

308212
PATENTE DE INVENCION

Your Case No.763-Spain.



Memoria Descriptiva

sobre

" PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE LA FASE LIQUIDA DE
HIDROCARBUROS ".

=====

Solicitante. HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York 10016, New York,
EE.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un procedimien-
to para la oxidacion parcial de la fase líquida de
hidrocarburos con un gas que contenga oxígeno molecu-
lar, y más especialmente, a procedimientos de esta na-
5. turaleza realizados en presencia de un hidrato infe-



- rrior de ácido orto-bórico y, sobre todo, a procedimientos de esta índole en los que se aplica el uso eficiente de calor para la reacción y para convertir el ácido orto-bórico en ácido meta-bórico, que
5. que se hace pasar a la etapa de la reacción de oxidación, sin obstruir el sistema.

- Los procedimientos para la oxidación parcial de la fase líquida de hidrocarburos en presencia de un material formador de esteres de borato, son
10. comercialmente interesantes.

- Para la ebullición prolongada del hidrocarburo se precisa mucho calor. Al terminar la reacción de oxidación, la mezcla de reacción contiene una cantidad apreciable de alcohol en la forma de ester
15. borato del mismo. Con objeto de recuperar el alcohol como tal, es conveniente someter la mezcla de la reacción de oxidación a una hidrólisis en la que el alcohol liberado pueda recuperarse fácilmente por destilación, extracción de disolvente, o similar. La
20. hidrólisis se realiza fácilmente, por ejemplo, añadiendo agua a la mezcla de la reacción de oxidación, antes o después de la eliminación del hidrocarburo, y por el caldeo opcional, por ejemplo de 30 a 150°C. El residuo de ácido bórico, se recupera de la mezcla
25. de reacción al estado de ácido orto-bórico sólido mezclado con hidrocarburo y agua, y con preferencia se deshidrata al estado de ácido meta-bórico anhidro, antes del nuevo empleo. La deshidratación azeotrópica continua del mismo, requiere una ebullición prolongada del hidrocarburo y éste arrastra con el vapor
- 30.



una cantidad apreciable de material de boro, o sea lo suficiente para que se deposite y obstruya las superficies de intercambio térmico y columnas. Esto requiere la interrupción del trabajo en la instalación y la

5. limpieza de ésta, que reduce de modo acusado la eficiencia de dicha instalación, y da por resultado también pérdidas de boro.

La técnica se enfrenta con el problema de proporcionar una reacción eficiente y un proceso de deshidratación de buen rendimiento, que reduzca al mínimo o evite estos inconvenientes.

10.

Los descubrimientos asociados con este invento, y relacionados con la solución de los problemas anteriores, y los objetos conseguidos de acuerdo con este invento, como se indica a continuación, incluyen el proporcionar:

15.

Un procedimiento que comprende el someter un hidrocarburo a la oxidación con un gas que contenga oxígeno molecular, en presencia de un hidrato inferior de ácido orto-bórico; el separar vapores que contengan hidrocarburo y agua, de la mezcla de la reacción de oxidación; el poner en contacto directo dichos vapores con una primera alimentación en introducción de hidrocarburo líquido, calentando así dicho líquido y enfriando los vapores; el someter la primera introducción citada de hidrocarburo calentado a un nuevo caldeo y el introducir el primer hidrocarburo citado en la mezcla mencionada de la reacción de oxidación; el poner en contacto dichos vapores enfriados del contacto directo citado, con una pasta o lechada de ácido orto-bórico en el mencionado

20.

25.

30.



