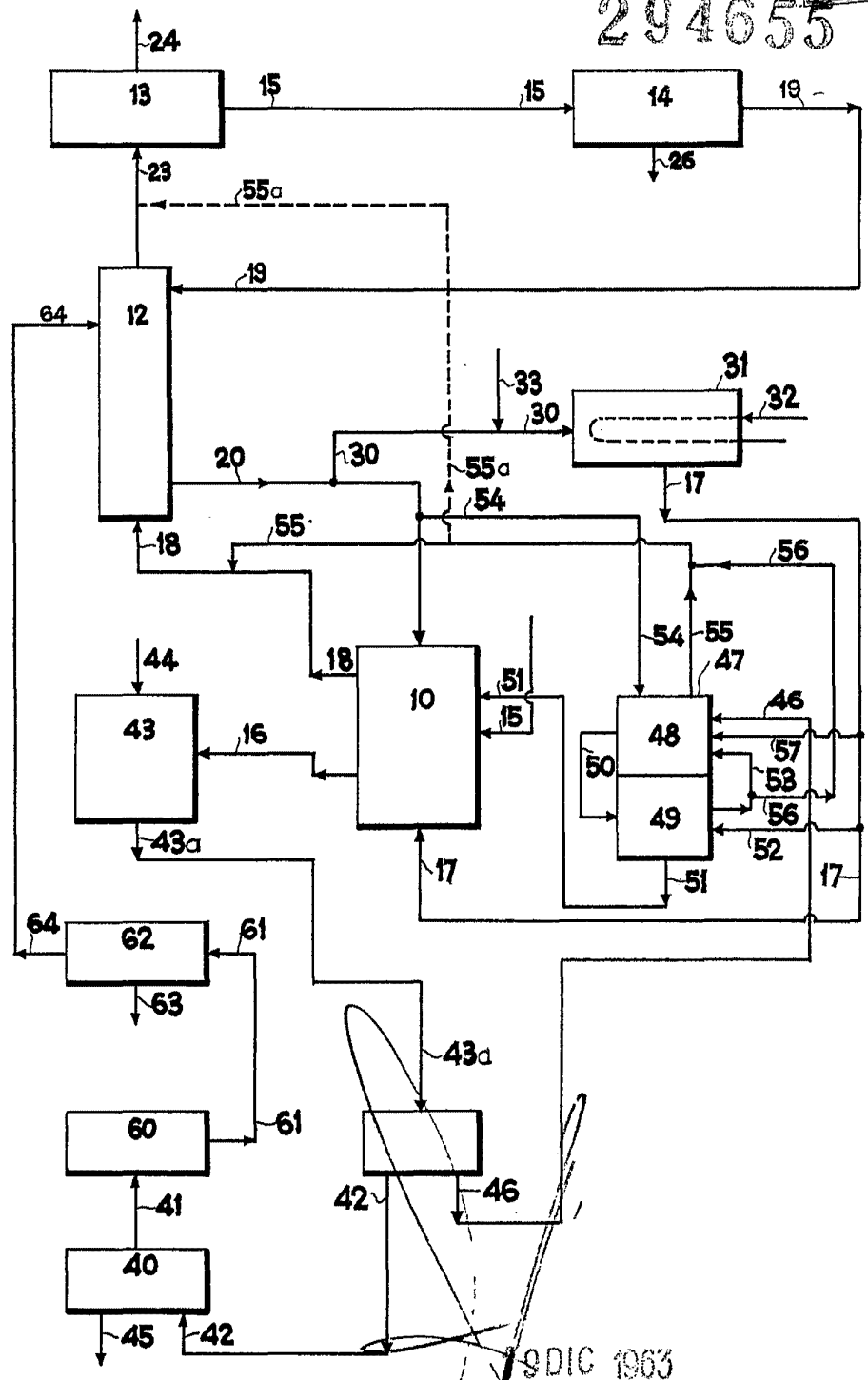
Madrid, 19 DIC 1963

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

FIG. 1

294655



9 DIC 1963

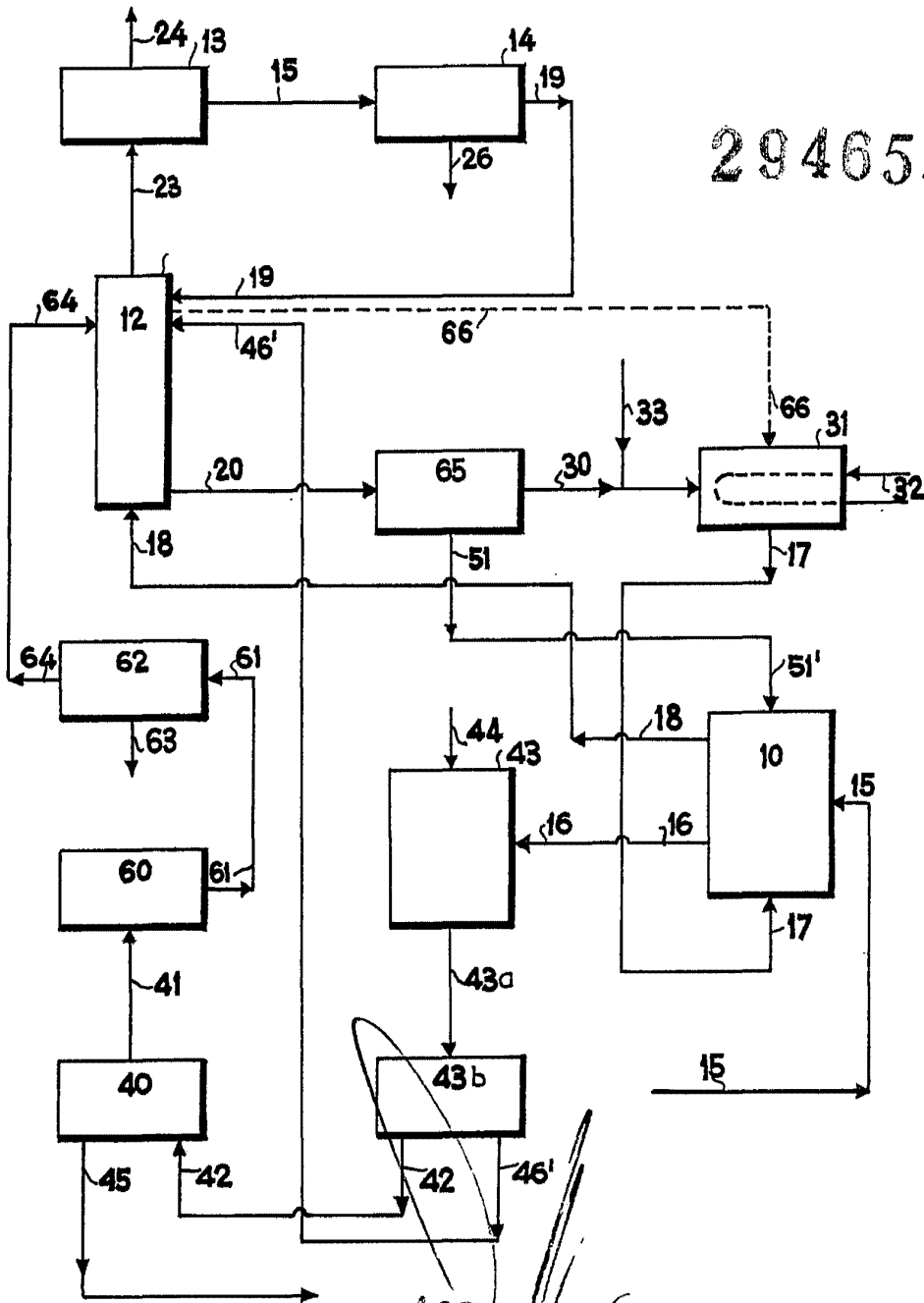
MADRID. DE HALCON INTERNATIONAL, INC. 1963.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEST

FIG. 2



294655



19 DIC 1963

MADRID, DE HALCON INTERNATIONAL, INC.

1963. J. GOMEZ ACEBO Y MOJER