

316744



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHOLES MEDIANTE LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS", a favor alemana CHEMISCHE WERKE HULS AG, residente en MARL (Alemania)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido el oxidar hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos a temperaturas elevadas y en la fase líquida, con ayuda de gases que contienen oxígeno. Los alcoholes que con ello se forman, se siguen oxidando al permanecer en la zona de oxidación, de modo que se producen, además de cetonas, numerosas productos derivados indeseables, tales como dioles, dicetonas, ácidos carboxílicos y resinas.

5.

Es conocido asimismo, que la oxidación puede ser dirigida también, con rendimientos más elevados, preferentemente en el



316744

- sentido de la formación de alcoholes, si para ello se lleva a cabo la oxidación en presencia de un ácido inerte en las condiciones de la reacción, que en dichas condiciones se esterifica con los alcoholes formados y, por consiguiente, sustrae a los alcoholes formados de una nueva influencia de la oxidación. Especialmente ventajosa en esta forma de trabajo, ha demostrado ser la utilización de ácido bórico (patentes alemanas 552.886, 564.196 y patente estadounidense 1.931.501). Por consiguiente, al llevarse la oxidación a cabo al mismo tiempo en condiciones de esterificación, resulta preciso emplear ácido bórico deshidratado o bien anhídrico del ácido bórico. Esta forma de trabajo requiere procedimientos de tratamiento especiales para la recuperación del ácido bórico seco, dispositivos especiales para la dosificación del ácido bórico sólido y otros destinados a distribuir el ácido finamente en el hidrocarburo a oxidar.
5.  
10.  
15.

Para evitar estos inconvenientes, se describe en muchos procedimientos el empleo de ésteres del ácido bórico con alcoholes de bajo peso molecular. También en estos procedimientos hay que evitar durante la oxidación la presencia de agua, a causa de la conocida fácil saponificación de los ésteres del ácido bórico; además requiere este método una fase adicional del procedimiento para la obtención de los ésteres del ácido bórico (DAS 1.170.389 y patente francesa nº 1.166.679).

20.

En otro procedimiento se agrega una solución de ácido bórico al hidrocarburo, se extrae el agua de la mezcla mediante

25.

316744



destilación azeotrópica y, a continuación, se oxida la suspensión de ácido bórico-hidrógeno, exenta de agua (patente holandesa nº 272.850 y documentación presentada de la patente belga nº 626.256).

También este procedimiento se basa en el conocimiento de que

5. la oxidación propiamente dicha ha de llevarse a cabo en ausencia de agua.

Por la patente francesa nº 1.351.666 es conocido agregar una solución acuosa de ácido bórico antes o durante el tiempo de arranque (l'oxydation initiale), es decir, durante el de-

10. nominado periodo inicial (l.c. columna 2, apartado 3). Por consiguiente se distinguen expresamente un tiempo precedente de arranque o periodo inicial y el periodo de oxidación propiamente dicho. Durante la oxidación propiamente dicha, por lo tanto, no se agrega agua, sino que, por el contrario, se ha eliminado ya el agua
15. de la mezcla de la reacción antes de comenzar el periodo de oxidación propiamente dicho. Este método se corresponde, por consiguiente, con el procedimiento expuesto en la patente holandesa nº 272.850, es decir, el llevar a cabo la oxidación propiamente dicha en ausencia de agua.

20. Resumiendo se puede comprobar que, de acuerdo con el estado actual de la técnica, es preciso realizar la esterificación protectora de los alcoholes producidos en la oxidación de hidrocarburos en condiciones de esterificación, o sea, bajo exclusión de agua. Ello es tanto más comprensible, cuanto que los ésteres
25. del ácido bórico formados son divididos en una fase de hidrólisis

316744

23 AG



siguiente a la oxidación, exclusivamente por medio de tratamiento con agua caliente, en el alcohol libre y ácido bórico acuoso. El que de acuerdo con el estado actual de la técnica, la oxidación tenga que llevarse a cabo en ausencia de agua, se desprende de la bibliografía siguiente: (Chimie et Industrie, vol. 91, pag. 519 a 528, 1964; Petrochemie U.S.S.R, I, 2, pag. 244 a 254, 1961; Petrochemie U.S.S.R, I, 4, 527 a 539, 1961; Oel- und Fettindustrie U.S.S.R 4, pag. 26 a 29, 1963; Chem.Wiss.Ind. U.S.S.R 1, pag. 273, 1956).