- hidrocarburo deshidratando así el ácido orto-bórico al estado de meta-bórico; el introducir el mencionado ácido meta-bórico e hidrocarburos a la mezcla de reacción de oxidación indicada; el eliminar vapores
5. de la deshidratación, y el ponerlos en contacto con una segunda introducción de hidrocarburo líquido, y el hacer pasar la segunda alimentación de hidrocarburo directamente a la mencionada mezcla de reacción de oxidación; un procedimiento en el que la primera introducción de hidrocarburo se somete a caldeo hasta alrededor de 185°C; un procedimiento en el que la deshidratación se realiza a unos 150°C; un procedimiento en el que la segunda introducción de hidrocarburo se somete a caldeo con los vapores de deshidratación; a una
 10. temperatura del orden de 100 a 150°C; un procedimiento en el que el hidrocarburo es cicloalcano; un procedimiento en el que el hidrocarburo es ciclohexano; un procedimiento en el que el calor suministrado a la mezcla de reacción por las introducciones a la misma,
 15. es suficiente para hacer avanzar la reacción con el hidrocarburo deseado, y la ebullición del agua; un procedimiento en el que cualquier material no-hidrocarburo presente en la primera adición de hidrocarburo, está en solución durante el ulterior caldeo del mismo;
 20. un procedimiento aplicado en varias zonas de reacción dispuestas en paralelo en cuanto a la primera adición de hidrocarburo vaporizado, y a la extracción del vapor, y dispuestos en serie en cuanto al ácido meta-bórico y todas las introducciones de hidrocarburo líquido
 25. y la retirada de mezcla de reacción; el ácido y el
 - 30.

308212

- 5 -



- hidrocarburo líquido mencionados se introducen en el segundo reactor, haciéndose pasar la mezcla de reacción desde un reactor al siguiente hasta el último de la serie, y retirándose la mezcla de reacción desde dicho reactor final; un procedimiento en el que se emplean tres reactores; un procedimiento en el que la segunda introducción de hidrocarburo se recupera de los vapores de deshidratación; un procedimiento en el que la segunda introducción de hidrocarburo incluye
5. hidrocarburo nuevo y se somete a caldeo con los vapores de deshidratación, a una temperatura del orden de 100 a 150°C aproximadamente; un procedimiento en el que la proporción de nueva introducción en cada una de las alimentaciones primera y segunda de hidrocarburo, se ajusta para controlar la temperatura del vapor introducido en la etapa de deshidratación; y otros objetos que aparecerán como detalles o aplicaciones del invento descrito a continuación.
- 10.
- 15.

20. El dibujo adjunto es un esquema de circulación de una construcción práctica de este invento.

- Con objeto de indicar más completamente la naturaleza de este invento, figuran a continuación ejemplos de procedimientos típicos en los que -
25. las partes y porcentajes son ponderales, respectivamente, salvo indicación en contrario, debiendo entenderse que estos ejemplos se ofrecen como aclaratorios solamente y que no se destinan a limitar el alcance del invento.

30. EJEMPLO 1. - Con referencia al dibujo,



los reactores de oscilación 10A, 10B y 10C, se conectan en serie y reciben continuamente material del reactor anterior, excepto el reactor 10A que recibe material desde el deshidratador 16; el material citado contiene 96 partes de ciclohexano y 4 partes de ácido meta-bórico. Los oxidadores se mantienen a una temperatura de unos 165°C, y a una presión de 15,32 K/cm²g. El aire, o gas que contenga O₂ se introduce en los reactores a través de tuberías 36,36a,36b y 36c. Alrededor del 8% del ciclohexano reacciona mientras la mezcla de reacción líquida se hace pasar desde el reactor 10A por la tubería 33 al reactor 10B y, por la tubería 34 al reactor 10C, y luego se extrae por la tubería 35.

La mezcla de reacción se hidroliza con agua y ácido orto-bórico sólido, con agua y materiales orgánicos, se separa, esta característica no se representa en el dibujo. Esta mezcla de ácido y/o ácido orto-bórico nuevo y ciclohexano, se hace pasar por la tubería 17, al deshidratador 16, en el que el ácido se deshidrata al estado de ácido meta-bórico, por ejemplo a 150°C, y a través de la tubería 18 se hace penetrar en el reactor 10A una pasta de dicho ácido meta-bórico en ciclohexano.

