

332285

PATENTE DE INVENCION

Your Case No.839-Spain.

Memoria Descriptiva

15 00



sobre

"Procedimiento para la oxidación de un
hidrocarburo en fase líquida"

==.==.==.==.==.==

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

==.==.==.==.==.==

Este invento se refiere a la oxidación de hidrocarburos y se relaciona especialmente con perfeccionamientos para evitar el depósito de material resinoso que se forma en algunas oxidaciones de hidrocarburos.

5. Recientemente se han realizado adelantos impor



- tantes en la oxidación parcial de hidrocarburos con oxígeno molecular. En especial, estos adelantos implican el poner en contacto hidrocarburos en la fase líquida con oxígeno molecular en condiciones oxidantes,
5. en presencia de compuestos de boro, tales como ácido metabórico. Mediante estos procedimientos, la selectividad de la oxidación a los productos de oxidación deseados, se mejora en grado muy apreciable. Como resultado de estas oxidaciones, se obtiene un éster borato
10. que contiene mezcla de la reacción de oxidación, que se hidroliza por contacto con una corriente acuosa con objeto de liberar el alcohol producto de reacción. La mezcla de hidrólisis se somete corrientemente a una separación de fases a fin de separar un producto orgánico de oxidación, que contiene mezcla, de la fase acuosa de
15. ácido bórico. La fase orgánica se trabaja de acuerdo con distintas técnicas, y se recuperan los productos valiosos. En el funcionamiento económico, la fase acuosa se trata para la recuperación de proporciones de ácido bórico que pueden usarse de nuevo en una nueva aplicación del procedimiento.
- 20.

- En estas técnicas, se ha comprobado que en un período continuo y prolongado de funcionamiento, se tropieza con determinadas dificultades de trabajo. Especialmente, se ha evidenciado que tiende a producirse una
25. acumulación de material insoluble resinoso de peso molecular elevado, en puntos del procedimiento en los que los productos orgánicos de oxidación están en contacto con corrientes acuosas del proceso. Se ha observado que
30. la acumulación de resina da por resultado el depósito



de material resinoso en las superficies del equipo, con los problemas inherentes de obstrucción y de transferencia reducida del calor, así como la contaminación de las corrientes del proceso.

5. Un objeto de este invento es proporcionar un método perfeccionado para la oxidación de hidrocarburos, en el que se reduzcan de modo significativo, los problemas debidos al depósito de materiales resinosos.

10. Constituye un objeto especial de este invento el proporcionar la reducción, en el problema del depósito de resina, en un procedimiento que implique la oxidación continua de cicloalcanos incluyendo ciclohexano y ciclododecano.

15. Otros objetos resultarán evidentes de la descripción siguiente de este invento.

20. De acuerdo con este invento, el problema de la formación de resinas y su depósito, se aminoran mediante la provisión de envolver con gas inerte las corrientes acuosas del proceso. Se ha comprobado que, como resultado, la formación y depósito de las resinas se suprime acusadamente.

25. En la práctica anterior la mezcla de hidrocarburo para la reacción de oxidación se hidrolizaba y luego se sometía a la separación de fases con la recuperación de una fase orgánica que contenía hidrocarburo sin reaccionar y los importantes productos de la oxidación. Una fase inferior que contenía ácido bórico acuoso, se separaba y trataba para la recuperación de cantidades de ácido bórico. Este tratamiento implicaba
30. la cristalización, a bajas temperaturas, de cristales



de ácido bórico, y la separación de estos cristales del líquido madre acuoso de ácido bórico. El ácido bórico acuoso líquido madre, se hacía circular luego de nuevo a la zona de hidrólisis, y se utilizaba en ella como corriente acuosa de hidrólisis.

