



P.- 30.849

Case 1098

27 ENE 1966

320845

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud de

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

formulada el 17 de diciembre de 1.965 con el número 320.845

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSIÓN DE HIDROCARBUROS SATURADOS EN ALCOHOLES "

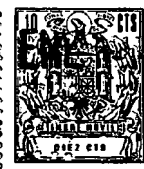
La presente invención se refiere a un procedimiento para oxidar hidrocarburos saturados, para formar alcoholes, y, en particular, para efectuar dicha oxidación al tiempo que se inhibe la formación de productos superiores de oxidación.

5 Los alcoholes, particularmente los alcoholes de 6 y más carbonos, se emplean extensamente como disolventes en preparaciones medicinales y cosméticas, en la manufacture de perfumes, como extractores y disolventes de materiales en la cas y barnices, como agentes de alcoholación en la preparación de detergentes sintéticos, y como productos intermedios

10

320845

27



en síntesis orgánica, por ejemplo en la manufactura de pl
as
tificantes para resinas sintéticas.

La oxidación de hidrocarburos saturados utilizando
oxígeno atmosférico como un agente de oxidación ha sido reco
nocida desde hace mucho tiempo como un medio para producir -
alcoholes y/o cetonas. Sin embargo, el producto de la reac
ción de oxidación, resultante de la oxidación de hidrocarbu
ros saturados, comprende invariablemente una mezcla de pro
ductos de oxidación de primera, segunda y tercera etapas, por
ejemplo alcoholes, aldehidos, cetonas, ácidos carbóxicos,
y similares. En la producción de alcoholes es conveniente,
desde luego, evitar que la reacción de oxidación avance más
allá de la primera etapa de oxidación. Esto se ha conseguido
incorporando en la mezcla de reacción de oxidación un agente
"de captación", y para este fin se han empleado el ácido bó
rico y/o óxido bórico sustancialmente anhidros. El éster bó
rico que se forma inhibe la continuación de la oxidación, y
luego se hidroliza formando el alcohol deseado como producto,
y ácido bórico, en solución acuosa. El ácido bórico y/o óxi
do bórico se han de recuperar después en forma sustancialmen
te anhidra, antes de seguir usándolos como agente de capta
ción.

Sin embargo, el ácido bórico y/o óxido bórico sus
tancialmente anhidros son materiales sólidos, de manera que
forman una mezcla de reacción heterogénea con el reacciona
nte hidrocarbonado. Dado que tales reacciones son incómodas,
es muy conveniente utilizar un agente de captación que forme
una mezcla de reacción homogénea con el reaccionante hidrocar
bonado, para efectuar así mejor contacto y captación más efi
caz del alcohol producido. La presente invención utiliza un

320845

27 ENE



nuevo agente de captación, un metaborato de alcohol, que -
forma una mezcla de reacción homogénea con el reaccionante
hidrocarbonado, y además utiliza dicho metaborato de alcohol
lo en una operación de tipo continuo.

5 Por tanto, la presente invención proporciona un -
procedimiento para convertir hidrocarburos saturados en alcohol
holes, el cual comprende calentar el hidrocarburo saturado,
en contacto con un gas que contiene oxígeno, y con un metabo
rato de alcohol, bajo condiciones de reacción de oxidación,
10 y formar un ácido dialcohol bórico; someter a hidrólisis una
parte de dicho ácido dialcohol bórico, formando así el alcohol
deseado y ácido bórico; separar y recuperar el alcohol -
como producto; hacer reaccionar dicho ácido bórico con otra
parte de dicho ácido dialcohol bórico, formando metaborato -
15 de alcohol; y hacer reaccionar este último con más hidrocar
buro saturado y gas que contiene oxígeno.

Según una realización específica de la invención,
se produce alcohol ciclohexílico calentando ciclohexano en -
contacto con aire y metaborato de ciclohexilo, a una tempera
20 tura de aproximadamente 140 a aproximadamente 180°C, forman-
do ácido diciclohexil bórico; separando de aproximadamente
45 a aproximadamente 55% de dicho ácido diciclohexil bórico;
hidrolizando el mismo, para formar el alcohol ciclohexílico
deseado y ácido bórico acuoso; recuperando por separado de la
25 mezcla de reacción de hidrólisis el alcohol ciclohexílico pro
ducido, y dicho ácido bórico acuoso; haciendo reaccionar di-
cho ácido bórico acuoso con la parte restante de ácido dici-
clohexil bórico, a una temperatura de aproximadamente 100 a
aproximadamente 250°C, para formar metaborato de ciclohexilo;
30 recuperando este último, en estado sustancialmente anhidro;

320845



y calentándolo con más material de partida de ciclohexano, y aire.