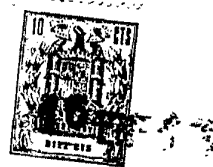
El aceite o filtrado de la mezcla de reacción hidrolizada, se trata para recuperar una fracción de ciclohexanol, por ejemplo por destilación o modo equivalente.



- Los vapores de hidrocarburo y agua a 165°C, se hacen pasar desde los reactores, por las tuberías 11A, 11B, 11C y 12, a la torre 13, en la que se enfrían por contacto con ciclohexano líquido introducido por la tubería 14. Los vapores pasan a continuación por la tubería 15, al deshidratador 16. El líquido de la torre 13, calentado a una temperatura del orden de 150 a 165°C, se hace pasar por la tubería 29, al vaporizador 30 en el que se calienta más aun (Por ejemplo hasta alrededor de 185°C mediante un serpentín de vapor, no representado) y parte se vaporiza. El vapor de ciclohexano se hace pasar desde aquel, por las tuberías 32, 32A, 32B y 32C, a reactores 10A, 10B y 10C. El líquido caliente se hace pasar desde éstos, al reactor 10A, a través de la tubería 31. Cuando sea preciso, parte de este líquido puede hacerse pasar a oxidadores 10B y 10C (conexiones no representadas).

- Qualquier material de boro arrastrado con los vapores desde los reactores y presente en el ciclohexano calentado en el vaporizador 30, está en solución y no existe depósito del mismo en el vaporizador.

- El vapor de hidrocarburo y agua del deshidratador 16, se hace pasar por la tubería 19 a la torre 20, en la que se enfría por contacto con el líquido, y se separa todo líquido formado. La parte superior de la torre, con preferencia, se mantiene a 100-110°C aproximadamente para evitar la condensación de agua. El vapor se hace pasar por la tube-



- ría 21 al condensador 22 en el que se enfría, por ejemplo a unos 40°C, y el agua y el hidrocarburo se condensan y por la tubería 24 se dirigen al separador 25. El gas no-condensable, se retira por la tubería 23. El agua se separa y retira por la tubería 26. el hidrocarburo líquido a 40°C, se hace pasar por la tubería 27, a la torre 20. Opcionalmente, puede añadirse al mismo algo de hidrocarburo nuevo, por la tubería 14A.
- 5.
10. En el deshidratador 16 se vaporiza agua libre; se suministra calor al mismo por medio del vapor de hidrocarburo introducido por la tubería 15. La temperatura se mantiene a unos 150°C, y el ácido ortobórico se deshidrata al estado de ácido meta-bórico.
15. El líquido de la torre 20, por la tubería 28 se hace pasar a la tubería 31 para la nueva circulación a los reactores. Este líquido contiene una cantidad muy elevada de material de boro, y no se somete a calor elevado (185°C) en el vaporizador 30, impidiéndose así la obstrucción del vaporizador y de las tuberías adyacentes.
20. En los reactores, se introduce calor por medio de vapores de hidrocarburo suministrados por las tuberías 32, 32A, 32B y 32C. El líquido introducido en estos reactores, se caldea previamente como antes se indicó. La cantidad de vapor de hidrocarburo introducido, es suficiente para mantener la mezcla de reacción a la temperatura deseada, así como para proporcionar la ebullición prolongada conveniente. También puede proporcionar calor, el deshidratador 16 al arrancar.
- 25.
- 30.

3 0 8 2 1 2

- 9 -



De este modo, se consigue la transmisión térmica eficiente, sin depósitos ni revestimientos, en las superficies de transmisión. Cuando esto no se desea, puede usarse, en contacto con la mezcla de reacción, un calorífico indirecto tal como serpentines o revestimientos de vapor en contacto con la mezcla de reacción. Esta puede presentar la forma de una lechada, hallándose presente como sólido algo de material inorgánico.

