



1^{er}. CERTIFICADO DE ADICION

=====
Your Case Nº 745A.Spain.
=====

340 449

Memoria Descriptiva

sobre

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 316.812, concedida el 19 de octubre de 1965, por : "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OXIDACION PARCIAL DE HIDROCARBUROS".

Solicitante: HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana, residente en : 2, Park Avenue, NEW YORK, N.Y. 10016, EE.UU. de A.

La presente invención, se refiere a mejoras aportadas a la patente española Nº 316.812, concedida el 19 de octubre de 1965.

5. El presente invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la oxidación continua de

340449



hidrocarburos saturados. En particular, el invento se refiere a un procedimiento perfeccionado por el que se somete un hidrocarburo saturado, tal como ciclohexano, a oxidación por oxígeno molecular de forma continua en una pluralidad de etapas de oxidación, cuya oxidación se desarrolla en presencia de un adyuvante de boro.

5.

10.

15.

La oxidación por oxígeno de los hidrocarburos como el ciclohexano tiene una gran importancia comercial. Anteriormente se han desarrollado procedimientos para llevar a cabo esta reacción, tanto de una forma continua, como en lotes al objeto de producir una mezcla de reacción que contuviera productos químicos de la importancia del ciclohexanol y ciclohexanona. En las instalaciones de gran volumen comercial, es preferible que por razones comerciales, de economía y calidad del producto, se realice el procedimiento de una forma continua.

20.

25.

En las técnicas de oxidación empleadas anteriormente, los procesos continuos se han realizado de modo que la oxidación de la etapa de la reacción inicial se llevaba a cabo en condiciones de máxima dilución del producto en reacción. Fué diluyendo el producto en la etapa inicial de la reacción como se consiguió obtener la mayor selectividad de la reacción, por ejemplo, para el ciclohexanol y la ciclohexanona. La Patente Estadounidense 2.557.281 proporciona una descripción de dicha operación.

30.

En fecha reciente, se ha dado un avance importante en la oxidación de hidrocarburos saturados

340449



5. con oxígeno molecular. Este importante avance implica el disponer de un adyuvante de reacción, como un ácido metabórico durante la oxidación por oxígeno molecular. La disposición de este adyuvante ha perfeccionado en gran manera la selectividad de la reacción al alcohol correspondiente.

10. Desde hace algún tiempo se deseaba emplear la tecnología del proceso de elaboración continua al procedimiento perfeccionado en cuestión empleando un adyuvante de boro. No obstante, debido a las diferencias inherentes en los procedimientos, se averiguó que, aplicando de una forma directa las técnicas anteriores de proceso continuo que implicaban una alta dilución de los productos de la reacción, como el

15. reciclar en la primera etapa todo el hidrocarburo condensado, en los sistemas que empleaban adyuvante de boro, no se obtenía todo el potencial de uso de dicho adyuvante. Las selectividades de reacción en el sistema continuo se hallaban bastante por debajo

20. de lo que se pensó que se podría obtener.

Uno de los fines de este invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la oxidación continua de hidrocarburos saturados.

25. Otro fin adicional del invento es proporcionar un procedimiento perfeccionado para la oxidación continua de ciclohexano en una pluralidad de etapas de oxidación en presencia de un adyuvante de boro.

30. Otros fines del invento se pondrán de manifiesto en el transcurso de la descripción siguiente.

340449



Los planos adjuntos 1 y 2, ilustran en esquema una forma de realización del invento presente.

De acuerdo con el presente invento, se ha descubierto que para obtener la máxima selectividad

5. al alcohol correspondiente más cetona, es necesario que en una oxidación de hidrocarburo continua de etapas múltiples reaccione con el hidrocarburo la mayoría del oxígeno de la reacción, cuyo hidrocarburo contiene una concentración relativamente alta de productos de reacción.
10. En el presente invento, de una forma específica, se realiza la oxidación de modo que al menos el porcentaje A del oxígeno total reaccionado reacciona con hidrocarburo que contiene al menos 1,5 mol de hidrocarburo oxidado por 100 moles de hidrocarburo sin reaccionar más el hidrocarburo oxidado, en donde
$$A = \frac{x - 1,5 (100)}{x}$$
 y x es el porcentaje total de hidrocarburo que reacciona en la instalación. En una oxidación continua de etapas múltiples del ciclohexano, en la que se emplea un adyuvante de boro, el nivel de
20. concentración del producto de reacción en la primera etapa de reacción se mantiene al menos en 1,5 mol por ciento de los productos de oxidación del hidrocarburo y preferiblemente en un 2,0 por ciento basado en el hidrocarburo más el hidrocarburo oxidado. De esta forma, el oxígeno total reaccionado reacciona mientras
25. se halla en contacto con hidrocarburo que tiene al menos la concentración de 1,5% de los productos de oxidación y preferiblemente al menos el 2%, según se ha indicado anteriormente.