10. Se ha descubierto ahora que pueden obtenerse ventajosamente alcoholes mediante oxidación de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos en fase líquida con gases que contenga oxígeno, a temperaturas elevadas y formándose ésteres del ácido bórico y mediante hidrólisis siguiente de los ésteres formados, si durante todo el tiempo de oxidación se agrega continuamente al hidrocarburo ácido bórico acuoso, conforme a la formación de los alcoholes.

Hidrocarburos apropiados para la oxidación, son los carburos alifáticos saturados con al menos 10 átomos de carbono, o bien los hidrocarburos cicloalifáticos con por lo menos 6 átomos de carbono. También se pueden utilizar mezclas de los hidrocarburos citados. Mencionaremos a manera de ejemplo el ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, en especial ciclodecano, cicloundecano y ciclodocedano. Ejemplos de hidrocarburos alifáticos son el decano, undecano, dodecano, tridécano, tetrade-



cano, pudiendo emplearse en especial las mezclas que se obtienen cuando se fabrican determinadas fracciones estrechas de ebullición de las parafinas mencionadas.

5. Un ácido bórico acuoso apropiado, es el ácido ortobórico cristálinó húmedo, tal como, por ejemplo, se obtiene después de la hidrólisis de los ésteres del ácido bórico producidos en la oxidación a partir de la solución acuosa de ácido bórico en caliente, o bien mediante filtración o centrifugación. Este ácido bórico posee generalmente un contenido de agua de 5 a 30% en peso.

10. Ahora bien, con especial ventaja se emplea la propia solución acuosa de ácido bórico, saturada en caliente, tal como se obtiene en la saponificación de los ésteres del ácido bórico. La solución caliente de ácido bórico tiene generalmente una temperatura de aproximadamente 90 a 100°C, y puede, sin más ni más, ser retirada de la fase de hidrólisis y devuelta a la fase de oxidación, con lo que el ácido bórico en ella contenido, es sometido a un proceso constante de circulación.

15. Resulta especialmente ventajoso, llevar a cabo la hidrólisis de los ésteres del ácido bórico formados en la oxidación, con una cantidad de agua lo más pequeña posible, convenientemente en una instalación lavadora a contracorriente, de manera que los ésteres del ácido bórico se saponifican cuantitativamente, mientras que la cantidad de agua baste justamente para formar una solución de ácido bórico saturada entre 90 y 100°C. Otra



- posibilidad de reducir la cantidad de agua conducida en ciclo, estriba en llevar a cabo la saponificación de los ésteres del ácido bórico a presión elevada, con lo que las temperaturas más elevadas que ello hace posible, permiten una concentración más elevada del ácido bórico. En este método se utilizarán presiones, que no requieran medidas técnicas especiales, por ejemplo, presiones de 0 a 1 atm manométricas y, por consiguiente, temperaturas de 100 a 120°C. La cantidad de ácido bórico a introducir en el reactor, depende, como es sabido, de la reacción, es decir, que se emplea a lo máximo en cantidades equivalentes al alcohol que se produce primeramente.
- 5.
  - 10.

- La oxidación de los hidrocarburos se lleva a cabo en condiciones en sí conocidas, por ejemplo, a temperaturas de entre 130 y 190°C, preferentemente entre 160 y 180°C y, en caso necesario, a presiones elevadas, por ejemplo, de 1 a 3 atm. manométricas. El consumo oscila durante la oxidación entre 5 y 40%. Como gases con contenido de oxígeno, deben considerarse gases con 3 a 20 % volumétricos de oxígeno. Convenientemente se utilizará aire que, eventualmente, puede ser diluido mediante gases inertes, tales como nitrógeno. El procedimiento de oxidación puede realizarse, tanto de manera discontinua, como también de manera continua, si bien se dará preferencia al método de trabajo continuo.
- 15.
  - 20.

- Si el procedimiento de oxidación se lleva a cabo de manera discontinua, entonces, no obstante, se introducirá el ácido
- 25.