- 5.
10. En la torre 20, el hidrocarburo "mojado" o "acuoso" introducido por la tubería 27, se calienta y se retira el agua al estado de vapor, con algo de hidrocarburo (como se describe en la Patente Norteamericana 3,109,864); el vapor que ha pasado por la tubería 21, se condensa en el condensador 22 (los no condensables se separan por la tubería 23) y el líquido se hace pasar, por la tubería 24 al separador 25, en donde una capa inferior de agua se separa y extrae por la tubería 26. El hidrocarburo seco, se separa de la torre 20 por la tubería 28.

- 15.
- 20.
- EJEMPLO COMPARATIVO A - Se repite el procedimiento anterior, excepto que solo se usa una torre en lugar de las dos torres 20 y 13; todo el líquido de retorno que contiene material bórico, se hace pasar a través del vaporizador 30. En condiciones de funcionamiento análogas, existe un ensuciamiento elevado del vaporizador, en un tiempo relativamente corto, precisándose una interrupción de la instalación y su limpieza. El procedimiento de este invento evita dicho ensuciamiento, y permite el funcionamiento pro-
- 25.
- 30.



longado y eficiente de la instalación.

La proporción de nuevos materiales alimentados a través de cada una de las dos torres (13 y 20) puede ajustarse, para controlar el caldeo deseado del sistema de deshidratación, por ejemplo el 50% por cada torre,

Se consiguen resultados comparables a los anteriores, con distintas modificaciones que comprenden las siguientes. Se mantiene un hidrato inferior de ácido ortobórico en mezcla con los reactivos, durante la reacción de oxidación. Los hidratos inferiores preferidos son el ácido meta-bórico, el ácido tetra-bórico, el óxido de boro o mezclas de los mismos.

Las temperaturas adecuadas de reacción son en general de 75 a 300°C, convenientemente, de 100 a 200°C, y preferentemente de 140 a 180°C. Las temperaturas adecuadas de deshidratación, son convenientemente de 100 a 160°C, y, preferentemente, de 140 a 155°C.

El procedimiento de deshidratación se aplica, con preferencia continuamente. Cualquier material de boro en el líquido de introducción, sometido a más elevado caldeo (por ejemplo alrededor de 185°C) se encuentra en la solución. El líquido de retorno recuperado del vapor de deshidratación, jamás se calienta suficiente para dar lugar a la fusión y el depósito de material de boro (por ejemplo no se calienta por encima de unos 150°C) para evitar el ensuciamiento de las superficies de intercambio térmico, o de las tuberías de circulación. El procedimiento a que este invento se refiere, es aplicable a procedimientos para la oxidación de una gran variedad de hidrocarburos. Este invento resulta especialmente adecuado en sistemas que im-

308212



- 11 -

5. pliquen la oxidación de hidrocarburos saturados C_4 y C_8 tanto acíclicos como cíclicos, tales como butano, pentano, metil butano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, metilciclopentano, metilciclohexano y similares.

10. En vista de la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán la posibilidad de variaciones y modificaciones de la misma, haciéndose constar que se trata de incluirlas todas en este invento, excepto cuando no estén comprendidas en el alcance de las reivindicaciones siguientes.

N O T A

15. 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. También se hace constar, que el invento se refiere a una Solicitud de Patente, presentada en
20. Norteamérica, nº No. 338.364 de fecha 17 de enero de 1.964, acogiéndose 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 patente de Invención, por
25. años en España : " PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE LA FASE LIQUIDA DE HIDROCARBUROS "; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª .- "Procedimiento para la oxidación de la fase líquida de hidrocarburos, caracterizado, porque comprende el someter un hidrocarburo a la -