310449

La figura 1 ilustra una puesta en prácti-

ca del invento muy apropiada. Tomando esta figura por referencia, en una instalación para la oxidación continua se dispone de tres reactores de oxidación separados, numerados respectivamente 1, 2 y 3. Cada uno de estos reactores está equipado con un condensador y un decantador que permiten la condensación de los vapores que escapan de cada reactor, la decantación de los vapores condensados y la devolución del hidrocarburo separado a la zona de reacción.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

En la oxidación continua, se alimenta en el reactor 1 a través de la línea 4 una lechada de hidrocarburo y adyuvante de boro sólido finamente dividido. Se alimenta un gas con contenido de oxígeno molecular en la instalación a través de la línea 5 y en cada reactor particular a través de las líneas 6, 7 y 8. Los vapores separados de cada reactor se condensan en el condensador 9 y se decantan en el recipiente 10. Se tira la capa inferior de agua y la fase superior de hidrocarburo se devuelve al reactor 1. De preferencia, la reacción en cada uno de los reactores se desarrolla a una temperatura comprendida entre 100-300°C, y mejor aún entre 140-180°C y a una presión de 0,70 a 35,15 kg/cm² suficiente para mantener una fase líquida en el reactor al par que para permitir la ebullición del hidrocarburo y la extracción de los vapores de hidrocarburo y agua. Se proporciona calor según se necesite para asegurar la ebullición del hidrocarburo y la presión parcial del vapor de agua en la instalación.

340449



- Como aspecto crítico del presente invento, se regula la operación en la instalación de modo que la mezcla en el reactor 1 contenga al menos 1,5 mol por ciento de productos de oxidación basado en el
5. hidrocarburo reaccionado. La conversión en el primer reactor se ajusta mediante prácticas normales de ingeniería que comprenden la regulación de la cantidad de oxígeno molecular alimentado en este reactor y/o el tiempo de permanencia y demás operaciones por el
10. estilo. Es importante que el hidrocarburo condensado de los reactores no se devuelva todo al primer reactor según se hacía en los procedimientos empleados hasta el momento. Solamente se devuelve al primer reactor el hidrocarburo condensado que sale del mismo.
15. Una parte de la mezcla de reacción procedente del reactor 2 se saca continuamente y se dirige a través de la línea 11 al reactor 2. En este reactor, la reacción continúa extrayéndose vapores, condensándose en el condensador 12, separándose en el decantador 13 y devolviéndose el hidrocarburo al reactor 2.
20. Una parte de la mezcla de reacción del reactor 2 sale continuamente y pasa al reactor 3 en el que tiene lugar una oxidación adicional del hidrocarburo, según se pondrá de manifiesto a los expertos en el oficio. El condensador 15 y el decantador 16 se emplean en unión al reactor 3. La mezcla de reacción final se saca del reactor 3 por medio de la línea 16. Esta mezcla de reacción contiene principalmente ésteres de borato del alcohol formado por oxidación del
25. hidrocarburo en el hidrocarburo sin reaccionar. Esta
- 30.

340449



mezcla se puede trabajar mediante procedimientos normales, como hidrólisis, para recuperar los valiosos componentes de dicha mezcla.

5. Se pondrá de manifiesto que, a pesar de que se ha descrito un procedimiento empleando tres reactores en la forma de realización del invento, se puede emplear un número mayor o menor de reactores. De acuerdo con este invento, es esencial que más del $\frac{x - 1,5}{x}$ (100) por ciento del oxígeno absorbido en la operación continua se absorba en concentraciones molares de oxidato iguales o mayores que el 1,5% de conversión del hidrocarburo, siendo x la conversión general de hidrocarburo en los reactores de oxidación.
- 10.
15. La figura 2 ilustra otra modalidad del invento que emplea 4 reactores en serie y proporciona también un sistema común de condensación para los vapores procedentes de otros reactores.
20. El hidrocarburo se oxida de una forma continua empleando oxígeno molecular en un tren de 4 reactores. Tomando como referencia la figura 2, se introduce hidrocarburo nuevo en el cambiador de calor por contacto directo 101 por medio de la línea 102. En el cambiador de calor por contacto directo, se calienta el hidrocarburo por contacto con los vapores de la reacción de oxidación que pasan al cambiador de calor por medio de la línea 103.
- 25.
30. Se introduce una lechada de hidrocarburo y ácido ortobórico en el deshidratador 104 por medio de la línea 105. En el deshidratador se deshi-