- bórico acuoso en el hidrocarburo puesto a la temperatura de la reacción, al mismo tiempo que se inicia la alimentación de oxígeno, y en forma de solución caliente o de ácido bórico cristallino húmedo, realizándose la adición a medida que se forma el
5. alcohol y de manera continua, es decir, a lo máximo en cantidades equivalentes a las del alcohol obtenido en la oxidación. El ácido bórico acuoso se inyecta convenientemente en el reactor con ayuda de un tubo sumergido, pudiendo dicho tubo terminar un poco por debajo de la superficie del líquido. El agua evaporada
  10. se extrae del reactor junto con el aire descendente de la oxidación, y el hidrocarburo arrastrado, una vez separado, es devuelto al reactor. Debe considerarse como especialmente ventajoso en esta adición dosificada continua de la solución acuosa de ácido bórico, el que el calor de la reacción producido durante la oxidación, puede ser derivado por la evaporación del
  15. agua incorporada, sin necesidad de dispositivos adicionales. Además de estas ventajas de tipo termotécnico y del balance de energía con ello mejorado, se suprimen los inconvenientes de los procedimientos conocidos, a saber, el tratamiento de la solución acuosa que se obtiene en la saponificación de los ésteres
  20. del ácido bórico, para convertirla en una instalación especial en ácido bórico deshidratado seco, así como la energía adicional requerida por la evaporación del agua antes de la oxidación propiamente dicha. Asimismo se evitan las dificultades inherentes
  25. a la dosificación de un polvo de partícula fina en un reac-

23



- 8 -

316744

tor, tales como el tener que vencer la presión del aire que abandona el reactor y el peligro de obturación de los dispositivos necesarios para la dosificación.

- Si el procedimiento de oxidación total se pone en práctica de manera continua, entonces se conduce el hidrocarburo al reactor de la oxidación en flujo constante, de acuerdo con el consumo y el tiempo de permanencia deseado, extrayéndose el producto de la reacción en la misma forma, mientras que la oxidación, de la manera conocida, puede ser
5. dividida en varias fases individuales, por ejemplo, empleando una construcción en cascada. Ahora bien, la alimentación del ácido bórico acuoso, especialmente en forma de solución acuosa recuperada de la fase de hidrólisis, se lleva a cabo de exactamente la misma manera continua que ha sido descrita anteriormente para la oxidación discontinua. Si la fase de oxidación se divide en varios escalones individuales, se puede, naturalmente, distribuir la solución de ácido bórico a elección entre los diversos escalones individuales, de acuerdo con el correspondiente consumo.
  - 10.
  - 15.



316744

EJEMPLO 1º

Ejemplo comparativo.

5. a) En un recipiente con agitador, de 20 m<sup>3</sup> de capacidad, se oxidan 12.000 kg de ciclododecano con aire, en presencia de anhídrido del ácido bórico y de la manera en sí conocida, para obtener una mezcla de ciclododecanol y ciclododecanona.

10. A 150 - 180°C y durante un tiempo de aproximadamente 4 a 5 horas, se introducen 400 m<sup>3</sup> de aire a la hora, cuyo oxígeno se consume con ello en aproximadamente 80%. A la mezcla de la oxidación se le agregan de manera continua 100 kg de anhídrido del ácido bórico por hora. Cuando el consumo es de 33%, se interrumpe la oxidación, y el éster de ácido bórico formado, se saponifica a 90°C con 2200 l de agua. Con lo que se produce una solución saturada de ácido bórico. El producto de la oxidación, una vez que se ha separado dicha solución, se trata entonces, de la manera conocida, mediante destilación. El rendimiento de ciclodecanol y ciclododecanona es de 80,5% de la teoría, con relación al hidrocarburo transformado.

20. b) En las condiciones citadas en el ejemplo a), se introducen conforme al invento, de manera continua, 170 kg de un ácido ortobórico húmedo en el ciclododecano a oxidar, un poco por debajo de la superficie del líquido. El ácido ortobórico húmedo fue obtenido mediante centrifugado de los cristales sedimentados de una solución caliente de hidrólisis de ácido bórico. El agua



evaporada se extrae con el aire restante y se separa del ciclo-  
dodecano arrastrado, que es devuelto al reactor. Después de sapo-  
nificación el éster del ácido bórico, se determina, para un con-  
sumo de 33%, un rendimiento de ciclododecanol y ciclododecanona  
5. de 81,6 % de la teoría.