- oxidación con un gas que contenga oxígeno molecular, en presencia de un hidrato inferior de ácido orto-bórico el separar vapores que contengan hidrocarburo y agua, de la mezcla de reacción de oxidación; el
5. poner en contacto directo dichos vapores con la primera introducción de hidrocarburo líquido, calentando así el líquido citado y enfriando dichos vapores; el someter el mencionado hidrocarburo primeramente alimentado y caldeado, a nuevo caldeo y el
10. introducir el primer hidrocarburo indicado en la mezcla citada de reacción de oxidación; el poner en contacto dichos vapores enfriados del contacto directo citado, con una lechada de ácido orto-bórico en el hidrocarburo indicado, deshidratando con ello
15. el ácido orto-bórico al estado de ácido meta-bórico; el introducir dicho ácido meta-bórico e hidrocarburo en la mezcla indicada de reacción de oxidación; el separar vapores de la deshidratación y el ponerlos en contacto con una segunda introducción de hidrocarburo líquido, y el hacer pasar esta segunda introducción de hidrocarburo directamente a dicha mezcla de reacción de oxidación.

25. 2ª .- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la primera introducción de hidrocarburo se somete a un caldeo de alrededor de 185°C.

3ª .- Procedimiento según reivindicación 2ª, caracterizado porque la deshidratación se realiza a unos 150°C.

30. 4ª .- Procedimiento según reivindicación 1ª. caracterizado porque la segunda introduc-

3 0 8 2 1 2

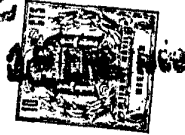


- 13 -

ción de hidrocarburo se somete a caldeo con los vapores de deshidratación, a una temperatura del orden de 100 a 150°C aproximadamente.

5. 5ª.- Procedimiento según reivindicación 4ª, caracterizado porque el hidrocarburo es un cicloalcano.
10. 6ª.- Procedimiento según reivindicación 4ª, caracterizado porque el hidrocarburo es ciclohexano.
10. 7ª.- Procedimiento según reivindicación 6, caracterizado porque el calor suministrado a la mezcla de reacción por las introducciones a la misma, es suficiente para hacer seguir la reacción con el hidrocarburo y el agua en la ebullición precisa.
15. 8ª.- Procedimiento según reivindicación 7ª, caracterizado porque todo el material no-hidrocarburo presente en la primera introducción de hidrocarburo, está en solución durante el ulterior caldeo de la misma.
20. 9ª.- Procedimiento según reivindicación 8ª, caracterizado por ser aplicado en varias zonas de reacción dispuestas en paralelo en cuanto a la primera alimentación de hidrocarburo vaporizado, y a la retirada de vapor, y montados en serie en cuanto a todas
25. las introducciones de ácido meta-bórico e hidrocarburo líquido, y a la retirada de mezcla de reacción; el ácido y el hidrocarburo líquido citados, se introducen en el primer reactor; la mezcla de reacción se hace pasar de un reactor al inmediato, hasta el último de la serie, y la mezcla de reacción se retira de dicho último
- 30.

308212



reactor.

10ª .- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque se utilizan tres reactores.

5. 11ª .- Procedimiento según reivindicación 9ª, caracterizado porque la segunda introducción de hidrocarburo se recupera de los vapores de deshidratación.

10. 12ª .- Procedimiento según reivindicación 11ª, caracterizado porque la segunda introducción de hidrocarburo incluye hidrocarburo nuevo y se somete a caldeo con los vapores de deshidratación a una temperatura del orden de 100 a 150°C aproximadamente.

15. 13ª .- Procedimiento según reivindicación 12ª, caracterizado porque la proporción de alimentación nueva en cada una de las alimentaciones primera y segunda de hidrocarburo, se ajusta para controlar la temperatura del vapor introducido en la etapa de deshidratación.