340⁸449



5. drata la lechada por contacto con los vapores que pasan al cambiador de calor del deshidratador 104 por medio de la línea 106. La lechada deshidratada de hidrocarburo y ácido metabórico pasa del deshidratador 104 por medio de la línea 107 al primero de la serie de reactores de oxidación, el reactor 108.

10. El hidrocarburo previamente calentado se saca del cambiador de calor 101 por medio de la línea 112. El chorro se divide en una parte que pasa por medio de la línea 113 al vaporizador 114. En el vaporizador el hidrocarburo se vaporiza parcialmente y los vapores de hidrocarburo pasan por vía de la línea 115 a cada uno de los cuatro reactores 108, 109, 15. 110 y 111 según se necesite con el fin de proporcionar el calor necesario para mantener la temperatura de reacción. Se saca hidrocarburo líquido del vaporizador 114 por medio de la línea 116.

20. En los reactores de oxidación, se oxida el hidrocarburo por medio de oxígeno molecular que se introduce en los reactores por vía de la línea 117. Es esencial para la práctica del presente invento el mantener la concentración de los materiales oxidados en los reactores de forma que al menos un porcentaje A del oxígeno que reacciona, en el que

25.
$$A = \frac{x - 1,5}{x} (100)$$
, siendo x la conversión de hidrocarburo, reacciones en una zona que tenga una concentración molar de un 1,5% por lo menos, de productos oxidados. La mezcla de la reacción del reactor 108 se saca de una forma continua por medio de la línea

30.

340449



- 118 y pasa al reactor 109. Igualmente, la mezcla de reacción del reactor 109 pasa por medio de la línea 119 al reactor 110, del reactor 110 por vía de la línea 120 al reactor 111, sacándose la mezcla final de la reacción por medio de la línea 121 y trabajándose según procedimientos conocidos para la recuperación de los productos de oxidación y reciclado del hidrocarburo que se haya reaccionado. Para simplificar, no se han ilustrado en el dibujo estas últimas etapas.
- 5.
- 10.
- Durante la operación continua, los vapores que comprenden hidrocarburo, nitrógeno y agua se sacan de cada uno de los reactores combinados, y pasan por vía de la línea 103 al cambiador de calor 101.
- 15.
- Del cambiador de calor 101 los vapores pasan por vía de la línea 106 al deshidratador 104 y de aquí por vía de la línea 122 al cambiador de calor por contacto directo 123. En este cambiador de calor 123 los vapores precalientan el hidrocarburo de reciclado que entra en el cambiador de calor por vía de la línea 124. Los vapores procedentes del cambiador de calor 123 pasan por medio de la línea 125 al condensador 126 donde se enfrían los vapores a una temperatura lo suficientemente baja para condensar prácticamente todo el agua e hidrocarburo contenidos en los mismos.
- 20.
- 25.
- La mezcla condensada pasa por medio de la línea 127 al separador 128, y los gases no condensados se sacan por medio de la línea 129. Una parte de estos gases se emplea convenientemente para diluir aire y formar el gas oxidante con contenido de oxígeno. El
- 30.



340449

- líquido pasa del separador 128 por medio de la línea 130 al decantador 131. Se separa una fase acuosa inferior por vía de la línea 132 y se tira. La fase orgánica, principalmente compuesta de hidrocarburo,
5. pasa por medio de la línea 124 al cambiador de calor 123. El hidrocarburo precalentado del cambiador de calor 123 pasa por vía de la línea 132 al cambiador de calor 101. El hidrocarburo calentado del cambiador de calor 101 que no ha pasado al vaporizador
10. 114 pasa por las líneas 112 y 133 de nuevo a las zonas de fraccionamiento.