5 El hidrocarburo saturado que se puede utilizar como material de partida contiene preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono; puede ser alicíclico o alifático. Entre los hidrocarburos saturados adecuados se incluyen el butano, isobutano, pentano, isopentano, y los diversos isómeros estructurales del hexano, heptano, octano, decano, dodecano, tetradecano, pentadecano, y similares.

10 También se incluyen el ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, ciclooctano, ciclodecano, ciclo-dodecano, y similares.

15 Preferiblemente se emplea una presión suficiente - para mantener al hidrocarburo en la fase líquida, y en muchos casos es suficiente la presión atmosférica o la presión autógena desarrollada durante el transcurso de la reacción de oxidación. Aunque la temperatura a que se efectúa la reacción - puede variar entre aproximadamente 100 y aproximadamente 225°C o más, preferiblemente sin exceder del punto de ebullición -

20 del hidrocarburo bajo las condiciones de reacción, se encuentra más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente - 140 a aproximadamente 180°C. También es preferible limitar - el tiempo de contacto de los reaccionantes, para efectuar - por cada paso una conversión de la carga de hidrocarburo sustancialmente menor que la total. Por ejemplo, es deseable -

25 mantener los reaccionantes en contacto, a las condiciones de reacción, durante un período de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 horas, al tiempo que se mantiene un nivel de conversión relativamente bajo, preferiblemente que no exceda de

30 aproximadamente el 30% de conversión por paso. La velocidad

320845

de oxidación se controla más fácilmente usando oxígeno molecular en forma de aire u otro gas que contenga oxígeno. Se prefiere además usar al menos un ligero exceso estequiométrico de metaborato de alcoholo, en relación con el nivel de conversión de hidrocarburo que se mantiene en el aparato de oxidación.

El procedimiento de la invención se describe más con referencia al diagrama de flujo esquemático que se muestra en el dibujo adjunto. Haciendo referencia al diagrama, se carga hidrocarburo saturado en el aparato de oxidación 1, mediante la tubería 2, y el metaborato de alcoholo se carga inicialmente en el mismo mediante la tubería 4. El oxígeno molecular, preferiblemente en forma de aire diluído con nitrógeno, se carga en el aparato de oxidación 1 mediante la tubería 3, y asciende a través de la masa turbulenta de hidrocarburo y metaborato de alcoholo, expulsándose por la cabeza, por la tubería 6, el exceso de gas. La corriente de gas sirve además para separar al agua de reacción de la mezcla de reacción de oxidación, sustancialmente a medida que se forma.

El efluente del aparato de oxidación, que comprende hidrocarburo sin convertir y un ácido dialcohol bórico, se retira por la tubería 7, y preferiblemente se distribuye sustancialmente por igual, por ejemplo de aproximadamente 45 a aproximadamente 55%, en dos corrientes independientes, pasando una por la tubería 8, para ser usada de la forma que se describirá más adelante, y continuando la otra por la tubería 7, hasta un fraccionador 9. En el fraccionador, el hidrocarburo sin convertir se destila por la cabeza y se recircula al aparato de oxidación 1, por la tubería 10 y la tubería 2, como parte de la alimentación de hidrocarburo al mismo. El áci



do dialcohol bórico se recupera del fraccionador 9 por la tubería 11, como fracción que hierve más alto, y pasa por la tubería 11 al hidrolizador 12.

5 En el hidrolizador 12, el ácido dialcohol bórico - se trata con agua admitida al mismo por la tubería 13, y se hidroliza formando el alcohol deseado, y ácido bórico. El alcohol producto se recupera por la tubería 14 como la capa superior de dos capas de líquidos inmiscibles que se forman en el hidrolizador 12. La capa inferior, que comprende ácido bórico en solución acuosa, se retira del hidrolizador 12, pasando por la tubería 15 a combinarse con aquella parte del efluente del aparato de oxidación que se separó por la tubería 8, como se ha dicho antes, y desde allí al secador 16.