20. 14ª .- "Procedimiento de oxidación de la fase líquida de hidrocarburos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

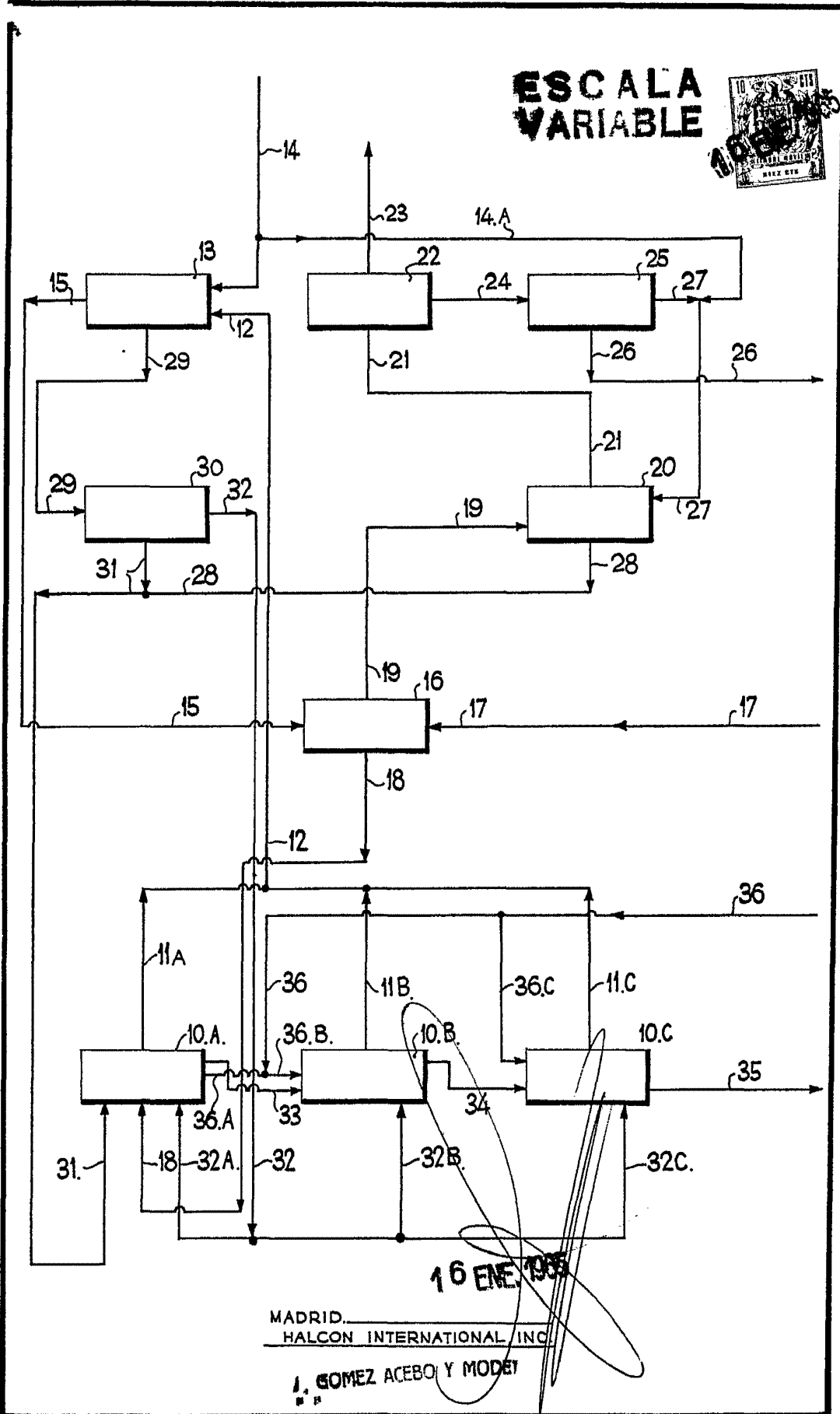
MADRID,

16 ENE. 1965

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MOYA

ESCALA VARIABLE



16 ENE 1955

MADRID.
HALCON INTERNATIONAL, INC.

A. GOMEZ ACEBO Y MODET