- Es esencial para la práctica de este invento, que una cantidad sensible del hidrocarburo así devuelto pase por alto el primer reactor 108 y pase directamente a uno o más de los reactores 109, 110 y 111. Por este procedimiento de desviación, se puede mantener una concentración relativamente alta de producto de oxidación en el primer reactor 109 para satisfacer las exigencias prescritas de este invento para que el porcentaje del oxígeno reaccionado en la mezcla de la reacción tenga al menos un 1,5% de productos de oxidación. Según esta modalidad, el hidrocarburo devuelto que pasa por la línea 133 se distribuye por las líneas 135, 136, 137, 138 para
- 15.
- 20.
25. proporcionar las condiciones deseadas de concentración del producto de reacción en cada reactor.

- Es preferible que la conversión general del hidrocarburo en la instalación de elaboración continua sea de 4 a aproximadamente el 25% y, mejor aún, del 6 al 15% aproximadamente.
- 30.

340449



- El adyuvante de boro es un material sólido disperso en forma finamente dividida en la carga de hidrocarburo para la reacción. El ácido metabórico es el adyuvante preferido. Otros materiales que se pueden emplear comprenden el ácido ortobórico (que se deshidrata bajo las condiciones a las que funciona el reactor), ácido tetrabórico, ácido pirobórico, óxido de boro, y sus mezclas. Estos adyuvantes se emplean en cantidades comprendidas en el orden de aproximadamente 0,5 al 10% en peso del ciclohexano y, normalmente, del 1 al 5% del mismo.
- 5.
- 10.

- Como resultado de la operación especificada, la selectividad de la reacción mejora de forma sensible en la primera etapa de la reacción continua empleando una pluralidad de etapas de reacción separadas. Por ejemplo, con la misma instalación para reacción empleando la misma conversión general de hidrocarburo, cuando la operación se realiza según los principios de este invento, la selectividad a una mezcla de alcohol y cetona fluctúa del 5 al 15% más que en los procedimientos empleados en instalaciones anteriores de elaboración continua que requieran una dilución del producto de reacción relativamente alta en la primera etapa.
- 15.
- 20.
- 25.

- El invento se puede aplicar a la oxidación de hidrocarburos saturados en general y, en especial, a los cicloalcanos, como el ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclododecano y los derivados alquilos de los mismos, aún cuando el invento
- 30.



340449

se puede aplicar también a las parafinas de cadena directa o ramificada y a los derivados sustituidos.

En general, los hidrocarburos saturados que tienen de 4 a 20 átomos de carbono se pueden tratar con

5. gran ventaja empleando los procedimientos de este invento.

La fuente de oxígeno molecular oxidante preferida es el aire o el aire diluido con nitrógeno u otro gas inerte.

10. El hidrocarburo oxidado, que debe estar presente en una concentración molar de, por lo menos, 1,5 moles por ciento de hidrocarburo más el hidrocarburo oxidado para la reacción de, al menos, el porcentaje A de oxígeno reaccionado, según se ha

15. descrito anteriormente, se halla principalmente en forma de ésteres de borato y perborato de los productos de oxidación del hidróperóxido o de alcohol del hidrocarburo, así como cetona y otros productos de la oxidación.

20. Los ejemplos siguientes, servirán para ilustrar el invento.

EJEMPLO 1 -

25. En este ejemplo, se emplea el aparato descrito en conformidad con el plano adjunto. En cada uno de los tres reactores, se mantiene la temperatura de la mezcla en reacción a 165°C. La presión en cada zona de reacción es de aproximadamente 8,43 kg/cm². La carga de gas oxidante que pasa por la línea 5 a la instalación contiene aproximadamente
30. un 5% de oxígeno por volumen y el nitrógeno restante.



340449

- Se carga de una forma continua a través de la línea 4 al reactor 1 ciclohexano con un contenido de aproximadamente el 5% en peso de ácido metabórico finamente dividido. En el reactor 1 la
5. mezcla se pone en contacto con el gas oxidante que se introduce a través de la línea 1. La proporción del oxígeno introducido se regula para obtener una reacción sensiblemente completa del oxígeno molecular introducido. Se introduce suficiente oxígeno
10. molecular en el reactor 1 por la línea 6 para reaccionar aproximadamente el 3,0% del ciclohexano para producir ciclohexanol y ciclohexanona.
- Se sacan vapores compuestos principalmente de nitrógeno, agua, ciclohexano y algo de dióxido de carbono, se enfrían en el condensador 9 para condensar el agua y el ciclohexano, se reciclan al menos en parte los gases no condensados y se separan los materiales condensados en el decantador 10. Se
15. saca el agua y se recicla el ciclohexano condensado en el reactor. De esta forma, la concentración molar de los productos de oxidación del hidrocarburo se mantiene a aproximadamente el 3%.
20. Se saca de una forma continua la mezcla de reacción del reactor 1 a una velocidad suficiente para mantener un volumen neto estable en el reactor 1 y se pasa al reactor 2. Se introduce una suficiente cantidad de gas oxidante en el reactor 2 para que reaccione con un 3% adicional del ciclohexano del mismo.
25. Se saca la mezcla de la reacción del reac-
- 30.

- 14 -
340449



tor 2 de una forma continua por la línea 14 y se reacciona posteriormente en el reactor 3. En el reactor 3 se lleva a cabo una conversión de ciclohexano adicional del 3%, dando así una conversión general del 9%.

5.

Se hidroliza con agua el efluente del reactor 3 y se recuperan el ciclohexanol y ciclohexanona producidos, según técnicas conocidas. La composición de la mezcla de reacción de oxidación recuperada es la siguiente:

10.

80% de ciclohexanol, 8% de ciclohexanona y 12% de otros productos de oxidación.

15.

A título de comparación, en una reacción similar a la descrita, pero sin llevarse a cabo por el procedimiento del invento, en la que todo el condensado ciclohexano procedente de los tres reactores se recicla en el reactor 1, la concentración del producto de oxidación del hidrocarburo en el reactor 1 es aproximadamente de 1 mol por ciento y la composición de la mezcla del producto de reacción es la siguiente:

20.

77% de ciclohexanol, 5% de ciclohexanona y 18% de otros productos de oxidación.

25.

En el caso anterior, si se devolviera al reactor 1 solamente el condensado ciclohexano suficiente para mantener una concentración del producto de oxidación del hidrocarburo de aproximadamente un 2% saliendo del reactor 1, la mezcla final del producto contendría:

30.

80% de ciclohexanol, 7% de ciclohexanona

340449¹2 MA



y 13% de otros productos de oxidación.

Comparando los resultados anteriores, se puede ver con claridad que el procedimiento del presente invento, representa un avance real e importante en la oxidación de hidrocarburos.

5.

EJEMPLO 2 -

Se oxida ciclohexano de una forma continua usando oxígeno molecular en un tren de cuatro reactores. Tomando la figura 2 como referencia, se introduce ciclohexano nuevo en el cambiador de calor por contacto directo 101 por medio de la línea 102. En el cambiador de calor por contacto directo, el hidrocarburo se calienta a 160°C por contacto con los vapores de la reacción de oxidación que pasan al cambiador de calor por medio de la línea 103.

10.

15.

Se introduce una lechada de ciclohexano y ácido ortobórico con un contenido del 22% en peso de ácido ortobórico en el deshidratador 104 por medio de la línea 105. En el deshidratador, se deshidrata la lechada a 149°C por contacto con los vapores que pasan al cambiador de calor del deshidratador 101 por medio de la línea 106. La lechada deshidratada de ciclohexano y ácido metabórico pasa del deshidratador 104 por medio de la línea 107 al primero de la serie de reactores de oxidación, reactor 108.

20.

25.

Se saca ciclohexano precalentado del cambiador de calor 101 por medio de la línea 112. El chorro se divide, pasando una parte por medio de la línea 113 al vaporizador 114. En el vaporizador

30.

340449



se vaporiza parcialmente el ciclohexano y los vapores de ciclohexano pasan por vía de la línea 115 a cada uno de los cuatro reactores 108, 109, 110 y 111 según se necesite con el fin de proporcionar el calor necesario para mantener la temperatura de la reacción de 165°C. Se saca ciclohexano líquido a 190°C del vaporizador 114 por medio de la línea 116.

5.

En los reactores de oxidación, se oxida el ciclohexano mediante oxígeno molecular que se introduce a los reactores por medio de la línea 117. El gas oxidante comprende un 10% de oxígeno en volumen y las condiciones de la oxidación son una temperatura de 165°C y una presión de 9,84 kgs/cm² en cada reactor. El gas oxidante se alimenta a una velocidad que haga reaccionar prácticamente a todo el oxígeno. La conversión de ciclohexano por paso es del 9%, o sea que el efluente que sale del reactor 111 por vía de la línea 121 contiene 9 moles de ciclohexano oxidado por 100 moles de ciclohexano sin reaccionar más ciclohexano oxidado.

10.

15.

20.

Según el invento, es esencial que la oxidación se realice de forma que al menos un porcentaje A del oxígeno reaccionado reaccione con ciclohexano líquido que contenga al menos 1,5% de productos oxidados. Puesto que $A = \frac{x - 1,5(100)}{x}$ y x es 9%, es esencial que al menos $\frac{9 - 1,5(100)}{9}$ o el 83,3% del oxígeno reaccione en esas condiciones.

25.

Por cada 100 moles de ciclohexano que reaccionan, unas 25 moles reaccionan en el reactor 108,

340449



25 moles en el reactor 109, 25 moles en el reactor 110 y 25 moles en el reactor 111. La cantidad relativa de gas oxidante alimentado en cada zona se ajusta de forma que proporcione esta conversión en cada zona.

5.

En la zona 108, se alimenta aproximadamente 31 moles por hora de ciclohexano líquido por vía de la línea 107, 0 mol por hora por la línea 135, y 98 moles por hora por la línea 116. Los vapores de la zona 108 contienen por hora 6 moles de ciclohexano además de la cantidad de ciclohexano introducida como vapor por la línea 115 para proporcionar calor. Se saca efluente líquido de la zona 108 a la velocidad de 123 moles por hora y pasa al reactor 109 por la línea 118. Este efluente contiene 1,8 mol % de ciclohexano oxidado.

10.

15.

Se introduce ciclohexano líquido en una cantidad de 64 moles por hora en el reactor 109 por vía de la línea 136. Los vapores procedentes de la zona 109 contienen por hora 29 moles de ciclohexano además del vapor de ciclohexano introducido por la línea 115 para proporcionar calor. Se saca líquido efluente de la zona 109 a una velocidad de 158 moles por hora y pasa por la línea 119 al reactor 110. Este efluente contiene 2,9 moles % de ciclohexano oxidado.

20.

25.

Se introduce ciclohexano líquido en una cantidad de 0 moles por hora en el reactor 110 por vía de la línea 137. Los vapores de la zona 110 contienen por hora 29 moles de ciclohexano además del vapor de ciclohexano introducido por vía de la línea 115 para

30.

340449

12 MAY.



proporcionar calor. Se saca efluente líquido de la zona 110 a una velocidad de 129 moles por hora y se hace pasar por vía de la línea 120 al reactor 111. Este efluente contiene 5,2 moles % de ciclohexano oxidado.

5.

Se introduce ciclohexano líquido en una cantidad de 0 moles por hora en el reactor 111 por la línea 138. Los vapores de la zona 111 contienen 29 moles por hora de ciclohexano además del vapor de ciclohexano introducido por la línea 115 para proporcionar calor. Se saca efluente líquido de la zona 111 a una velocidad de 100 moles por hora por la línea 121. Este efluente contiene 9 moles % de ciclohexano oxidado.

10.

15.

Se hidroliza el efluente para convertir el éster de borato a ciclohexanol y se obtiene una mezcla del producto de oxidación que contiene, sobre una base libre de Año, un 80% de ciclohexanol y un 8% de ciclohexanona, recuperándose estos productos mediante técnicas conocidas.

20.

Durante la operación continua, se sacan vapores que comprenden ciclohexano, nitrógeno y agua de cada uno de los reactores de la oxidación combinados y se hacen pasar por la línea 103 al cambiador de calor 101 donde enfrían los vapores a 156°C. Del cambiador de calor 101 los vapores pasan por vía de la línea 106 al deshidratador 104 y de aquí por la línea 122 al cambiador de calor por contacto directo 123.

25.

30.

En este cambiador de calor 123 los vapores

34044912



5. precalientan ciclohexano de reciclo que entra en el cambiador de calor por la línea 124. Los vapores del cambiador de calor pasan por la línea 125 al condensador 126 donde se enfrían a 30°C para que se conden se prácticamente todo el agua y ciclohexano contenidos en ellos. La mezcla condensada pasa por la línea 127 al separador 128 y los gases sin condensar se su can por la línea 129. El líquido pasa del separador 128 por medio de la línea 130 al decantador 131. Se
10. separa una fase acuosa inferior por la línea 132 y se tira. La fase orgánica principalmente compuesta de ciclohexano pasa por medio de la línea 124 al cambiador de calor 123. El hidrocarburo precalentado del cambiador de calor 123 pasa por la línea 132 al
15. cambiador de calor 101. El líquido procedente del cambiador de calor 101 pasa, según se ha descrito anteriormente.

- N O T A -

20. 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
25. corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 12 de mayo de 1966, bajo el N° Ser. 549,607, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
30. del referido invento y por lo que se solicita 1^{er}.

340449



Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 316.812, concedida el 19 de octubre de 1965, por: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OXIDACION PARCIAL

5. DE HIDROCARBUROS"; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 316.812, concedida el 19 de octubre de 1965, por: Procedimiento continuo para la oxidación parcial de hidrocarburos, caracterizadas porque el procedimiento se lleva a cabo de manera que los vapores de cada reactor se combinen y el condensado hidrocarburo de tales vapores se distribuye entre las zonas de oxidación para mantener la concentración de los productos de oxidación reivindicada.

10.

15.

2ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 316.812, concedida el 19 de octubre de 1965, por: "Procedimiento continuo para la oxidación parcial de hidrocarburos"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20.

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

Madrid,

12 MAY. 1967

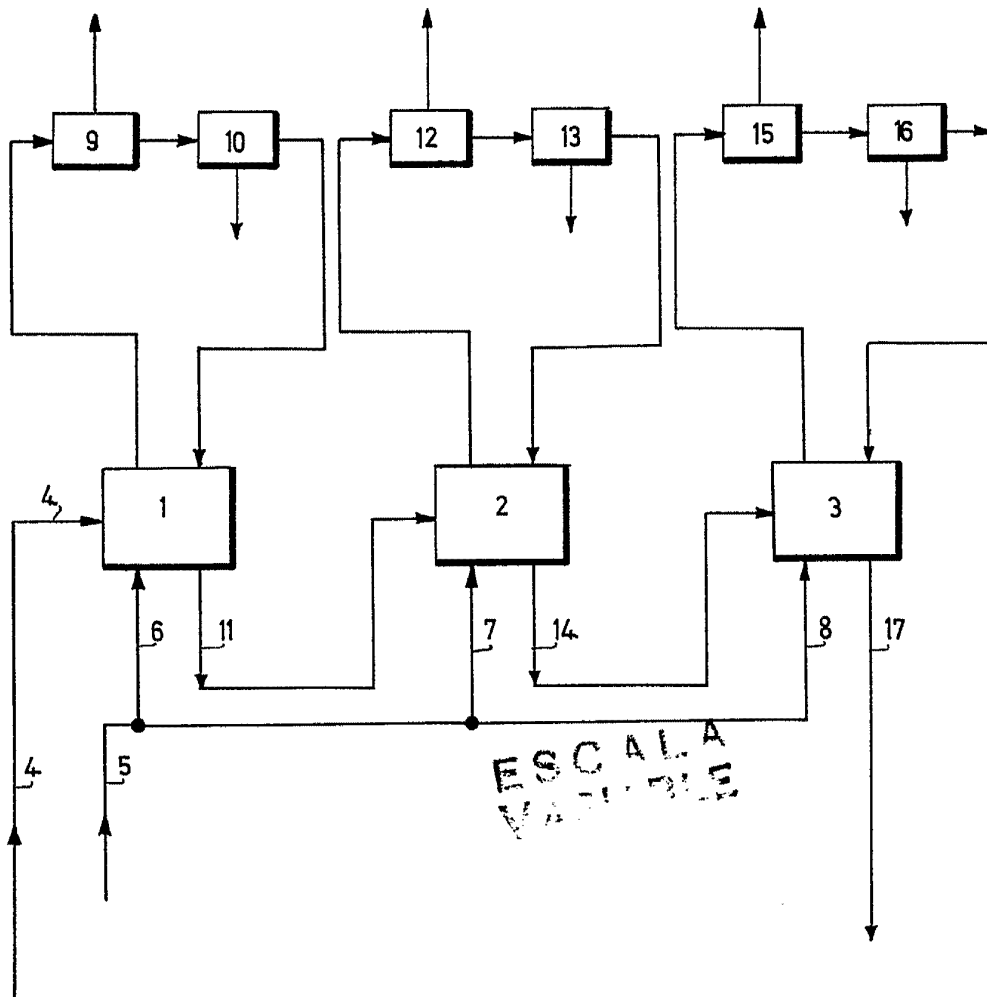
HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

340449



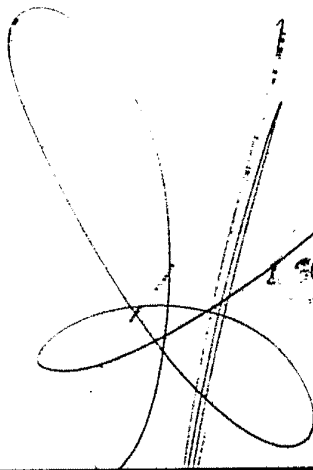
FIG 1



ESCALA
VARIABLE

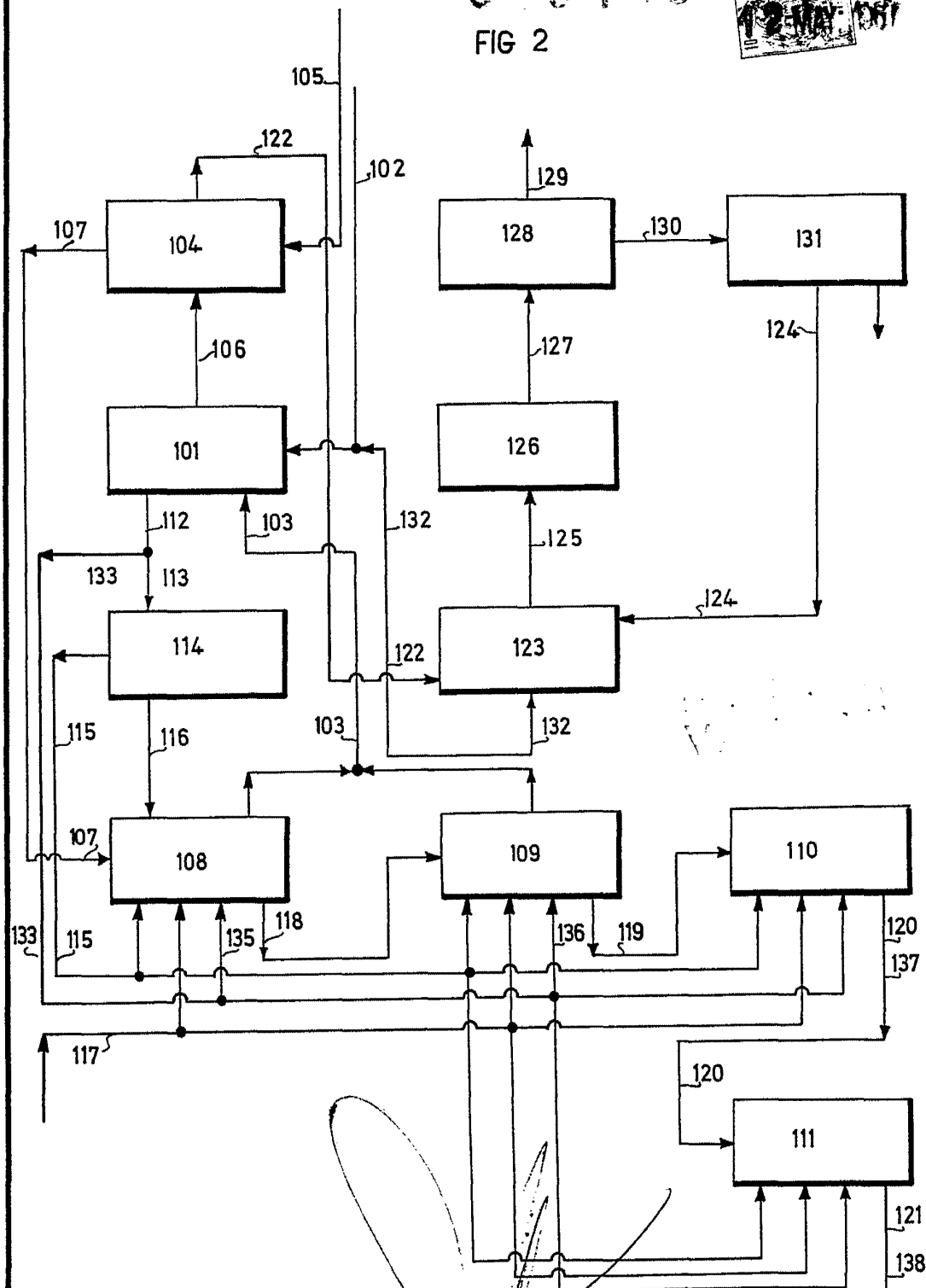
12 MAY. 1957

1307 1300 Y 1300



340449

FIG 2



MADRID.
HALCON INTERNATIONAL.
INC.
J. GOMEZ ACEBO Y MOSIT
E. Hernández Ruiz

12 MAY 1987