10 El secador 16 se mantiene bajo condiciones que - efectúan la separación de agua del hidrocarburo, ácido bórico y ácido dialcohol bórico, y bajo condiciones que efectúan la reacción del ácido bórico con el ácido dialcohol bórico, formando metaborato de alcohol. Esta última reacción se efectúa convenientemente a una temperatura comprendida entre aproximadamente 100 y aproximadamente 250°C, siendo dicho intervalo de temperatura adecuado también para la separación de agua. Desde luego, el agua se separa convenientemente a presión reducida, en cuyo caso se ha de emplear una temperatura de al menos 50°C para efectuar la reacción del ácido bórico y ácido dialcohol bórico a una velocidad adecuada. Se dispone una tubería 17 de cabeza, para separar agua del secador - 16. El metaborato de alcohol se recupera por la tubería 5, en solución en hidrocarburo, y se recircula al aparato de oxidación 1, como agente de captación para el alcohol posteriormente formado en el mismo.

15

20

25

30



Los metaboratos de alcoholo usados como agentes de captación según la presente invención son, como caso práctico, derivados del material de alimentación hidrocarbonado. concreto. Por ejemplo, cuando el material de alimentación hidrocarbonado es dodecano, el metaborato de alcoholo es metaborato de dodecilo, y el ácido dialcohol bórico que se forma de partir de él es el ácido didodecil bórico.

La descripción del procedimiento de la presente invención se ha presentado con referencia a un diagrama de flujo esquemático en el que se representa una realización de la invención. Se pueden realizar diversas modificaciones de la invención sin salir del ámbito de la invención, tal como se presenta en las reivindicaciones adjuntas. Por ejemplo, una de las características de la presente invención está en la separación y distribución del producto de oxidación, ácido dialcohol bórico, en dos corrientes independientes, una de las cuales se hidroliza para producir el alcohol deseado y ácido bórico, combinándose la otra y haciéndose reaccionar con el ácido bórico producto de la hidrólisis, para volver a formar el agente de captación, metaborato de alcoholo. Así, el efluente del aparato de oxidación, en vez de ser separado en dos corrientes independientes, como se ha descrito, se puede cargar completamente en el fraccionador, para separar el hidrocarburo sin convertir, y la fracción de ácido dialcohol bórico, que hierve más alto, se puede recuperar y separar en dos corrientes, una de las cuales se hidroliza, para producir el alcohol deseado como producto y ácido bórico, combinándose la otra y haciéndose reaccionar con el ácido bórico producto de la hidrólisis, para volver a formar el agente de captación, metaborato de alcoholo. Como alternativa, el efluente



te del aparato de oxidación se puede dividir en dos corrientes independientes, tal como se ha descrito, y una corriente se puede hidrolizar en presencia del hidrocarburo sin conver
tir, produciendo el alcohol deseado y ácido bórico, combinán
5 dose después la otra corriente con el ácido bórico, próducto de la hidrólisis, y haciéndose reaccionar el ácido diatcohil bórico y el ácido bórico, para volver a formar el agénte de captación, metaborato de alcohol.

Los alcoholes preparados según el procedimiento de
10 la invención contienen generalmente pequeñas cantidades de - productos de oxidación tipo cetona y/o aldehído. La parte - carbonílica del alcohol producido se convierte fácilmente en alcohol, tratando el alcohol producido, mezclado con hidrógeno, en contacto con un catalizador de hidrogenación, ba
15 jo condiciones de hidrogenación, tales como las descritas en general en la técnica. Por ejemplo, la parte de cetona y/o - aldehído del alcohol producido se hidrogena fácilmente a alcohol, usando un catalizador de hidrogenación tal como cobre, óxido de cinc, óxido de cromo, óxido de manganeso, óxido de
20 níquel, etc, y también catalizadores de metal noble, tales - como platino, paladio, o sus óxidos. Las temperaturas de hidrogenación están comprendidas generalmente entre aproximadamente 25 y aproximadamente 250°C. La relación entre el hidrógeno y la cetona y/o aldehído empleados se expresa general-
25 mente en términos de la presión parcial de hidrógeno, y puede ser de aproximadamente 0,68 a aproximadamente 272 atm, según la naturaleza del alcohol producido. En general, una mayor - presión producirá una mayor velocidad de reacción.

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar
30 más el procedimiento de la presente invención.