E J E M P L O 2

En las condiciones citadas en el ejemplo 1a), se inyecta  
de manera continua el ácido bórico en forma de una solución de  
ácido bórico saturada a 90°C, un poco por debajo de la superfi-  
10. cie del líquido, ascendiendo la cantidad por hora a 440 l. El agua  
es extraída, lo mismo que en el ejemplo 1b), junto con el aire  
restante, separándose el ciclododecano arrastrado, que es devuel-  
to al reactor. Con un consumo de 33%, el rendimiento de ciclodo-  
dodecanol y ciclododecanona (5 : 1 ), asciende a 79,8% de la  
15. teoría.

E J E M P L O 3

En un recipiente con agitador, de 1 m<sup>3</sup> de capacidad, se  
someten 500 kg de ciclododecano a una oxidación continua por ai-  
re. A una temperatura de aproximadamente 170°C, se hacen entrar  
20. 25 m<sup>3</sup> de aire a la hora, cuyo oxígeno se consume en aproxima-  
damente 80%. El reactor es alimentado con 125 kg de ciclodo-



- decano fresco a la hora, extrayéndose la cantidad correspondiente de producto oxidado de manera continua, que es conducido a su tratamiento ulterior. A través de un tubo sumergido, que desemboca un poco por debajo del nivel del líquido, se agrega a la mezcla de la oxidación continuamente una solución acuosa de ácido ortobórico, calentada a aproximadamente 95°C, en una cantidad de alrededor de 40 l/h y con un contenido de ácido ortobórico de aproximadamente 8,4 kg/h.
- 5.

- Con un tiempo de permanencia de 4 horas, proporciona el tratamiento del producto oxidado un consumo de ciclododecano de aproximadamente 25%, con un rendimiento de ciclododecanol y ciclododecanona respecto a dicho consumo, de 78% molar. Los dos compuestos se obtienen en la proporción de 4 : 1.
- 10.

E J E M P L O 4

15. En un recipiente con agitador, de 20 m<sup>3</sup> de capacidad, se oxidan 900 kg de n-tetradecano. Después de precalentado el n-tetradecano a 190°C, se insuflan durante 4 horas 400 m<sup>3</sup> de aire a la hora, cuyo oxígeno es absorbido en aproximadamente 80%. Durante todo el tiempo de la reacción, se introducen en el reactor,
20. a través de un tubo de entrada que desemboca un poco por encima de la superficie del líquido, 398 kg a la hora de una solución al 20% de ácido ortobórico calentada a 90°C. Formando una ligera espuma, destila el agua inmediatamente en la medida en que



23 AGO

316744

es alimentada y es separada en un refrigerador de gases de salida. El n-tetradecano posiblemente arrastrado, vuelve al reactor.

Una vez terminada la oxidación, se trata el producto de la reacción mediante hidrólisis, de la manera en sí conocida,

5. y se determina el rendimiento.

Con un consumo de aproximadamente 22% del n-tetradecano empleado, resulta un rendimiento de n-tetradecanol y tetradecanona de 71% de la teoría. La proporción entre alcohol y cetona, es de alrededor de 4:1.

10. Los mismos resultados se obtienen si en lugar de los hidrocarburos citados, se emplean los hidrocarburos mencionados en la página 3 de la descripción.



- 15 -

316744

N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana C 33 707 IVb/12o depositada el 24 de Agosto de 1965, y que se declaran como nuevas y de,propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Un procedimiento para la obtención de alcoholes mediante la oxidación de hidrocarburos, en fase líquida con ayuda de gases que contienen oxígeno, a temperaturas elevadas y formando ésteres del ácido bórico para a continuación hidrolizar los ésteres formados, caracterizado porque durante todo el tiempo de la oxidación se agregan al hidrocarburo continuamente cantidades de ácido bórico acuoso conforme con la formación de los alcoholes.
10. 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse una solución acuosa de ácido bórico saturada en caliente, tal como se forma en la saponificación de los ésteres de ácido bórico producidos en la reacción.
15. 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por emplearse un ácido ortobórico cristalino humedecido en agua.
- 20.



316744

4. Un procedimiento para la obtención de alcoholes mediante la oxidación de hidrocarburos.

Segun se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 23 AGO, 1965

P. a.

JAIME ISERN

P. P.