En procedimientos continuos, se disponían depósitos de almacenamiento o contención, en distintos intervalos del proceso. En especial, se disponían depósitos de almacenamiento o contención para la fase de ácido bórico acuoso, de la separación de fases de la hidrólisis, y para el líquido madre del ácido bórico, acuoso, de la separación de cristalización antes de hacer pasar de nuevo a la hidrólisis. La disposición de estas facilidades de almacenamiento, aseguraba que en todos los casos se disponía de un suministro adecuado de corriente y era también útil en los momentos de desequilibrio temporal de la instalación.

Las corrientes acuosas de ácido bórico, se almacenaban en depósitos bajo una atmósfera de aire, por ser esto más económico y mas conveniente y no juzgarse perjudicial. Sin embargo se observó que en condiciones de operación continua prolongada, tendían a formarse materiales resinosos insolubles de peso molecular elevado, que eventualmente se depositaban sobre las superficies del equipo y daban por resultado la obstrucción de éste, la reducción de la transmisión térmica, y la contaminación de las corrientes del procedimiento. De acuerdo con este invento, la formación de estos materiales resinosos se vence prácticamente envolviendo el líquido madre de la separación del ácido



bórico, en un gas inerte.

El dibujo adjunto representa esquemáticamente la aplicación práctica de este invento.

La zona 1 de la figura adjunta representa una zona de oxidación en la que un hidrocarburo se oxida en la fase líquida con oxígeno molecular, en presencia de un compuesto de boro, tal como un óxido de boro o ácido metabórico o materiales análogos. El efluente de oxidación después de la conversión adecuada (corrientemente alrededor de 4 a 25%) se retira y se hace pasar a la zona de hidrólisis en la que este efluente se pone en contacto con una corriente acuosa de hidrólisis, y los ésteres borato contenidos en el efluente de oxidación se hidrolizan en ácido bórico y en alcohol hidrocarburado. La corriente acuosa la hidrólisis se representa introducida a través de la tubería 3.

Desde la zona de hidrólisis 2, el efluente de hidrólisis pasa a la zona de separación 4, en la que la mezcla de hidrólisis se separa en una fase orgánica que contiene hidrocarburo sin reaccionar y los productos de oxidación de principio alcohol y cetona y una fase acuosa que contiene el ácido bórico disuelto. La fase orgánica se representa extraída a través de la tubería 5 y se procede con ella de acuerdo con los distintos tratamientos, para recuperar el hidrocarburo sin reaccionar que se hace circular de nuevo para recuperar los productos de reacción. Para fines de sencillez, no se representan los distintos tratamientos de esta fase orgánica.

Desde la zona 4, la fase acuosa se separa por



las tuberías 6 y se hace pasar a la zona de almacenamiento 7 y desde ella, a la zona de cristalización 8, en la que la corriente acuosa se enfría, cristalizándose el ácido bórico en ella contenido. Muy preferiblemente esta zona de cristalización es un tipo de cristalización en vacío, aunque cualquier medio equivalente de cristalización puede emplearse adecuadamente. Desde la zona 8, los cristales y la mezcla de ácido bórico acuoso pasan a la zona de separación 9, en la que los cristales de ácido bórico se separan, por ejemplo por filtración o centrifugado. Estos cristales de ácido son adecuadamente tratados de nuevo para posterior uso en la zona 1 de oxidación, con preferencia después de la deshidratación a una forma para la utilización óptima en la zona de oxidación. La corriente de líquido madre de ácido bórico acuoso, desde la zona de separación 9 se hace pasar al recipiente de almacenamiento 10, en el que el líquido madre se acumula antes de pasar como se precise a la zona de hidrólisis 2.

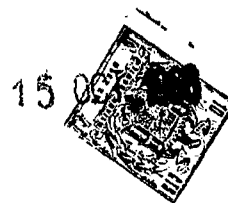
Es esencial para la aplicación práctica de este invento la envoltura con gas inerte del líquido madre del ácido bórico acuoso en zonas de almacenamiento 7 y 10. En la práctica de este invento, se mantiene sobre el líquido de estos depósitos de almacenamiento, una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono o similar. Es esencial que el oxígeno esté prácticamente libre por completo de la atmósfera que se halla en contacto con estas corrientes de ácido bórico acuoso. El líquido madre de la zona de



almacenamiento 10, se emplea como se precise para co
rriente acuosa de hidrólisis y se hace pasar de nue-
vo a la zona de hidrólisis por las tuberías 11 y 3.
Una corriente de purga o separación se extrae como
5. sea necesario a través de la tubería 12 y se añade
agua de composición, como convenga, por la línea 13.