320845

27



Ejemplo 1

5 Se prepara una mezcla de metaborato de dodecilo y dodecano, de la forma siguiente: 6,12 g de óxido bórico, 32,8 g de alcohol dodecílico y 100 g de dodecano se agitan juntos y se calientan a una temperatura de 170 a 190°C. El agua de reacción se separa continuamente de la mezcla de reacción, recuperándola como mezcla azeotrópica con dodecano, en un condensador de cabeza, recuperándose el dodecano y devolviéndose a la mezcla de reacción. Al término de la reacción, lo que se pone en evidencia por la ausencia de agua en el condensado, se añade otra cantidad de dodecano a la mezcla de reacción, de forma que la mezcla de reacción comprenda aproximadamente 15% en peso de metaborato de dodecilo, y 85% en peso de dodecano.

15 La temperatura de la mezcla de reacción se disminuye a aproximadamente 154°C, se dispone la mezcla en un aparato de oxidación, y se hace burbujear a través de la mezcla de reacción un gas que comprende aire diluido con nitrógeno, de forma que contenga aproximadamente 2,6% de oxígeno, en cantidad de 0,569 moles/hora, durante un período de 8 horas.

20 La mezcla de reacción resultante, denominada en lo sucesivo el producto oxidado, se divide en dos partes sustancialmente iguales. El dodecano sin reaccionar se destila de la primera parte, y la fracción residual de borato, que comprende ácido didodecil bórico, se hidroliza con agua caliente. El producto de hidrólisis, alcohol dodecílico, se recupera como la capa superior de dos capas de líquidos inmiscibles. La capa inferior, que comprende ácido bórico acuoso, se combina con la segunda parte del producto oxidado, y se calienta



con el mismo en un recipiente de destilación, a de 100 a -
160°C. La parte de agua se separa por destilación, como mez-
cla aceotrópica con dodecano, recuperándose el dodecano y -
combinándose con el producto de hidrólisis en el recipiente
5 de destilación. El residuo que queda en el recipiente es una
solución de metaborato de dodecilo en dodecano. Dicho residuo,
junto con dodecano adicional, alimentado en cantidad tal que
forme una mezcla de reacción que comprenda aproximadamente
15% en peso de metaborato de dodecilo y aproximadamente 85%
10 en peso de dodecano, se dispone en el aparato de oxidación,
y se hace burbujear a través de la última mezcla de reacción
mencionada, como antes se ha descrito, aire diluido con ni-
trógeno de manera que contenga aproximadamente 2,6% de oxíge-
no. El rendimiento final de producto, incluyendo aproxima-
15 damente 13,3% de cetona C₁₂, es de aproximadamente 79,3%.

Ejemplo 2

Se prepara una mezcla de metaborato de ciclohexilo
en ciclohexano, agitando juntos 311 g de óxido bórico y 100,2
g de ciclohexanol, y calentando a aproximadamente 100 a 140°C.
20 El agua de reacción se separa continuamente de la mezcla de
reacción, recuperando la misma en un condensador de cabeza,
y devolviendo el ciclohexanol al reactor. Al término de la -
reacción, lo que se pone en evidencia por la ausencia de agua
en el condensado, se añaden 3000 g de ciclohexano, y se sitúa
25 la mezcla en un aparato de oxidación.

Se eleva la temperatura de la mezcla a aproxima-
damente 165°C, y se burbujea a través de la mezcla de reacción
un gas que comprende aire diluido con nitrógeno, de forma que



contenga aproximadamente 6,5% de oxígeno, en cantidad de -
23,93 litros normales por hora, durante un período de 8 horas.
La presión se mantiene en 9,5 atm. El gas de cabeza se enfría,
para condensar agua y ciclohexano. El condensado, de dos fa-
5 ses, se lleva luego a un separador, donde se separa ciclohe
xano y se devuelve al reactor, y se decanta el agua.

La mezcla de reacción resultante, denominada en lo
sucesivo el producto oxidado, se divide en dos partes sustan-
cialmente iguales. De la primera parte se destila el ciclohe
10 xano sin reaccionar, y la fracción residual de borato, que
comprende ácido dicitclohexil bórico, se hidroliza con agua -
caliente. El ciclohexanol, producto de hidrólisis, se recupe-
ra como la capa superior de dos capas de líquidos inmisci-
bles. La capa inferior, que comprende ácido bórico acuoso,
15 se combina con la segunda parte del producto oxidado, y se -
calienta con ella en un recipiente de destilación, a de 100
a 160°C. La parte de agua se separa por destilación, como -
mezcla aceotrópica con ciclohexano, recuperándose el ciclo-
hexano y combinándose con el producto oxidado en el recipien-
20 te de destilación. El residuo que queda en el recipiente es
una solución de metaborato de ciclohexilo en ciclohexano.

Dicho residuo, junto con una alimentación adicional de ciclo-
hexano, en cantidad tal que forme una mezcla de reacción que
comprende aproximadamente 15% en peso de metaborato de ciclo-
25 hexilo y aproximadamente 85% en peso de ciclohexano, se si-
túa en el aparato de oxidación, y se hace burbujear a través
de esta última mezcla de reacción mencionada, de la forma an-
tes descrita, aire diluido con nitrógeno, de manera que con-
tenga aproximadamente 6,5% de oxígeno. El rendimiento final
30 es de aproximadamente 85%, para una conversión del 15%.



La presente solicitud, que corresponde a la presen
tada en Estados Unidos de América, con fecha 21 de diciembre
de 1.964, bajo el número 419.810, se acoge a los beneficios
del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus-
trial.

5

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva que se pre
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para la conversión de hidro-
carburos saturados en alcoholes, que comprende calentar el
hidrocarburo saturado en contacto con un gas que contiene -
oxígeno, y con un metaborato de alcoholo, en condiciones de
reacción de oxidación y formar un ácido dialcohol bórico, so
meter una parte de dicho ácido dialcohol bórico a hidrólisis
formando así el alcohol deseado y ácido bórico, separar y re
cuperar el alcohol como producto, hacer reaccionar dicho áci
do bórico con otra parte de dicho ácido dialcohol bórico pa-
ra formar metaborato de alcoholo y hacer reaccionar el último
con más hidrocarburo saturado y gas que contiene oxígeno.

15

20

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el
que el hidrocarburo saturado es calentado en contacto con el
gas que contiene oxígeno y el metaborato de alcoholo a una -
temperatura dentro del margen de 100° a 225°C.

25

3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el
que el hidrocarburo saturado es calentado en contacto con el



gas que contiene oxígeno y con el metaborato de alcoholilo a una temperatura dentro del margen de 140° a 180°C.

5 4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidrocarburo saturado es calentado en contacto con aire y metaborato de alcoholilo.

5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidrocarburo saturado es calentado en contacto con metaborato de alcoholilo y aire que ha sido diluído con nitrógeno.

10 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el grupo alcoholilo del metaborato de alcoholilo se deriva del hidrocarburo saturado.

15 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la parte de ácido dialcoholil bórico, que está sometida a hidrólisis, representa de aproximadamente 45% a aproximadamente 55% del ácido dialcoholil bórico formado en la reacción de oxidación.

20 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la proporción de hidrocarburo saturado, gas que contiene oxígeno y metaborato de alcoholilo, y el tiempo de la reacción de oxidación son regulados de modo que la conversión de hidrocarburo saturado no sobrepase aproximadamente 30% por pasada.

25 9.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el calentamiento del hidrocarburo saturado en contacto con el gas que contiene oxígeno y metaborato de alcoholilo en condiciones de oxidación produce una mezcla de reacción de oxidación que contiene ácido dialcoholil bórico e hidrocarburos sin reaccionar, se divide dicha mezcla de reacción en dos partes, se somete la primera parte a des

30



tilación para separar hidrocarburos sin reaccionar del ácido dialcohol bórico antes de la hidrólisis de éste, y la segunda parte de dicha mezcla de reacción se pone en contacto con el ácido bórico formado en la reacción de hidrólisis, a una temperatura dentro del margen de 100° a 250°C, para efectuar de este modo la reacción entre el ácido bórico y el ácido dialcohol bórico.

5
10
10.- El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la reacción entre el ácido bórico y el ácido dialcohol bórico se efectúa bajo condiciones en las cuales se separa agua de la mezcla de reacción.

11.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el hidrocarburo saturado contiene de 4 a 20 átomos de carbono.

15
12.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el hidrocarburo saturado comprende dodecano, y se recupera dodecanol como producto del procedimiento.

20
13.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el hidrocarburo saturado comprende ciclohexano, y se recupera ciclohexanol como producto del procedimiento.

14.- Un procedimiento para la conversión de hidrocarburos saturados en alcoholes.

25
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

320845

27 EN



Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 ENE 1965

P.A.

Alberto de Elzaburg
Por Poder