Mediante la aplicación práctica de este in-
vento, tal como se ha descrito, los problemas de for
mación y depósito de material resinoso se reducen al
10. mínimo o se eliminan por completo en el proceso de
oxidación de hidrocarburos. Aunque la verdadera natu-
raleza de la formación de material resinoso de está
explicada, se ha determinado que en los procedimien-
tos se forman materiales que se acumulen en las co-
rrientes acuosas del procedimiento y que después de
15. una operación continua y prolongada que implica la
exposición al oxígeno molecular, se condensan en de-
pósitos resinosos indeseable. Mediante la práctica de
este invento en el que las corrientes acuosas almace-
nadas de ácido bórico se revisten en contratos con la
20. práctica anterior en la que estas corrientes se alma-
cenaban expuestas a la atmósfera, se consigue evitar
la acumulación de materiales resinosos y, por tanto,
se elimina prácticamente el problema del depósito.

Este invento es aplicable en general a la oxi
dación de hidrocarburos. Los hidrocarburos alifáticos
y cicloalifáticos, se han oxidado previamente en pre-
sencia del material de boro, y la mejora introducida
por este invento, se aplica en cualquiera de los pro-
25. cesos anteriores para la oxidación de hidrocarburos;
30.



- este invento es de aplicación especial en el proceso para la oxidación de cicloalcanos que incluyen ciclohexano, ciclopentano, cicloheptano, ciclooctano, dodecano, ciclododecano y similares. Este invento es aplicable también a compuestos alifáticos saturados o insaturados que incluyen hexano normal, heptano normal, decano normal, hexadecano normal, mezclas de, predominantemente, hidrocarburo normal, con en general 10 a 30 átomos de hidrocarburo o similares. Las condiciones de oxidación implican corrientemente aire como agente de oxidación, adecuadamente diluido con un gas inerte tal como nitrógeno a una concentración de oxígeno de 2 a 15%, aunque puede emplearse oxígeno molecular a cualquier concentración o de cualquier origen adecuado. Los compuestos de boro antiguos incluyen el ácido ortobórico (que se deshidrata rápidamente a una forma menos hidratada durante la reacción) el ácido metabórico, el ácido tetrabórico, el óxido de boro, los ésteres de ácido bórico y materiales análogos, comúnmente en cantidades de aproximadamente 0,1 a 15% en peso de la mezcla constituida por hidrocarburo y compuesto de boro.

- Las presiones empleadas en el sistema, son las necesarias para mantener la fase líquida por ejemplo alrededor de la presión atmosférica hasta 70 kg/cm² se han preconizado las temperaturas preferiblemente del orden de 140 a 180°C, aunque en general pueden usarse entre 100 y 250°C.

- El ejemplo siguiente sirve para aclarar una aplicación práctica adecuada de este invento.



EJEMPLO.- Se oxida ciclohexano en presencia de ácido metabórico para formar una mezcla de la que se recuperan con elevada selectividad, ciclohexanol y ciclohexanona. La oxidación se lleva a cabo de modo continuo como se indica en el dibujo adjunto. Una mezcla de ciclohexano y alrededor de 3% en peso de ácido metabórico, se carga en la zona de oxidación 1 y se oxida en dicha zona, por un gas oxidante que contiene aire diluído con nitrógeno hasta un contenido de oxígeno, de 10% aproximadamente en volumen. La oxidación se realiza a una temperatura de 165°C y una presión de unos 9,8 kg/cm². La oxidación se continua hasta reaccionar alrededor del 9% de ciclohexano.

El efluente de la zona de oxidación 1 se hace pasar continuamente a la zona de hidrólisis 2. El efluente se mezcla con una corriente acuosa de ácido bórico de hidrólisis, y se hidroliza en la zona 2. La hidrólisis se lleva a cabo a unos 80°C, y la cantidad de corriente de hidrólisis es aproximadamente el doble de la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con el éster borato en dicho efluente para formar ciclohexanol y ácido bórico.

Desde la zona de hidrólisis 2, la mezcla de hidrólisis se hace pasar a la zona de separación 4, donde la mezcla se deja posar en dos fases inmiscibles, que se retiran separadamente. La fase superior orgánica comprende esencialmente una solución de ciclohexanol y ciclohexanona en ciclohexano sin reaccionar. Esta fase orgánica se destila para separar el ciclohexano que vuelve a hacerse circular a la zona de oxidación y



para recuperar una fracción de ciclohexanol y ciclohexanona, que contiene alrededor de 78% del primero y aproximadamente 7% de la segunda.

5. La fase acuosa de la zona de separación 4, se hace pasar a la zona de almacenamiento 7 y desde ella a la zona 8 de cristalización en vacío, en la que la temperatura se reduce a unos 30°C, por evaporación en vacío. Los cristales de ácido bórico formados en la zona de cristalización 8, se separan por centrifugado
10. en la zona de separación 9. Estos cristales se amasan en ciclohexano y se deshidratan para formar una pasta de ácido metabórico en ciclohexano, antes de recircularse a la zona de oxidación.

15. El líquido madre acuoso de la zona de separación 9, se hace pasar a la zona de almacenamiento 10, y desde ella, por conductos 11 y 3, a la zona de hidrólisis 2. Una corriente de purga o separación en cantidad de 0,5% aproximadamente del líquido madre, se retira por la tubería 12 y se añade agua de composición por
20. la tubería 13, para compensar la corriente de purga retirada.

25. Las zonas de almacenamiento 7 y 10 son de construcción convencional y se mantienen parcialmente llenas de corriente acuosa líquida de proceso. Las zonas se aíslan de la atmósfera y se mantiene una atmósfera de protección de nitrógeno, en cada zona, por encima del nivel del líquido.

30. Después de un trabajo continuo prolongado del procedimiento, no se observa depósito alguno de materiales sólidos sobre las distintas superficies del equi-



no empleado en el proceso.

Por vía de contraste, cuando el proceso se aplica análogamente pero las zonas de almacenamiento 7 y 10 están expuestas a una atmósfera de aire, se forma sólidos negros en la corriente acuosa de hidrólisis, que se depositan en las distintas superficies del equipo, dando lugar a dificultades en el funcionamiento y a la interrupción eventual del trabajo.

Se obtienen resultados análogos en la oxidación de otros hidrocarburos y con el empleo de otros gases inertes de cobertura como antes se indicó.

- N O T A -

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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE UN HIDROCARBURO EN FASE LIQUIDA", caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la oxidación de un hidrocarburo en fase líquida, caracterizado porque comprende oxidar con oxígeno molecular un hidrocarburo en presencia de un compuesto que forma un éster borato con el alcohol producto de la oxidación, hidrolizar la mezcla de oxidación, separar la mezcla de hidrólisis en una fase orgánica y una fase acuosa que contiene ácido bórico, cristalizar dicha fase acuosa, separar los cristales de



15 OCT. 1966

ácido bórico del líquido madre del ácido bórico acuoso, y recircular este líquido madre a la hidrólisis, envolviéndose la fase que contiene ácido bórico acuoso de la hidrólisis y dicho líquido madre acuoso en un gas inerte.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho hidrocarburo es ciclohexano.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas inerte es nitrógeno.

4.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE UN HIDROCARBURO EN FASE LIQUIDA", tal y como queda substancialmente descrita en la presente memoria, y en el dibujo adjunto.

Esta memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

HALCON INTERNACIONAL S.A. SING.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz