



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE DES CARBURANTS
ET LUBRIFIANTS.

Residencia: 1 & 4 Avenue de Bois-Préau - 92 - RUELL-
MALMAISON (Hauts de Seine), Francia.

Trucado: "PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE HIDROCARBU-
ROS SATURADOS".

Prioridades: de las solicitudes de patentes francesas Nos.
62.420 del 20 de Mayo de 1.966
62.988 del 25 de Mayo de 1.966
68.498 del 6 de Julio de 1.966
96.705 del 27 de Febrero de 1.967
97.047 del 1 de Marzo de 1.967
97.269 del 2 de Marzo de 1.967
98.421 del 10 de Marzo de 1.967

NK

340652



5 Se sabe que la oxidación de los hidrocarburos saturados, lineales o cíclicos, en fase líquida, en presencia de un ácido bórico (por ejemplo el ácido orto-, meta- o piro-bórico), de anhídrido bórico o de ester bórico, o de un compuesto equivalente al boro, proporciona estéres bóricos de alcoholes que corresponden a dichos hidrocarburos.

El oxígeno se emplea corrientemente a la concentración de 1 a 25%, mezclado con un gas inerte tal como el nitrógeno.

10 Por ejemplo, la oxidación del cicloexano proporciona, en estas condiciones, un borato de cicloexano. Otros hidrocarburos oxidables son los que contienen de 5 a 8 átomos de carbono por molécula, por ejemplo el exano, el eptano, el octano, el isooctano, el cicloeptano, el ciclooctano, el metilcicloexano y los dimethylcicloexanos (orto-, meta- o para).

15 La temperatura de oxidación está comprendida corrientemente entre 100 y 220°C, preferentemente entre 140 y 190°C, habiéndose escogido la presión suficiente para mantener una fase líquida, por ejemplo entre 1 y 40 atmósferas.

20 El presente invento se refiere a un procedimiento de este tipo en el cual, por hidrólisis del producto de la reacción, antes o después de la separación de una parte o de la totalidad del hidrocarburo no transformado, se recoge ácido bórico, bien sea directamente en estado sólido o en solución acuosa que se puede someter a cristalización, así como una
25 fase orgánica que contiene el alcohol buscado, generalmente acompañado de una proporción menor de cetona correspondiente.

Como agente de hidrólisis se utiliza, por ejemplo, agua o las aguas-madres de la cristalización del ácido bórico.

30 La cantidad de agua utilizada es, por lo menos, igual a la



estocquemotría de la reacción de la hidrólisis : se emplea generalmente de 0,1 a 2 partes en volumen de fase acuosa para una parte en volumen de efluente líquido de la zona de oxidación, y se opera habitualmente entre 20 y 170°C aproximadamente.

El hidrocarburo que no ha sido transformado puede ser reciclado.

El ácido bórico sólido recuperado puede volver a utilizarse en una nueva operación de oxidación, con preferencia después de la deshidratación.

El presente procedimiento se traduce por unos rendimientos crecidos en alcoholes y cetonas y permite la utilización de reactivos comerciales y no de reactivos puros, que son mucho más costosos.

El presente invento comprende también varios perfeccionamientos aplicados al procedimiento indicado más arriba, que se pueden emplear separadamente o en combinaciones variadas :

Según un primer perfeccionamiento, que se refiere más particularmente a la oxidación de los alcanos y cicloalcanos no-ramificados, es decir formados de un encadenamiento de los grupos $-CH_2-$ y/o $-CH_3$, sin grupos ramificados, la operación se realiza en presencia de un hidrocarburo saturado, por lo menos, lineal o cíclico, ramificado es decir poseyendo al menos un átomo de carbono terciario o cuaternario en su molécula, es decir por lo menos un grupo $-CHR-$ ó $-CR_2$, en el cual los radicales R, idénticos o diferentes, son radicales alquilo que contienen cada uno de 1 a 3 átomos de carbono por molécula, con preferencia radicales metilo.



340652

Como ejemplos no limitativos de hidrocarburos saturados ramificados que puedan, por su presencia en cantidad controlada conseguir un efecto beneficioso en la oxidación de los hidrocarburos citados, se mencionan : el isobutano, el metilo-2 butano, el metilo- 3 pentano, el metilociclopentano, el metilociclohexano, el dimetilo- 3,3 pentano, el dimetilo-2,3 pentano, los trimetilopentanos, los dimetilohexanos, etc... Estos hidrocarburos contienen usualmente de 4 a 20, y preferentemente de 5 a 8 átomos de carbono por molécula.

Por otra parte, se ha comprobado que la proporción de estos hidrocarburos no podía tomar un valor cualquiera y que el aumento de rendimiento de la oxidación se observaba solamente para una concentración en hidrocarburos saturados conteniendo átomos de carbono terciarios o cuaternarios, como se definen más arriba, comprendida entre 10 y 20.000, y preferentemente entre 100 y 4000 por millón (ppm) en peso, con relación al ciclohexano u otro hidrocarburo no ramificado sometido a la oxidación.

Aunque este invento no esté limitado a una teoría explicativa particular, se supone que el aumento de rendimiento aportado por dichos hidrocarburos (en cantidad controlada) puede resultar de un efecto de cooxidación.

Por otra parte, se ha visto que los resultados anteriores se mejoran todavía más con un procedimiento continuo, si se utiliza simultáneamente un hidrocarburo aromático en proporción de 2 a 20.000 (con preferencia de 5 a 100) partes por millón de partes de hidrocarburo a oxidar en peso.

Con un procedimiento continuo, se entiende un procedimiento en el cual el medio de reacción encierra en permanencia, por lo menos 0,5% en peso de productos de oxidación libres



340652

o esterificados.

5 Queda bien entendido que el perfeccionamiento al que se refiere el invento puede ser puesto en obra de diferentes formas : se pueden introducir dichos hidrocarburos ramificados, bien sea en la corriente de hidrocarburo no-ramificado fresco, con la cual se alimenta el reactor de oxidación, o bien en la corriente de hidrocarburo no-ramificado de reciclado, cuando este último ha sido separado del efluente del reactor de oxidación. Lo importante es que dichos
10 hidrocarburos estén presentes en la fase orgánica líquida sometida a la oxidación, fase que contiene, naturalmente, el compuesto del boro.

Los ejemplos 1 a 8, que siguen, así como los ejemplos 4 bis y 8 bis, no limitativos, ilustrarán este invento. Los
15 ejemplos 1A, 1B y 4A se dan a título de comparación pero no entran en el cuadro del primer perfeccionamiento del invento. En estos ejemplos, lo mismo que en los ejemplos ulteriores, los volúmenes se refieren a las condiciones normales de temperatura y de presión.

20 Según un segundo perfeccionamiento, se opera en presencia de 1 a 2.000 partes, y preferentemente de 5 a 500 partes de arsénico o de compuestos del arsénico, expresados en peso de As_2O_3 , por millón de partes en peso de compuesto de boro, expresadas en ácido metabórico.

25 Resulta de esto una mejora sensible del rendimiento en alcohol y cetona.

Este hecho es particularmente extraño, ya que hasta ahora no se había averiguado que tales compuestos poseían propiedades catalíticas de oxidación, en presencia del ácido bórico.
30

340652



5

10

15

20

25

30

No obstante, se ha comprobado que una mezcla de reacción, conteniendo de 1 a 2000, y preferentemente de 5 a 500 partes por millón (ppm) de arsénico o de compuestos del arsénico (expresada en peso de As_2O_3 con relación al peso del compuesto del boro expresado en ácido metabórico) permitía obtener mejores resultados, en lo que se refiere a la oxidación de los hidrocarburos en alcoholes correspondientes, que la misma mezcla de reacción que no contiene dichos compuestos (ó que los contiene en cantidades diferentes de las indicadas anteriormente).

Entre los compuestos minerales del arsénico, cuya presencia es favorable a la oxidación, se citan a título de ejemplos no limitativos : los ácidos tales como los ácidos meta-, ortho- ó piro-arsénicos, las sales de estos ácidos, los óxidos tales como el trióxido, los halogenuros tales como el tricloruro, el tribromuro, el pentaioduro, los oxihalogenuros, los sulfuros, los seleniuros.

Entre los compuestos orgánicos, se citan igualmente, sin limitarse a esta lista, los siguientes compuestos : el ácido arsenoacético $(AsCH_2COOH)_2$, los hidruros de alquil- ó de arilarsénico tales como $(CH_3)_2 AsH$, los trialkil- o triarilarsénicos tales como $(CH_3)_3 As$ y $(C_6H_5)_3 As$, los halógeno-alkil- o halógeno-aril-arsénico tales como $(CH_3)_2 As Cl$.

Se precisa que el perfeccionamiento que hace objeto del invento se obtiene cualquiera que sea el origen de los compuestos del arsénico, cuya presencia en cantidad controlada favorece, como se ha visto, la reacción de oxidación.

Por este motivo, dichos compuestos pueden introducirse en el medio reaccional, por ejemplo mezclándolos con ácido bórico o hidrocarburo.



340652

Los ejemplos 9 a 12, a continuación, no limitativos, ilustran el perfeccionamiento considerado del invento; los ejemplos 9A y 9B se dan a título de comparación pero no entran en el cuadro del invento.

5 Según un tercer perfeccionamiento, la operación se realiza en presencia de compuestos que suministran iones sulfato.

Este perfeccionamiento se basa sobre el descubrimiento sorprendente, según el cual la reacción precitada de oxidación de los hidrocarburos en presencia del ácido bórico puede ser realizada con un rendimiento sensiblemente superior cuando la mezcla de reacción encierra, en cantidades controladas, iones sulfatos, por ejemplo sulfatos solubles o insolubles con preferencia a metales alcalinos o alcalinoterreos.

15 Este hecho es particularmente extraño, ya que hasta ahora no se había averiguado que estas sales poseían propiedades catalíticas con respecto a las oxidaciones.

20 Sin embargo, se ha comprobado que una mezcla de reacción conteniendo de 100 a 5 000 (con preferencia 200 a 1000) partes por millón (expresada en peso de SO_3 con relación al peso de ácido metabórico) de sulfatos preferentemente alcalinos o alcalinoterreos, tales como por ejemplo los sulfatos de calcio, bario, sodio o potasio, permitía obtener mejores resultados, en lo que se refiere a la oxidación de los hidrocarburos en alcoholes correspondientes, que la misma mezcla de reacción que no contiene dichos sulfatos (o que los contienen en cantidades diferentes a las indicadas anteriormente).

25 Los ejemplos 13 a 15 que siguen ilustran, a título no limitativo, el perfeccionamiento del invento, los ejemplos



340652

13A, 13B y 13C se dan a título de comparación pero no entran en el cuadro del invento.

5 Según un cuarto perfeccionamiento, se opera en presencia de ácido bórico, que contiene de 1 a 60 % en peso de ácido ortobórico, y el complemento (99 a 40%), formado esencialmente de ácido metabórico. Accesoriamente, el ácido bórico puede contener impurezas, pero éstas no se han tomado en consideración en los porcentajes anteriores.

10 Hasta ahora el ácido metabórico puro se consideraba como el mejor reactivo bórico cuando se utilizaba en la oxidación de hidrocarburos saturados, en particular en la oxidación de ciclohexano en ciclohexanol.

15 El objeto del presente invento se basa sobre el descubrimiento sorprendente según el cual se obtiene una mejora cuando el ácido metabórico contiene ácido ortobórico. En efecto, se ha comprobado que cuando el porcentaje en masa de ácido ortobórico en el ácido bórico utilizado estaba comprendido entre 1 y 60%, y preferentemente entre 2 y 40%, siendo lo demás esencialmente ácido metabórico, se obtenía 20 el alcohol correspondiente al hidrocarburo oxidado con una pureza y un rendimiento máximo. En cambio, no ateniéndose a estos dos límites de concentración en un sentido o en otro, todas las cosas siendo iguales por otro lado, se observaba una caída apreciable en la calidad y el rendimiento 25 de dicho alcohol.

Se podrá utilizar, bien un ácido bórico fresco, o una mezcla resultante de la deshidratación del ácido bórico recuperado de una operación anterior.

30 La puesta en práctica del invento no ofrece dificultades particulares : la operación de secado y de deshidratación



del ácido ortobórico se realiza por los métodos conocidos, por ejemplo, en un secador en lecho fluido o en un horno rotativo. Bastará con hacer variar algunas condiciones operatorias tales como, por ejemplo, la temperatura del gas que pasa por el horno rotativo y el tiempo de estancia del ácido bórico en el aparato para obtener un ácido metabórico que tenga el contenido deseado en ácido orthobórico.

5

Se puede también deshidratar por calentamiento de una suspensión de ácido orthobórico en un hidrocarburo, con preferencia el hidrocarburo que se trata de oxidar.

10

El perfeccionamiento que es objeto del presente invento puede ser combinado con otros perfeccionamientos propuestos por este tipo de oxidación por la solicitante. Por lo tanto, antes de proceder al secado y a la deshidratación del ácido orthobórico cristalizado, se puede lavar este ácido, con un solvente orgánico tal como el methanol y después con agua.

15

Se puede igualmente purificar este ácido orthobórico bruto mediante una recristalización del ácido bórico, a partir de una solución acuosa de este compuesto antes de deshidratarlo.

20

El ejemplo 16, que sigue, y que se dá a título no limitativo, permitirá comprender mejor el perfeccionamiento conseguido por el invento.

25

Los ejemplos 16A y 16B se dan solamente a título de comparación y no entran en el cuadro del invento.

Según un quinto perfeccionamiento, se efectúa la reacción de oxidación en presencia simultánea de un compuesto del boro y de un compuesto del molibdeno, o del tungsteno.

30

340652



Se dará la preferencia a los compuestos en los cuales los metales citados anteriormente están en un estado de valencia igual por lo menos a 5.

5 Como ejemplos de tales compuestos, se mencionan los anhídridos o ácidos molibídicos, o tungsticos, o las sales de estos ácidos, principalmente los molibdatos, o tungstatos de sodio de potasio o de amonio.

10 Se pueden utilizar también las sales formadas entre estos ácidos y una base nitrogenada. La base nitrogenada será una amina, alifática o cicloalifática, con preferencia saturada, una base de amonio cuaternario o una base heterocíclica nitrogenada.

15 Como ejemplos, se mencionará el tetramolibdato de piridina, el paramolibdato de piperidina, el trimolibdato de diethylamina, el heptatungstato de anilina, el pentatungstato de piridina y el pentatungstato de toluidina.

20 Se pueden utilizar también los heteropoliácidos tales como los ácidos thiomolibdicos; selenomolibdicos, fosfomolibdicos, selenotungsticos, fosfotungsticos, silicotungsticos, boromolibdicos, borotungsticos o sus sales.

25 La proporción del compuesto de Mo, ó W, utilizado como catalizador está habitualmente comprendida entre 1 y 10.000 ppm en peso con relación al hidrocarburo saturado alifático o cicloalifático a oxidar, pero preferentemente entre 100 y 1.000 ppm.

30 El mecanismo de acción del catalizador no se conoce bien. Parece, sin embargo, que obra a la vez como acelerador de la reacción de esterificación entre el alcohol formado por la oxidación y el ácido u otro reactivo bórico, y como



agente que favorece la transformación en alcohol deseado del hidropéroxido formado como producto intermedio.

Los ejemplos 17 a 22, que siguen, ilustran el perfeccionamiento del invento.

5 Según un sexto perfeccionamiento, se hidroliza el producto bruto de oxidación, se separa la fase orgánica y la fase acuosa resultantes y se destila la fase orgánica para separar el hidrocarburo no transformado, que es reciclado, de la mezcla de alcohol y de cetona formada, y se regula
10 la destilación de hidrocarburo no transformado de forma que destile con 0,05 a 1% en peso de mezcla de alcohol y de cetona correspondiente, siendo este producto de destilación enviado de nuevo a la zona de oxidación.

15 En el procedimiento anterior, la fase orgánica que proviene de la hidrólisis, separada de la fase acuosa, se somete usualmente a una saponificación y a una destilación en el curso de la cual se recoge primeramente el hidrocarburo no transformado y después el alcohol y la cetona. El hidrocarburo no transformado se manda de nuevo
20 a la etapa de oxidación.

Se creía hasta ahora que era necesario realizar una separación neta entre el hidrocarburo y la mezcla alcohol-cetona, con el fin de reciclar solamente el hidrocarburo.

25 De conformidad con el invento, se envía de nuevo para su oxidación el hidrocarburo separado sucintamente mediante destilación de los otros productos. Este hidrocarburo contiene de 0,05 a 1% en peso de alcohol y de cetona correspondientes (es decir de mismo número de átomos de carbono y de misma estructura carbonada).

30 No solamente la unidad de destilación puede ser conside-



340652

-rablemente simplificada, sinó que la selectividad y el rendimiento se mejoran sensiblemente.

5 Este último efecto es particularmente inesperado, puesto que cierta cantidad de alcohol libre y sobre todo de cetona libre se encuentra ya en el aparato de oxidación cuando la operación se hace en continuo en un reactor de concentración constante.

10 Se puede explicar este efecto tan solo por la presencia de otros sub-productos que acompañan el hidrocarburo reciclado. Sin embargo, no se debe sobrepasar un porcentaje de 1% en mezcla alcohol-cetona, sinó los resultados son menos satisfactorios.

15 Los ejemplos 23 y 25, que siguen, dados a título no limitativo, permitirán de comprender mejor el perfeccionamiento aportado por el invento.

Los ejemplos 23A y 23B se dan tan solo a título de comparación y no entran en el cuadro del invento.

20 Según un septimo perfeccionamiento se utiliza, como gas oxidante una mezcla íntima de oxígeno, de nitrógeno y de vapor de hidrocarburo para su oxidación.

Preferentemente esta mezcla debe estar caliente, y por ejemplo a una temperatura aproximada de 100 a 220°C cuando se introduce en el reactor.

25 Asimismo, para preparar la mezcla es preferible calentar previamente los gases nitrógeno y/o oxígeno, por ejemplo a 140 - 190°C, antes de mezclarlos al vapor de hidrocarburo.

30 Según una forma de realización preferida, que mejora más todavía el procedimiento, se satura tan solo parcialmente el gas oxidante en vapor de hidrocarburo a oxidar :

340652

17



la tasa de saturación está ventajosamente comprendida entre 20 y 90%, preferentemente entre 30 y 55%.

5 Se había propuesto ya diluir el aire por un gas inerte, tal como el gas empobrecido en oxígeno procedente de una oxidación anterior, de manera a situar su concentración en oxígeno a un valor comprendido entre 2 y 15% aproximadamente.

10 Esta forma de proceder es relativamente costosa en energía de puesta en circulación y compresión del gas de reciclado. Además, si no se toman algunas precauciones de recalentamiento y saturación en hidrocarburo del gas de reciclado, se provoca una evaporación intensa del hidrocarburo, en la zona de oxidación, lo que obliga a suministrar cantidades de calor considerables al reactor de oxidación y provoca sobrecalentamientos locales perjudiciales al rendimiento y al aspecto de los productos.

15 El perfeccionamiento, objeto del invento, y que remedia los defectos enumerados, consiste en alimentar el reactor con un gas oxidante constituido por una mezcla íntima de oxígeno, de nitrógeno y de vapor del hidrocarburo que se trata de oxidar. El vapor de hidrocarburo reemplaza, 20 pues, en parte por lo menos, al gas inerte que se mezclaba anteriormente al aire. La mezcla oxidante se inyecta en la fase líquida por uno o varios inyectores, por un distribuidor, o por un dispositivo equivalente.

25 Se utiliza ventajosamente, en la mezcla oxidante del invento, una relación volumétrica hidrocarburo vaporizado/oxígeno + nitrógeno, comprendida entre 0,5 y 10.

30 Es esencial introducir el oxígeno, el nitrógeno y el vapor de hidrocarburo en el reactor en forma de mezcla tan



340652

íntima como sea posible. Al contrario, si se introduce separadamente aire y vapor de hidrocarburo, caso excluído en el presente invento, no se obtienen los rendimientos máximos del invento.

5

Parece ser que en el procedimiento del invento, el vapor de hidrocarburo presente en cada burbuja de gas limita la velocidad de difusión del oxígeno hacia la cara de separación gas-líquido de cada burbuja, lo que deja a las moléculas de alcohol y cetona formadas, el tiempo de dispersarse en la fase líquida antes de sufrir una oxidación crecida indeseable.

10

15

Debe entenderse que el perfeccionamiento, objeto del invento, puede utilizarse en asociación con todos los modos conocidos y compatibles de oxidación de hidrocarburos saturados. En particular, aunque esto sea menos aconsejable, se puede introducir, de manera conocida, una parte del aire necesario al procedimiento, bien en su forma original o bien preferentemente después de diluirlo por un gas inerte, por ejemplo el gas de reciclado. Se puede también mezclar al gas de alimentación del invento cierta proporción de gas de reciclado, aunque esto sea menos aconsejable.

20

25

Los ejemplos 26 a 29, que siguen, y el ejemplo comparativo 26A ilustran respectivamente el procedimiento del invento y el procedimiento conocido en el cual se inyecta separadamente el aire y el hidrocarburo vaporizado.

El octavo perfeccionamiento del invento está basado sobre las siguientes observaciones :

30

Como en todas las esterificaciones, la presencia de

340652

17 MAY 1962



5
10
15
20
25
30

agua en el reactor es perjudicial. Ocurre que ésta se forma inevitablemente en el proceso de oxidación y de esterificación. Como consecuencia de la temperatura relativamente elevada del medio de reacción y del barrido por los gases oxidantes, el agua se escapa en forma de vapor al mismo tiempo que los vapores de hidrocarburo que no han reaccionado. Además, es bien sabido de todos que los hidrocarburos y, en particular, el ciclohexano, son agentes de arrastre azeotrópico del agua en las reacciones de esterificaciones.

Hasta ahora, se procedía a enfriar el efluente gaseoso del reactor de oxidación. Se obtenía un producto de condensación formado de dos fases : una fase acuosa que era eliminada y una fase orgánica. Esta última se enviaba de nuevo al reactor de oxidación. Como esta fase orgánica, constituida esencialmente por el hidrocarburo no transformado, no era anhidra, el reciclado de este hidrocarburo se traducía, pues, por la vuelta continua del agua al reactor de oxidación con los inconvenientes señalados anteriormente.

El objeto del octavo perfeccionamiento del presente invento es remediar a estos inconvenientes. Se ha comprobado de manera inesperada que se podía enviar de nuevo directamente al reactor de oxidación el hidrocarburo sin oxidar obtenido después de condensación y decantación del efluente gaseoso de dicho reactor, a condición de incorporar previamente a este hidrocarburo reciclado el producto de deshidratación del ácido orthobórico tal como, por ejemplo, el anhídrido bórico, el ácido pirobórico y, preferentemente, el ácido metabórico.

340652



En estas condiciones, no se observa disminución de rendimiento con relación a los procedimientos en los cuales el reactor de oxidación no está alimentado sino en hidrocarburo fresco, es decir anhídrido (y, por supuesto, en gas oxidante).

Se puede operar en un dispositivo representado esquemáticamente por la figura 1.

El gas que contiene oxígeno molecular llega por la conducción (5) al reactor de oxidación (1) en el cual se encuentra el hidrocarburo líquido que contiene en suspensión un ácido o anhídrido bórico, preferentemente el ácido metabórico. Los productos de oxidación se sacan por la conducción (6) mientras que el efluente gaseoso que sale por la conducción (7) se enfría en el condensador (2). La conducción (8) es, pues, atravesada por una mezcla de líquidos y de gas no condensados. El producto de condensación se separa en dos fases en el decantador (3) : una fase acuosa en la parte inferior y una fase orgánica en la parte superior. Se evacúan los gases no condensables por la conducción (12). Mientras que la fase acuosa se rechaza por el conducto (13) la fase orgánica constituida por el hidrocarburo no oxidado y que encierra pequeñas cantidades de agua, pasa por el conducto (9) en un mezclador (4) provisto de un sistema de agitación. Este recipiente es el en que se efectúa la mezcla del hidrocarburo con un ácido bórico parcialmente deshidratado, es decir que tiene un grado de hidratación inferior al del ácido ortobórico. Aquí se ha utilizado el ácido metabórico (AMB).

La proporción mínima de este ácido bórico deshidratado corresponde a la cantidad teórica necesaria para absorber

340652



toda el agua presente en el hidrocarburo de la conducción (9), que transforma al mismo tiempo el ácido utilizado en ácido orthobórico. Se prefiere, sin embargo, utilizar el ácido deshidratado en exceso, por ejemplo, a razón de 1,5 a 10 veces la cantidad teórica así determinada.

Según una modalidad de realización preferida, se incorpora en esta fase todo el ácido bórico necesario a la alimentación del reactor, haciendo entonces el hidrocarburo reciclado el papel de agente de transferencia del ácido bórico necesario al procedimiento.

El hidrocarburo, que contiene en suspensión el ácido o anhídrido bórico, vuelve al reactor de oxidación por el conducto (10).

Si es necesario, se puede añadir un complemento en ácido bórico e hidrocarburo por el conducto (11).

Se comprueba, en estas condiciones, que el agua presente en el hidrocarburo reciclado se mezcla con el ácido bórico deshidratado para aumentar el grado de hidratación de este último y que, de esta forma, el agua puede ser devuelta al reactor de oxidación sin perturbar la reacción de manera significativa, lo que constituye un resultado inesperado ya que la misma agua, reciclada directamente, reduce de manera importante el rendimiento en alcohol.

La figura 2 representa el modo de realización preferido del invento.

Esta vez se procede a un reciclado parcial de los gases no condensables que estaban evacuados en cabeza del decantador (3). Estos gases, compuestos principalmente de nitrógeno, se recalientan y saturan en vapores de hidro-

340652



-carburo por medio del cambiador de calor (15). Además, con el fin de mejorar el rendimiento térmico de la oxidación, se efectúa una recuperación intermedia de calorías, como se verá en la descripción detallada del esquema.

5

La oxidación del hidrocarburo líquido se realiza en el reactor (1) como anteriormente. El ester bórico del alcohol se evacua por el conducto (6). El efluente gaseoso del reactor se envía al primer piso del cambiador de calor (14) por los conductos (16) y (30) después de haber sido mezclado a dos líquidos que circulan por los conductos (17) y (18) y de los cuales se verá la naturaleza y el papel a continuación.

10

15

El cambiador de dos pisos (14) realiza el contacto a contra corriente entre el efluente gaseoso del reactor de oxidación (1) y el hidrocarburo fresco y generalmente frío introducido en el sistema por el conducto (19). Este último circula del piso superior al piso inferior por el conducto (17) mientras que los vapores que provienen del reactor (1) y no todavía condensados en el piso inferior del cambiador pasan por el conducto (20) al piso superior. Un recuperador de calorías (21) enfría estos vapores a su paso de un piso a otro. Las calorías así recuperadas por unidad de tiempo pueden ser ventajosamente empleadas en una parte cualquiera de la instalación. Esta energía es interesante, ya que la corriente gaseosa que circula en el conducto (20) está a una temperatura elevada.

20

25

30

Como consecuencia de su enfriamiento en el recuperador (21) y en el piso superior del cambiador de calor (14), los vapores que provenían inicialmente del reactor de oxidación (1) sufren una nueva condensación. El resto, que queda



340652

todavía en estado gaseoso se escapa por el conducto (22) y pasa en el condensador (2).

5

En esta fase todo está condensado, con excepción de gases no condensables, esencialmente del nitrógeno, y de una parte muy débil de hidrocarburo correspondiente al equilibrio líquido-vapor de este hidrocarburo.

El líquido pasa por el conducto (8) en el decantador (3) y los gases se evacúan por el conducto (23).

10

En el decantador (3) se realiza, como en el primer caso, una separación de dos fases: la fase acuosa que se elimina de la instalación por el conducto (13), mientras que la fase orgánica, formada de hidrocarburo "húmedo" se envía por el conducto (9) al mezclador (4), donde está puesta en contacto con el ácido metabórico (AMB). El conjunto se envía al reactor de oxidación (1) por el conducto (10) como reciclado de hidrocarburo anhidro.

15

Se puede eventualmente recalentar este hidrocarburo antes de su introducción en el reactor, utilizándose por ejemplo la energía disponible en el recuperador (21).

20

Una parte de los gases no condensables pasa por el conducto (24) en el cambiador de calor (15), en el cual estos gases sufren un calentamiento y una saturación en hidrocarburo.

25

En efecto, el cambiador de calor (15) está alimentado en cabeza por el hidrocarburo líquido sacado por el conducto (27) a la parte inferior del cambiador (14). Este hidrocarburo se recalienta en el aparato (28) (por ejemplo por contacto indirecto con vapor de agua calentada que le cede calorías). Se introduce, pues, en el cambiador (15) por el conducto (29) hidrocarburo muy caliente.

30

340652



Los gases no condensables recalentados y saturados de esta forma en hidrocarburo son enviados por el conducto (25) al reactor de oxidación (1). El complemento de oxígeno se introduce por el conducto (26) en forma de oxígeno o más corrientemente de aire.

La ventaja del cambiador de dos pisos (14) es de asegurar un mejor contacto entre los vapores que provienen del reactor (1) y la contra corriente líquida de hidrocarburo fresco. Permite una recuperación intermedia de calor en el aparato (21).

Combinando los dos reflujos líquidos de los conductos (17) y (18) al efluente gaseoso del conducto (16), antes de su introducción en el cambiador de dos pisos (14), se realiza una condensación parcial del hidrocarburo del efluente.

Queda entendido que se puede, si se desea, oxidar según el procedimiento del invento, una mezcla de hidrocarburos: sin embargo, esto no es aconsejable, ya que se debería proceder al final del tratamiento a una separación, a veces delicada, de los alcoholes formados.

Los ejemplos 30 y 31, que siguen, ilustrarán este perfeccionamiento del invento, sin limitar de ninguna forma su alcance.

Un noveno perfeccionamiento está basado sobre la observación siguiente:

La fase orgánica que proviene de la hidrólisis encierra cierto número de impurezas que es necesario extraer si se quiere obtener un producto de oxidación de calidad satisfactoria. Estas impurezas son particularmente ácidos orgánicos, peróxidos y esterés.

340652



Un tratamiento de purificación usual consiste en un tratamiento por una base mineral en solución acuosa, precedido por un lavado con agua de la fase orgánica. Como base mineral, se prefiere el hidroxido de sodio o de potasa.

5 Este tratamiento por una base mineral tiene por efecto neutralizar los ácidos orgánicos, saponificar al menos parcialmente los esterés y descomponer los peroxidos. La concentración en peroxidos es bastante elevada, generalmente del orden de 2 a 6% del peso de compuestos oxidados.

10 Se ha descubierto ahora que se podía combinar el tratamiento citado por una base mineral con un tratamiento por un compuesto de molibdeno, de tungsteno y/o de vanadio.

Se prefieren, sin embargo, los compuestos de molibdeno, y entre éstos, los compuestos en los cuales el molibdeno es hexavalente, por ejemplo un molibdato de amonio, de sodio
15 o de potasa, o el ácido molibdico.

Otros compuestos utilizables, aunque menos preferidos, son los naftenatos, abietatos, stearatos y oleatos de molibdeno, de vanadio o de tungsteno.

20 Este tratamiento puede preceder al tratamiento por la base mineral o realizarse simultáneamente. Se efectúa a una temperatura habitualmente comprendida entre 50 y 150°C y dura corrientemente de 5 a 60 minutos.

La proporción de compuestos de molibdeno, tungsteno o
25 vanadio es por lo menos igual a 0,01 y comprendida, con preferencia, entre 0,5 y 5% del peso de la fase orgánica.

El tratamiento citado permite convertir los peróxidos en alcoholes y cetonas correspondientes con una alta selectividad, aproximadamente 90%; por ejemplo, los peroxidos
30 formados en la oxidación del ciclohexano suministran el ci-

340652



-ciclohexanol y la ciclohexanona.

Al contrario, cuando no se efectúa el tratamiento del invento, se observa una conversión de los peróxidos en el momento del tratamiento por la base mineral, pero esta conversión es más lenta y se efectúa con una selectividad más débil de aproximadamente 75%.

Los ejemplos 32 y 33, que siguen, ilustran de forma no limitativa este perfeccionamiento del invento.

El décimo perfeccionamiento del invento está basado sobre la siguiente observación :

Se ha comprobado que la fase orgánica que proviene de la hidrólisis encerraba productos de oxidación indeseables, perjudiciales a la utilización ulterior de los alcoholes obtenidos. Por ejemplo, el ácido adípico obtenido por oxidación ulterior del ciclohexanol y de la ciclohexanona, debe de ser muy puro para poder ser utilizado como reactivo de policondensación con los aminos, con vistas a la fabricación de fibras de poliámidos.

Asimismo, el caprolactamo, preparado a partir de ciclohexanol y de ciclohexanona debe presentar las mismas cualidades de pureza, en vista de su utilización en la polimerización.

Se ha comprobado que una de las impurezas las más molestas era el formiato del alcohol obtenido.

Se podía, pues, pensar en someter la fase orgánica que proviene de la hidrólisis, a una saponificación por medio de una base mineral tal como la sosa o la potasa, por ejemplo, de manera a saponificar los esteres presentes.

Se ha visto que este procedimiento se traducía por un consumo importante de base mineral y que el desarrollo de la

340652



operación era bastante más lento.

Además, una estancia prolongada en el reactor de saponificación provoca una formación de productos de polimerización de la ciclohexanona o de las otras cetonas presentes.

5 El décimo perfeccionamiento del invento se refiere a la saponificación de la fase orgánica de la hidrólisis en condiciones controladas, llegando a una saponificación selectiva y a la obtención de un producto final de calidad satisfactoria.

10 Según este procedimiento, la fase orgánica que proviene de la operación de hidrólisis está puesta en contacto con una solución acuosa de base mineral, preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasa, a una temperatura comprendida preferentemente entre 60 y 150°C, durante un tiempo suficiente para situar la concentración en formiato de alquilo, por ejemplo formiato de ciclohexilo, por debajo de 200 partes por millón en peso, pero no por debajo de 40 partes por millón en peso, preferentemente de 80 a 40 ppm de peso.

15 Se utiliza, preferentemente, una cantidad de base mineral, igual por lo menos a la cantidad estequiométrica (cantidad teóricamente necesaria para neutralizar los ácidos y saponificar los formiatos).

20 En estas condiciones, el alcohol obtenido conviene a las transformaciones ulteriores mencionadas, y el consumo de base mineral sigue débil.

25 Las cantidades restantes débiles de formiato de ciclohexilo no estorban la utilización ulterior del producto de oxidación.

30 El ejemplo 34, que sigue, ilustra la saponificación selectiva según el invento, mientras que el ejemplo 34A, dado a

340652



título de comparación, ilustra el caso de una saponificación demasiado exagerada.

5 El onceavo perfeccionamiento del invento se refiere a un procedimiento de saponificación en dos etapas de la fase orgánica que proviene de la hidrólisis, llegando a una saponificación selectiva y a la obtención de un producto final de calidad satisfactoria.

10 En particular, la saponificación de los esteres del alcohol (por ejemplo el ciclohexanol) es más completa, lo que permite aumentar el rendimiento global en este alcohol.

15 Además, las pérdidas de cetona, principalmente de ciclohexanona, por polimerización, son mucho más débiles que según el procedimiento conocido. En fin, para la mayor parte de la fase orgánica, la duración del tratamiento es corta; solamente una débil fracción de esta fase orgánica debe soportar un tratamiento prolongado : de lo cual resulta una reducción importante del volumen de las instalaciones necesarias a un procedimiento continuo.

20 Según una primera forma de realización de este perfeccionamiento, la fase orgánica que proviene de la operación de hidrólisis se pone primeramente en contacto con una base mineral, preferentemente el hidroxido de sodio o el hidroxido de potasa, a una temperatura comprendida preferente -
25 situar el contenido en ester fórmico del alcohol buscado, por ejemplo formiato de ciclohexilo, por debajo de 200 partes por millón en peso, pero no por debajo de 40 partes por millón en peso, preferentemente de 100 a 40 ppm de peso con relación a la fase orgánica total que proviene de hidrólisis.
30 Esta fase orgánica se lava después con agua



340652

5 para eliminar la base mineral residual; se la somete des -
pués a una destilación parcial, de manera a recoger sucesi-
vamente el hidrocarburo no transformado, de los sub-produc-
tos intermedios, si procede, así como 80 a 99% de la canti-
dad total del alcohol y de la cetona presentes. La fase
orgánica residual incluye alcohol no destilado, esterés no
saponificados y diversos sub-productos; en cambio, esta
fase orgánica residual no incluye prácticamente más cetona.
Se somete, pues, esta fase a una saponificación en el curso
10 de la cual no se observa ninguna policondensación de la ce-
tona, ya que ésta está prácticamente ausente, contrariamente
a la saponificación, en una sola etapa, de la fase orgánica
de la hidrólisis.

15 Según una segunda forma de realización del perfecciona -
miento considerado, para la primera etapa de saponificación,
la cantidad preferida de base mineral es la necesaria teó-
ricamente para neutralizar todos los ácidos libres y saponi-
ficar de 30 a 80 % de todos los esterés. Si se limita uno
solamente a neutralizar los ácidos, el alcohol y la cetona
20 obtenidos contienen sub-productos indeseables en cantidad
importante. Por ejemplo, el ciclohexanol y la ciclohexa-
nona obtenidos por oxidación del ciclohexano contienen entre
0,5 y 1,5% de formiato de ciclohexilo, perjudicial a su
utilización ulterior.

25 La cantidad de agua de lavado puede variar ampliamente.
Se evitará, sin embargo, una cantidad demasiado importante
que disolvería una proporción no despreciable de alcohol.
En la práctica, se utilizará al menos 0,01 litro de agua,
por ejemplo de 0,05 a 2 litros de agua (con preferencia 0,07
30 a 0,3) por kg. de fase orgánica. El lavado por agua será



340652

realizado a una temperatura comprendida, por ejemplo, entre 40 y 160°C, con preferencia entre 90 y 100°C.

5 La segunda saponificación será realizada ventajosamente, a una temperatura de 40 a 160°C, con una cantidad de base mineral igual, por lo menos, a la cantidad teórica, que permita saponificar todos los esteres presentes en esta fase del procedimiento. En la práctica, se podrá utilizar un exceso de 2 a 200%, más particularmente 5 a 20 %.

10 A continuación de la segunda saponificación, se puede recuperar el alcohol liberado por cualquier método apropiado, por ejemplo por destilación o extracción por un solvente tal como un hidrocarburo.

15 Para las saponificaciones, se utilizará preferentemente las bases minerales en solución acuosa de cualquier concentración, por ejemplo 0,1 a 50% en peso, con preferencia 1 a 20 %.

20 En estas condiciones, el alcohol obtenido conviene e las transformaciones ulteriores citadas, su rendimiento aumenta, las pérdidas de cetona son insignificantes y el consumo de base mineral sigue siendo débil.

El ejemplo 35, a continuación, ilustra la saponificación selectiva, según el invento, mientras que el ejemplo 35A, dado a título de comparación, ilustra el caso de una saponificación efectuada según la técnica anteriormente conocida.

25 El doceavo perfeccionamiento del invento está basado sobre la siguiente observación :

30 El ácido bórico sólido recuperado puede ser utilizado de nuevo en una operación idéntica de hidrocarburo, con preferencia después de la deshidratación. Se comprueba, sin embargo, que este ácido bórico retiene impurezas orgánicas,

340652.



cuya presencia es responsable de diversos inconvenientes, principalmente de los siguientes :

5 - el ácido bórico es coloreado y esta coloración se comunica al centro de oxidación, es decir al ciclohexanol obtenido.

- en el momento de la deshidratación de este ácido, un nuevo ennegrecimiento se observa, que aumenta el anterior.

10 - las materias orgánicas degradadas, recicladas con el ácido bórico inhiben la reacción de oxidación; conducen, además, a manchar de grasa el reactor.

El perfeccionamiento, objeto del invento, remedia a estos inconvenientes, por lo menos en parte. Se lleva ventajosamente a la práctica, conjuntamente con algunos de los otros perfeccionamientos descritos más arriba.

15 El perfeccionamiento, objeto del invento, consiste en someter la fase acuosa, que proviene de la hidrólisis, a una destilación parcial antes o en el curso de la cristalización del ácido bórico.

20 La proporción de líquido destilado representa ventajosamente de 5 a 40% del peso total de la fase acuosa, con preferencia de 10 a 15% de este peso.

25 Esta destilación puede efectuarse bajo la presión atmosférica o bajo una presión superior, pero se prefiere en general, efectuarla bajo una presión inferior a la presión normal, por ejemplo hacia 20 a 600 mmHg.

30 Una modalidad de realización preferida consiste en reducir la presión en la entrada de la zona de cristalización del ácido bórico; el ácido bórico se cristaliza por enfriamiento de las aguas-madres, mientras que una parte de estas últimas destila, entrenando por azeotropía sustan-

340652



-cias orgánicas tales como el ciclohexanol, el ciclohexano, monoácidos y otros, en el caso de la oxidación del ciclohexano.

5

Estos compuestos, si no se eliminan de las aguas-madres, manchan los cristales de ácido bórico, que son entonces difíciles de lavar.

10

El producto de condensación de los vapores puede ser rechazado o tratado para recuperar los productos entrenados. Una modalidad de utilización preferida consiste en utilizar la mayor parte de este producto de condensación, adicionado de agua fresca, para lavar la fase orgánica que proviene de la hidrólisis, preferentemente a contra-corriente.

15

Una parte de esta agua puede ser utilizada, por ejemplo, para disolver la sosa o la potasa utilizada para la saponificación de los esteres de la fase orgánica de hidrólisis, o para lavar el efluente orgánico después de saponificación.

20

El ejemplo 36, a continuación, ilustra este perfeccionamiento del invento, dándose el ejemplo 36A a título de comparación.

25

Según la característica del doceavo perfeccionamiento que acabamos de describir, se evapora una parte de la fase acuosa antes o durante la cristalización del ácido bórico.

Se puede, además, utilizar una parte por lo menos del producto de condensación de los vapores así formados para lavar la fase orgánica que proviene de la hidrólisis.

30

Se ha descubierto, y es lo que constituye el treceavo perfeccionamiento del invento, que el producto de condensación de los vapores podía, después de haber servido para lavar la fase orgánica, como está indicado más arriba, ser

340652



enviado a la unidad de hidrólisis y servir así, mezclado con las aguas-madres recicladas, de agente de hidrólisis del producto de oxidación.

5 Este perfeccionamiento permite obtener una tasa de recuperación en productos oxidados deseados, en particular de ciclohexanol en caso de oxidación del ciclohexano, sensiblemente mejorada. Además, la pureza de estos productos oxidados es mejorada. En fin, la pureza del ácido bórico recuperado aumenta.

10 Evidentemente, este perfeccionamiento puede combinarse con los procedimientos de oxidación del mismo estilo descritos anteriormente.

La figura 3 adjunta, ilustra el invento de manera no limitativa.

15 Sobre esta figura, el producto bruto de oxidación del ciclohexano por una mezcla de nitrógeno-oxígeno, se introduce por la canalización 1 en una zona 3 de hidrólisis donde está puesto en contacto con una fase acuosa (aguas-madres recicladas), admitida por el conducto 9. Simultáneamente,
20 otra fase acuosa, definida a continuación, se introduce por el conducto 2 y está puesta también ella en contacto con el producto de oxidación. La temperatura, por ejemplo, está comprendida entre 50 y 150°C. Después de decantación, se obtiene una fase acuosa (conducto 4) y una fase orgánica
25 (conducto 5).

La fase acuosa que contiene el ácido bórico en solución se somete a una cristalización por enfriamiento y a una evaporación parcial en el cristizador 6. El enfriamiento puede obtenerse por cualquier medio apropiado, directo
30 o indirecto. Sin embargo, un medio preferido consiste en

340652



5 hacer evaporar una parte, por ejemplo 1 a 50% en volumen, con preferencia de 5 a 30%, de la fase acuosa por reducción de la presión; resulta un enfriamiento importante de la fase acuosa restante : los vapores se condensan y salen bajo forma de fase acuosa por el conducto 10; una parte de esta fase puede ser descontada, si se desea, por la línea 16.

10 Los cristales de ácido bórico se separan por el conducto 18, mientras que las aguas-madres se envían nuevamente por los conductos 15 y 9 a la unidad de hidrólisis (3). En variante, una parte de las aguas-madres puede ser enviada por el conducto 7 en una segunda unidad de cristalización 8, que opera también por relajación de la presión : una nueva cantidad de ácido bórico se evacua por la línea 19, 15 mientras que las aguas-madres salen por la línea 20 y pueden ser bien rechazadas o bien utilizadas para otros fines, por ejemplo ser devueltas a la hidrólisis, utilizadas para disolver la sosa o la potasa, destinadas a saponificar la fase orgánica, o también para lavar esta misma fase. 20

25 Los vapores formados en el curso de la relajación son condensados y el producto de condensación es bien rechazado por el conducto 17, o bien utilizado a otros fines, preferentemente utilizado de la misma manera que el producto de condensación del conducto 10.

30 La fase acuosa del conducto 10 y preferentemente también la del conducto 11 es enviada por el conducto 12 a la unidad 13, donde lava, preferentemente a contra-corriente, la fase orgánica del conducto 5, que se evacua después por el conducto 14. Esta fase acuosa habiendo servido al lavado es enviada, por el conducto 2, en la zona de hidrólisis.

340652



5

La presión en las unidades 6 y 8 se escoge al valor que permite obtener el grado de evaporación deseado, teniendo en cuenta la presión inicial y la temperatura de la fase acuosa de la línea 4. Usualmente, esta presión será de 10 a 2.000 mmHg, con preferencia 20 a 600mmHg.

Los ejemplos 37 y 38, a continuación, ilustran de forma no limitativa, este perfeccionamiento del invento.

10

Según el catorceavo perfeccionamiento, objeto del invento, el ácido bórico bruto, separado de las aguas-madres, es lavado sucesivamente por un alcohol o una cetona que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y después con agua.

15

Los solventes orgánicos preferidos son los que pueden ser fácilmente separados del agua por destilación; los solventes destilando a temperatura más baja que el agua, bien sea en un estado bastante puro, o en forma de azeotropo que contiene menos de 50% en peso de agua, podrán utilizarse. Se hará mención, por ejemplo, como solventes, del methanol, del ethanol, del isopropanol, del t. butanol, de la acetona. Los mejores resultados se obtienen con el methanol.

20

Se prefiere utilizar el solvente tal cual, pero se puede, sin embargo, utilizar un solvente que contenga hasta 100% de su peso de agua, por ejemplo una mezcla agua-methanol.

25

La temperatura de lavado por solvente estará ventajosamente comprendida entre 0 y 100°C, con preferencia entre 10 y 50°C. Con preferencia, se utilizará el solvente a razón de, aproximadamente 0,1 a 2 kg. por kg. de ácido bórico contado como ácido ortobórico.

30

Se prefiere mantener cierta cantidad de agua libre sobre el ácido bórico sometido al lavado por solvente del invento. Las aguas-madres que mojan el pastel de ácido bórico pue-

340652



-den'convenir.

Esta cantidad de agua libre podrá estar comprendida entre 0,01 y 0,5 kg. de agua por kg. de ácido contado como ácido ortobórico.

5 Se efectúa después un lavado con agua, destinado a quitar el solvente residual, por ejemplo con 0,1 a 2 kg. de agua por kg. de ácido bórico contado como ácido ortobórico. La temperatura está ventajosamente comprendida entre 0 y 100°C, con preferencia 10 y 50°C.

10 Para realizar el invento se podrá utilizar cualquier aparato conocido de mezcla íntima líquido-sólido tal como triturador, recipiente agitado y análogos, en asociación con una o, preferentemente, dos secadoras continuas de varios pisos, permitiendo los lavados a contra-corriente.

15 El solvente de lavado y el agua del lavado terminal pueden salir separadamente o encontrarse mezclados a la salida del aparato, para ser sometidos juntos a una destilación que permite recuperar en cabeza el solvente, y en cola el agua de lavado que es rechazada o tratada ulteriormente
20 para recuperar los constituyentes. Por ejemplo, esta agua puede ser sometida a una cristalización para separar el ácido bórico.

25 El ejemplo 39, a continuación, ilustra este perfeccionamiento del invento, dándose el ejemplo 39A a título de comparación.

El quinceavo perfeccionamiento del invento se refiere a la purificación del ácido bórico recuperado de una operación de oxidación y de hidrólisis anterior.

30 El ácido bórico sólido, recuperado así, puede ser utilizado de nuevo en una operación idéntica de oxidación de



340652

hidrocarburos, de preferencia después de la deshidratación.

Se comprueba, sin embargo, que este ácido bórico retiene impurezas orgánicas, cuya presencia es responsable de varios inconvenientes, principalmente los siguientes :

5 - el ácido bórico está coloreado y esta coloración se comunica al centro de oxidación, y así pues al ciclohexano obtenido.

 - en el momento de la deshidratación de este ácido, un nuevo ennegrecimiento se observa, que agrava el anterior.

10 - las materias orgánicas degradadas recicladas con el ácido bórico inhiben la reacción de oxidación; conducen además a un ensuciamiento del reactor.

 - el perfeccionamiento, objeto del invento, remedia a esos inconvenientes y permite obtener ácido bórico sólido, poco o nada coloreado, que no se ennegrece sensiblemente en el momento de la deshidratación, y sin efecto nefasto sobre la reacción de oxidación misma.

15 El quinceavo perfeccionamiento, que es objeto del invento, consiste en someter el ácido bórico bruto, separado de las aguas-madres, a un lavado con agua; cuya temperatura está comprendida entre 50 y 95°C y preferentemente entre 55 y 70°C y, en no disolver, durante este lavado, más que de 0,5 a 10% de peso del ácido bruto sometido a dicho lavado.

20 Los mejores resultados se obtienen cuando la temperatura propia del ácido bórico, en el instante de empezar el lavado, es inferior a 50°C y está comprendida preferentemente entre 0 y 40°C, pudiendo esta temperatura, naturalmente, ser más elevada a continuación.

25 De esta forma se obtiene un ácido que puede utilizarse

30



de nuevo para la oxidación de los hidrocarburos, sin presentar los inconvenientes inherentes a la técnica clásica.

5 En la medida en que la temperatura del agua de lavado y las pérdidas en ácido consentidas en el curso de esta operación queden en los límites fijados anteriormente, la cantidad de agua utilizada y el tiempo de contacto entre dicha agua y el ácido a lavar no se fijan de una manera inquebrantable. Se utiliza en general de 10 a 200% en peso de agua con relación al ácido sólido que proviene de la cristalización y se hace variar el tiempo de contacto, de manera a no disolver demasiada cantidad (o poca cantidad) de ácido.

10 Queda bien entendido que se podrá efectuar el lavado en una o varias veces, utilizándose aparatos de tipo conocido que realizan la mezcla y/o la separación de líquidos y sólidos, tales como secadora, centrífugas, etc...

15 Habiendo el ácido bórico cristalizado sido lavado según el procedimiento del invento, podrá ser secado y deshidratado según una técnica clásica, por ejemplo en un secador en lecho fluido o en un horno rotativo.

20 Un perfeccionamiento complementario, que constituye una forma preferida de llevar a la práctica el invento, consiste en filtrar la fase acuosa que contiene el ácido bórico antes de someterla a la cristalización; los cristales de ácido bórico se lavan a continuación siguiéndose la técnica que hace objeto de la presente solicitud.

25 Según este perfeccionamiento complementario, los orificios del filtro serán inferiores a 200 micrones y tendrán, por ejemplo, unas dimensiones comprendidas entre 10 micrones y 30 micrones, de manera a retener las partículas sólidas, los
30 diámetros de las cuales son superiores a estos valores.

340652



Los ejemplos no limitativos 40 a 42 ilustran el invento; el ejemplo 40A se da a título de comparación pero no entra en el cuadro del invento.

5 El dieciseisavo perfeccionamiento se apoya sobre el descubrimiento sorprendente según el cual existe una temperatura de calentamiento crítica, igual a 200°C, que es absolutamente necesario no sobrepasar en el curso del secado y de la deshidratación del ácido bórico recuperado; de lo contrario, se observa no solamente un funcionamiento deficiente del
10 aparato de calentamiento y deshidratación, pero principalmente una caída en la calidad y el rendimiento del alcohol obtenido por oxidación del hidrocarburo en presencia del ácido bórico prealablemente secado y deshidratado de esta manera. Se ha comprobado, además, que los mejores resultados se obtenían, siendo todas las cosas iguales por otro
15 lado, cuando el secado y la deshidratación del ácido bórico se ponen en obra, a una temperatura comprendida entre 120 y 180°C.

20 El aparato en el cual se seca y se deshidrata el ácido bórico podrá ser del tipo clásico, por ejemplo un secador en lecho fluido o un horno rotativo. Este tipo de aparato pone en contacto un sólido (el ácido bórico que proviene de la cristalización de las aguas-madres) y un gas caliente (en general aire o un gas de combustión).

25 Es preferible, para obtener las ventajas máximas del invento, que el ácido bórico esté sometido, antes del secado realizado según las condiciones definidas anteriormente, a un tratamiento de purificación, de tal forma que contenga
30 menos de 0,09% y preferentemente menos de 0,05% en peso



340652

de productos orgánicos.

Esta purificación pueda realizarse, por ejemplo, según los procedimientos descritos en los perfeccionamientos anteriores. Queda entendido que no se pretende limitar la purificación del ácido bórico bruto a tales procedimientos.

5 Otro procedimiento de purificación consiste en efectuar una recristalización del ácido bórico a partir de una solución acuosa de este compuesto.

10 Según una forma de realización preferida, el ácido bórico se deshidrata en estado sólido, en un horno circundado por una corriente de gas tal como nitrógeno, aire o gases de combustión de contenido débil en agua.

15 La forma de calentamiento de este gas no es indiferente. Una forma preferida consiste a calentarlo por contacto indirecto con vapor de agua bajo presión. Se regula automáticamente la temperatura, colocándose un aparato de medida de temperatura en el trayecto de los gases en la entrada del horno o en éste, por ejemplo, un termopar, el cual manda, por un relé eléctrico o electrónico, una compuerta colocada en el trayecto del vapor, en la entrada del sistema de calefacción : si la temperatura se eleva exageradamente, la compuerta se cierra y a la inversa.

20 Se coloca ventajosamente un filtro en el trayecto del gas, antes del horno.

25 Asimismo, se podrán hacer pasar los gases, a la salida del horno, por dispositivos que permitan recoger las finas partículas arrastradas de ácido bórico, por ejemplo un ciclón y/o una unidad de lavado por agua o por una agua-madre de ácido bórico; esta agua puede servir después para lavar los cristales de ácido bórico que provienen de la fase de

30



hidrólisis.

34.0652

El ejemplo 43, no limitativo, permitirá comprender mejor el perfeccionamiento que se obtiene con el invento. El ejemplo 43A se dá a título de comparación.

5

EJEMPLO 1

Se oxida de forma continua, en un reactor, el ciclohexano por una corriente gaseosa que contiene principalmente nitrógeno, ciclohexano vaporizado y oxígeno. El consumo por hora del oxígeno introducido de esta forma, corresponde a 950 litros.

10

El reactor, mantenido a 165°C, bajo una presión de 9,5 kg/cm², es alimentado en ciclohexano que contiene 1340 ppm de hidrocarburos adicionales (metilciclopentano y metilciclohexano en proporciones sensiblemente iguales); el consumo de ciclohexano que entra en el reactor es de 50 l/h. Además, se introduce de forma continua en el reactor el ácido metabórico, a razón de 2 kg/h.

15

Después de la hidrólisis del efluente del reactor y la separación del ciclohexano no convertido, se obtiene una mezcla ciclohexanol + ciclohexanona con un rendimiento molar de 92% con relación al ciclohexano convertido, y un porcentaje de conversión del ciclohexano igual a 12 %.

20

En todos los ejemplos del presente invento, el rendimiento y el porcentaje de conversión serán expresados de la forma indicada más arriba.

25

EJEMPLO IA

Se repite el ejemplo 1, alimentándose el reactor de oxidación con la ciclohexana que no contiene más que 5 ppm de

30

340652



hidrocarburos adicionales (metilciclopentano + metilciclohexano en proporciones sensiblemente iguales).

Todas las otras condiciones son idénticas a las del ejemplo de referencia (temperaturas, presión, consumos); se comprueba que el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona ha caído a 90,5% y el porcentaje de conversión a 10,5 %.

EJEMPLO 1 B

Se repite el ejemplo 1. El ciclohexano de alimentación del reactor contiene 2,9% (o sea 29 000 ppm) de metilciclopentano + metilciclohexano en proporciones sensiblemente iguales.

Todas las demás condiciones quedando sin cambios, se obtiene una mezcla de ciclohexanol + ciclohexanona con un rendimiento molar de 89,8% y un porcentaje de conversión igual al 11%.

EJEMPLOS 2 y 3

Se repiten las condiciones operatorias del ejemplo 1 con el ciclohexano conteniendo respectivamente 110 y 3 980 ppm de hidrocarburos adicionales (metilciclopentano y metilciclohexano en proporciones sensiblemente iguales).

Todas las demás condiciones siendo idénticas a las del ejemplo 1, se obtienen los resultados siguientes (R representa el rendimiento en ciclohexanol + ciclohexanona y C el porcentaje de conversión en %) :

Ejemplo	R %	C %
2	91,8	11,90
3	91,9	11,95



EJEMPLOS 4 a 8

Se repite el ejemplo 1, reemplazándose, sin embargo, la mezcla de metilciclopentano y de metilciclohexano por otros hidrocarburos. Además, el ejemplo 8 bis se refiere a la oxidación del ciclooctano en presencia de dimetil-1,3 ciclohexano. El siguiente cuadro resume las condiciones de las experiencias y de los resultados obtenidos :

Ejemplo	Hidrocarburo adicional	R %	C %
4	350 ppm metilciclopentano	92,2	12,2
4 bis	300 ppm metilciclopentano + 50 ppm. benceno	92,5	12,8
5	350 ppm metilciclohexano	92,5	12,5
6	350 ppm 2-metilhexano	91,5	11,5
7	350 ppm 3-metilpentano	91,4	11,9
8	350 ppm 2,2- dimetilpentano	91	11,5
8 bis	200 ppm dimetilciclohexano	92,1	11,1

* Se opera a la concentración constante de 5 % en borato de ciclohexile.

EJEMPLO 4 A

A título de comparación con el ejemplo 4, si se utilizan 350 ppm de benceno en lugar de los 350 ppm de metilciclopentano, se obtiene un rendimiento de 89,5 % con un porcentaje de conversión de 9,4 %.

Se ve, por una parte, que todos los hidrocarburos no son equivalentes y que el metilciclopentano y el metilciclohexano son, de manera inesperada, claramente más activos que

340652



los hidrocarburos alifáticos, y que por otra parte existe un efecto de sinergia inesperado entre los hidrocarburos saturados ramificados y los hidrocarburos aromáticos.

EJEMPLO 9

5 Se oxida de forma continua, en un reactor que se mantiene a 165°C bajo una presión de 9,5 kg/cm², del ciclohexano introducido en el reactor, a razón de 50 litros de líquido por hora.

10 El reactor está alimentado por una corriente gaseosa compuesta esencialmente de nitrógeno (94% en volumen) y de oxígeno (6% en volumen), correspondiendo el propio consumo de este último gas a 950 l/h de oxígeno puro.

Además, se introduce, a razón de 2 kg/h, ácido metabórico conteniendo 300 ppm (partes por millón) de As₂O₃.

15 Después de la hidrólisis del efluente del reactor y de la separación del ciclohexano no convertido, se obtiene una mezcla de ciclohexanol + ciclohexanona con un rendimiento molar en estos dos compuestos, igual a 92% y un porcentaje de conversión del ciclohexano igual al 12%.

20

EJEMPLO 9 A

Se repite el ejemplo 9, utilizándose un ácido metabórico que incluye 3 500 ppm de As₂O₃. Quedando todas las demás condiciones idénticas a las del ejemplo 9 (temperatura, consumos, etc...) se obtiene una mezcla ciclohexanol-ciclohexanona con un rendimiento de 90,4% y un porcentaje de conversión igual a 10,7%.

25 Se ve que los resultados son sensiblemente inferiores a los del ejemplo 9.

30



340652

EJEMPLO 9 B

5 Se repite el ejemplo 9 en la ausencia total de compuesto de arsénico. La mezcla ciclohexanol-ciclohexanona se obtiene con un rendimiento molar de 90% y un porcentaje de conversión igual al 10,2 %.

EJEMPLOS 10 Y 11

10 Se repite el ejemplo 9, utilizándose un ácido metabórico que incluye respectivamente 3 ppm y 800 ppm de As₂O₃. Todas las demás condiciones siguen idénticas a las de los ejemplos anteriores. Siendo R y C, respectivamente, el rendimiento en ciclohexanol + ciclohexanona y el porcentaje de conversión del ciclohexano, se obtiene los siguientes resultados :

15	Ejemplo	R %	C %
	10	91,7	11,80
	11	91,8	11,85

20

EJEMPLO 12

El ejemplo 9 se repite utilizando un ácido metabórico conteniendo 10 ppm de ácido piroarsénico. Se obtiene un rendimiento de 92,2% y un porcentaje de conversión de 12,3 %.

25

EJEMPLO 13

Se oxida de forma continua, en un reactor mantenido a 170°C y bajo una presión de 10,5 kg/cm², el ciclohexano líquido introducido en el reactor, a razón de 48 litros por hora.

30

El reactor está alimentado por una corriente gaseosa,



340652

compuesta principalmente de nitrógeno (94% en volumen) y de oxígeno (6% en volumen), correspondiendo el consumo propio de este último gas a 950 l/h de oxígeno puro.

5 Además, se introduce a razón de 2 kg/h, ácido metabórico que contiene 300 ppm (partes por millón) de sulfatos alcalino-terreos comptados en SO₃.

10 Después de la hidrólisis del efluente del reactor y la separación del ciclohexano no convertido, se obtiene una mezcla de ciclohexanol + ciclohexanona con un rendimiento molar en estos dos compuestos igual a 92% y un grado de conversión del ciclohexano igual a 12 %.

EJEMPLOS 13A, 13B y 13C

15 Se repite el ejemplo 13, utilizándose un ácido metabórico que contiene 0 ppm (ejemplo 13A), 50 ppm (ejemplo 13B) y 7 600 ppm (ejemplo 13C) de sulfatos alcalino-terreos comptados en SO₃.

20 Quedando todas las demás condiciones iguales a las del ejemplo 13 (temperaturas, consumos, etc...) se obtiene una mezcla ciclohexanol + ciclohexanona con los rendimientos (R) y los grados de conversión (C) siguientes :

Ejemplo	R %	C %
13 A	89,8	10,2
13 B	90,5	11,5
13 C	89,8	11,0

30 Se ve que los resultados son bastante inferiores a los del ejemplo 13.

340652 17



EJEMPLOS 14, 15 Y 15 BIS

Se repite el ejemplo 13, utilizándose un ácido metabórico que contiene respectivamente 100 y 1 000 ppm de sulfatos alcalino-terreos comptados en SO₃. En el ejemplo 15 bis, se ha utilizado ácido metabórico puro y se ha introducido separadamente 200 ppm de sulfato de sodio. Quedando todas las demás condiciones idénticas a las del ejemplo 13; se obtienen los siguientes resultados :

10

Ejemplo	R %	C %
14	91,85	11,90
15	91,90	11,95
15 bis	92,10	11,80

15

EJEMPLO 16

En una unidad que funciona de forma continua, se oxida el ciclohexano líquido por medio de una mezcla gaseosa de oxígeno y de nitrógeno que contiene en volumen 4 % de oxígeno.

20

Esta mezcla gaseosa se introduce en el ciclohexano líquido puesto a la temperatura de 160 - 170° y que contiene en suspensión partículas de ácido bórico introducidas, igualmente de forma continua, en el reactor de oxidación. La presión operatoria es de 10 kg/cm². Los consumos de ciclohexano y de ácido metabórico son respectivamente de 50 l/h y 2 kg/h.

25

El ácido bórico proviene de un horno de deshidratación y presenta a la salida del horno un contenido en ácido ortobórico igual a 10 % en peso, siendo lo demás principalmente ácido metabórico.

30

El efluente líquido del reactor de oxidación está hidrolizado a 130°C. Se separa una fase orgánica que contiene

340652



el ciclohexanol y una fase acuosa que contiene ácido ortobórico. Este último se separa de la solución acuosa por cristalización.

5 El ácido ortobórico obtenido de esta forma se lava varias veces con metanol, y después con agua. Este ácido se introduce después en el horno rotativo, donde se pone en contacto a contra corriente con un gas de combustión inyectado en el horno a la temperatura de 160° C.

10 Se regula la velocidad de rotación del horno y el consumo de gas, de forma que el ácido bórico obtenido a la salida encierre 10 % de ácido orthobórico, como se precisa más arriba.

15 Se comprueba que, en estas condiciones de funcionamiento de la unidad, el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona es igual a 92 % con un grado de conversión igual a 12 %.

EJEMPLO 16 A

20 Se repiten las condiciones operatorias descritas en el ejemplo 15, con excepción de las del horno rotativo que se regula de forma tal que el ácido bórico que sale del mismo contiene 80 % en peso de ácido ortobórico y 20 % de ácido metabórico.

25 Como en el ejemplo 16, el ácido obtenido así se envía de nuevo al reactor de oxidación. Siendo todas las cosas iguales, por otra parte, el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona y el grado de conversión bajan respectivamente a 86 % y 10 %.

EJEMPLO 16 B

30 Se repiten las condiciones operatorias del ejemplo 16.



340652

Esta vez, el ácido metabórico que sale del horno no incluye más que 0,05 % de ácido ortobórico.

El rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona es de 90 % y el grado de conversión igual a 10,5 %.

5

EJEMPLO 17

Se utiliza una autoclave de acero inoxidable de 4 litros de capacidad, en la cual se introduce una mezcla de 1 800 g de ciclohexano, 130 g de ácido metabórico y 1,8 g de ácido borotungstico de fórmula $B_2 O_3, 28 W O_3, 6 H_2 O$, que contiene 56 moléculas $H_2 O$ de cristalización. El autoclave está provisto de un agitador con paletas y de un conducto de introducción de gas en la vecindad del fondo del aparato. El autoclave está provisto en la parte alta de un condensador y de un decantador colocados en el circuito de evacuación de los gases, y que permite sacar el agua de reacción.

10

15

Se hace subir la temperatura a 165°C y la presión a 12 kg/cm². El gas oxidante está formado de una mezcla de oxígeno-nitrógeno a 4% en volumen de oxígeno.

20

Se interrumpe la reacción después de que 60 litros de oxígeno hayan sido absorbidos en 120 minutos. Se comprueba durante toda la reacción que el producto presente en la fase orgánica es un ester complejo de ácido bórico y de ciclohexanol que tiene una relación molar ciclohexanol/ácido bórico igual a 1,5 (la misma observación se ha hecho para los ejemplos siguientes). Después de hidrólisis, se recoge la mezcla ciclohexanol + ciclohexanona con un rendimiento molar de 93 %, teniendo en cuenta el ciclohexano recuperado. La conversión del ciclohexano al-

25

30



340652

-canzà 12,5 %.

Los resultados no se modifican cuando se hace variar la proporción de ácido metabórico entre 120 y 150 g.

5 A título de comparación, si se suprime el ácido borotungstico, el rendimiento molar decae a 88 %.

10 En la ausencia de ácido bórico, en condiciones idénticas por otra parte, el rendimiento alcanza solamente 72% (conversión : 8%) sin ácido borotungstico y 71% (conversión : 8%) con 1,8 g. de ácido borotungstico, lo que indica que el ácido borotungstico no cataliza favorablemente la oxidación, pero que presenta al contrario una acción favorable e inesperada sobre la misma reacción efectuada en presencia del ácido bórico.

15 EJEMPLOS 18 A 21

El ejemplo 17 se repite, siendo igual el porcentaje de conversión, reemplazándose el ácido borotungstico por el mismo peso de los catalizadores siguientes :

	<u>Rendimiento Molar (%)</u>
20 Ejemplo 18: tetramolibdato de piridina	92,5
Ejemplo 19: paramolibdato de piperidina	91,5
Ejemplo 20: molibdato de amonio	91,5
Ejemplo 21: ácido molibdico	91

25 EJEMPLO 22

El ejemplo 17 se repite, aumentándose, sin embargo, el consumo de oxígeno de manera a dejar absorber los 60 litros de oxígeno en 90 minutos. El rendimiento molar es entonces igual a 90 %.

30 A título de comparación, sin ácido borotungstico, en

340652



las mismas condiciones de absorción de oxígeno, el rendimiento molar baja a 87 %.

5 Debe entenderse que el presente procedimiento puede ser puesto en obra de manera continua. En este caso, se observa todavía la misma relación molar de 1,5 entre el ciclohexanol y el ácido bórico combinados en la fase líquida de reacción.

EJEMPLO 23

10 En una unidad que funciona en continuo, se oxida el ciclohexano líquido por medio de una mezcla gaseosa de oxígeno y de nitrógeno que contiene en volumen 4 % de oxígeno.

15 Esta mezcla gaseosa se introduce en el ciclohexano líquido llevado a una temperatura de 160 - 170°C y que contiene en suspensión partículas de ácido metabórico introducido igualmente en continuidad en el reactor de oxidación. La presión operatoria es de 9,5 kg/cm². Los consumos de ciclohexano y de ácido metabórico son respectivamente de 50 l/h y 2 kg/h.

20 El efluente líquido del reactor de oxidación se hidroliza a 130°C. Se separa una fase orgánica conteniendo principalmente el ciclohexanol, la ciclohexanona, el ciclohexano y una fase acuosa que contiene el ácido ortobórico. Este último se separa de la solución acuosa por cristalización y puede ser deshidratado en ácido metabórico para ser reciclado.

25

30 Se lava la fase orgánica con una solución de hidróxido de sodio a 15% en peso, para eliminar los ácidos y saponificar los esteres, después se destila rápidamente el ciclohexano y después la mezcla ciclohexanol-ciclohexano-

340652



5 -ne. El ciclohexano destilado contiene 0,4% de la mezcla ciclohexanol-ciclohexanona. Se le envía de nuevo al reactor de oxidación. Se comprueba que, en estas condiciones de funcionamiento de la unidad, el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona es igual a 93 % con un grado de conversión igual a 12 %.

EJEMPLO 23 A

10 Se repite el ejemplo 23, procediéndose sin embargo a una destilación cuidada del ciclohexano recuperado, que no contiene entonces más que 0,02% de la mezcla ciclohexanol-ciclohexanona. Este ciclohexano se envía de nuevo al reactor de oxidación.

15 Siendo todas las cosas iguales por otra parte, el rendimiento en ciclohexanol + ciclohexanona y el grado de conversión bajan respectivamente a 89 % y 10,5 %.

EJEMPLO 23 B

20 Se repiten las condiciones operatorias del ejemplo 23. Esta vez, el contenido en ciclohexanol-ciclohexanona alcanza 2 %.

El rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona es de 90 % y el grado de conversión igual a 11 %.

EJEMPLOS 24 Y 25

25 Se repiten las condiciones operatorias del ejemplo 23 con el ciclohexano reciclado que contiene respectivamente 0,09 % y 0,80 % de la mezcla ciclohexanol-ciclohexanona.

Los resultados son idénticos a los del ejemplo 23.

EJEMPLO 26

30 Se utiliza un autoclave de acero inoxidable de 4 litros



5

de capacidad en el cual se introduce una mezcla de 1800g de ciclohexano con 130g de ácido metabórico. El autoclave está provisto de un agitador con palas y con conductos de introducción de gas en la vecindad del fondo del aparato. El autoclave lleva en su parte superior un condensador y un decantador, colocados en el circuito de evacuación de los gases, y que permite quitar el agua de reacción.

10

Se lleva la temperatura a 165°C y la presión a 12kg/cm². precisos. El gas oxidante está constituido por una mezcla íntima, previamente formada de aire y de vapor de ciclohexano antes de su introducción en el reactor, siendo la relación volumétrica del vapor de ciclohexano con el aire igual a 1,5.

15

Se interrumpe la reacción cuando 60 litros de oxígeno han sido absorbidos.

Se hidroliza el producto de la reacción por medio de agua, a la temperatura de 100°C, de manera conocida.

20

El rendimiento molar en mezcla ciclohexanol + ciclohexanona es igual a 89 %. La conversión del ciclohexano alcanza 12,4 %.

EJEMPLO 26 A

25

Se utiliza el mismo aparato que en el ejemplo 26, con las mismas cantidades iniciales de ciclohexano y de ácido metabórico, la misma temperatura y la misma presión.

Se utilizan igualmente las mismas cantidades de aire y de vapor de ciclohexano, pero admitiéndose separadamente en el reactor el aire y el vapor de ciclohexano.

30

Se interrumpe la reacción después que 60 litros de oxígeno hayan sido absorbidos. Después de hidrólisis, se

340652



recogé la mezcla ciclohexanol + ciclohexanona con un rendimiento molar de 83 %. La conversión del ciclohexano ha alcanzado 11,2 %.

EJEMPLO 27

5 Se realiza de forma continua la oxidación del ciclohexano en un reactor cilíndrico vertical de acero inoxidable, en el cual la fase líquida (es decir el ciclohexano que contiene en suspensión ácido metabórico) es mantenida a 170°C, siendo la presión que reina en el interior de este reactor de 10,5 Kg/cm². Los consumos respectivos de ciclohexano y de ácido metabórico son de 50 l/h y 2kg/h.

10 El fondo del reactor, cónico, está perforado con agujeros por donde pasa el gas oxidante. Este gas se obtiene por mezcla de aire precalentado a 175°C y de vapor de ciclohexano llevado igualmente a esta misma temperatura. La mezcla se realiza fuera del reactor de oxidación.

15 La experiencia dura 50 horas. Durante todo este tiempo, la inyección de la mezcla gaseosa en el reactor se hace con mucha regularidad. El análisis del efluente líquido del reactor, después de hidrólisis, demuestra que el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona es igual a 92% con un grado de conversión igual a 12 %.

EJEMPLO 28

25 Se vuelve a tomar el ejemplo 27 haciéndose variar el porcentaje de saturación del gas oxidante en vapor de ciclohexano. Se ha obtenido los siguientes resultados :

	<u>Porcentaje de saturación</u>	<u>Rendimiento molar</u>	<u>Conversión</u>
30	98 %	91,8	11,9
	40 %	92,7	12,5

340652

17



EJEMPLO 29

Se repite la experiencia descrita en el ejemplo 27, volviéndose a tomar las mismas condiciones operatorias. Sin embargo, se mezcla a la corriente de ciclohexano vaporizada a 175°, aire tomado a la temperatura ambiente.

5 Quedando todas las demás condiciones idénticas a las del ejemplo 27, se comprueba que la pérdida de carga de la mezcla gaseosa entre el conducto de llegada de esta mezcla y la zona reaccional aumenta; después de hidrólisis el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona no es más que de 89 % y el grado de conversión igual a 10,5 %.

10

EJEMPLO 30

Se trata el ciclohexano en una unidad igual a la representada en la figura 2.

15 La oxidación se realiza en el reactor (1) cargado inicialmente con 20 kg. de ácido metabórico y 150 kg. de ciclohexana.

Se hace pasar en la fase líquida mantenida a 165°C, 40 m³/h de una mezcla de oxígeno-nitrógeno a 4% en volumen de oxígeno. La presión total es de 9 kg/cm². Se admite por el conducto (19), 6,1 kg/h de ciclohexano fresco y en el mezclador (4), 4 kg/h de ácido metabórico.

20

En cuanto el sistema ha alcanzado un régimen de funcionamiento estable, el ciclohexanol (en forma esterificada) se encuentra a la concentración ponderal de 20 %.

25

El líquido sustraído de la mezcla reaccional es tratado por el agua, a la temperatura de aproximadamente 100°C para hidrolizarlo, en una o varias etapas, de manera a separar una o varias soluciones acuosas de ácido bórico y el

30

34065217



5 ciclohexanol bruto, diluido por el ciclohexano. Después del lavado alcalino del ciclohexanol bruto, por ejemplo con sosa, con potasa o con carbonato de sodio o potasio, para eliminar las señales de los ácidos y saponificar los esterres residuales, se lava con agua y se destila de forma a obtener, en primer lugar, el ciclohexano que se utiliza de nuevo, y al final, el ciclohexanol que contiene aproximadamente de 10 a 15 % en peso de ciclohexanona.

10 La solución acuosa (o las soluciones acuosas) de ácido bórico está (están) sometida (s) a la cristalización y el ácido bórico recogido es deshidratado hacia 150-170° C, y después se utiliza de nuevo en el circuito, poniéndolo en suspensión en el ciclohexano decantado y recogido en el mezclador (4).

15 Se obtiene finalmente, después de la separación de los sub-productos de oxidación 6,5 kg/h de la mezcla ciclohexanol-ciclohexanona. El rendimiento molar en esta mezcla es de 90 % con relación al ciclohexano transformado.

20 La misma experiencia realizada al reciclar el ciclohexano directamente en el reactor de oxidación, sin hacerle sufrir el tratamiento con ácido metabórico conforme con el invento, siendo todas las cosas similares por otra parte, no ha permitido obtener más que un rendimiento de 86 %.

25 EJEMPLO 31

30 Se efectúa la misma experiencia que en el ejemplo 30, añadiendo a los 20 kgs. de ácido metabórico introducidos inicialmente 0,3 kg. de ácido borotungstico de fórmula $B_2O_3 \cdot 28 WO_3 \cdot 6 H_2O$. Todas las otras condiciones permanecen idénticas a las del ejemplo 30.

340652



El rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona con relación al ciclohexano transformado es entonces de 93 %.

Una experiencia análoga efectuada con un cargamento idéntico del reactor (especialmente con ácido metabórico y ácido borotungstico), pero sin tratamiento del ciclohexano reciclado por el ácido metabórico, no ha permitido obtener más que el 88% de rendimiento.

EJEMPLO 32

El efluente de un reactor de oxidación del ciclohexano, en presencia de ácido metabórico, por medio de una mezcla pobre oxígeno-nitrógeno es hidrolizado a la temperatura de 100°C, de manera conocida. La fase orgánica resultante se lava con agua; ésta contiene entonces 4 % en peso de peróxidos, con relación a la suma de los compuestos oxidados.

Se trata entonces esta fase orgánica durante 10 minutos por 2% de su peso de molibdato de amonio a una temperatura de 100°C. Se comprueba entonces que todos los peróxidos han desaparecido y se han transformado en ciclohexanol y ciclohexanona con una selectividad del 90 %.

EJEMPLO 33

50 litros/hora de fase orgánica descrita en el ejemplo 32 y conteniendo 4% en peso de peróxidos, son agitados durante 10 minutos con 3 litros/hora de solución acuosa de hidróxido de sodio a 10 % en peso, que contiene 1% (con relación al peso de fase orgánica) de molibdato de sodio, a la temperatura de 100°C.

Después de decantación, la fase orgánica se analiza : ésta no contiene más que señales de peróxidos. La conversión de estos peróxidos en ciclohexanol + ciclohexanona se ha efectuado con una selectividad de 90 %.



340652

A título de comparación, si se repite la experiencia del presente ejemplo en la ausencia, sin embargo, del compuesto de molibdeno, se obtiene la descomposición de los peroxidos pero la selectividad no es ya más que de 75 %.

5

EJEMPLO 34

Se pone en contacto en un reactor una fase líquida orgánica procedente de la oxidación de ciclohexano, que ha sufrido una hidrólisis y un lavado con agua, con una solución acuosa de sosa (a 10% en peso).

10

Se opera en continuidad, moviéndose enérgicamente la mezcla de los líquidos presentes en el reactor.

Se regula el consumo de la fase orgánica a 50 l/h, el de la sosa a 3 l/h. La fase orgánica contiene principalmente:

15

- 0,05 equivalente de ácidos por kg. de solución
- 0,07 equivalente de esteres por kg. de solución
- 0,17% en peso de formiato de ciclohexilo.

La temperatura se mantiene a 100°C. El tiempo de contacto es de 5 mn.

20

EJEMPLO 34 A

La prueba se efectúa en condiciones idénticas a las del ejemplo 34, pero llevándose el tiempo de estancia a 30 mn.

25

El cuadro anterior muestra que el consumo de sosa es más débil y sobre todo que la destrucción de ciclohexanona es menos grande cuando la saponificación es más fuerte.

30

El contenido en formiato de ciclohexilo es aceptable en los dos casos.

3406527



	:	Prueba nº	:	34	:	34 A	:
	:		:		:		:
	:	Tiempo de estancia en mn	:	5	:	30	:
5	:	Cantidad de sosa consumida en moléculas por kg. de fase orgánica.	:	0,09	:	0,12	:
	:	Porcentaje residual en formiato de ciclohexilo (% en peso)	:	0,006	:	0,002	:
10	:	Porcentaje de ciclohexanona desaparecida	:	0,05 %	:	1 %	:

EJEMPLO 35

Se trata el efluente de una unidad de oxidación de ciclohexano por el aire en presencia de ácido bórico. Después de hidrólisis, se recoge una fase orgánica que se lava con agua y que presenta entonces la siguiente composición :

- ciclohexano : 85 % en peso
 - ciclohexanol : 11,2% en peso
 - ciclohexanona: 1,3 % en peso
 - varios : 2,5 % en peso
- (cuyos ácidos totales: 0,010 equivalente por kg. de fase orgánica.)
- esteres totales : 0,062 equivalente por kg. de fase orgánica.

El contenido de la fase orgánica en formiato de ciclohexilo es de 0,17% en peso.

Se trata esta fase orgánica a la temperatura de 100°C con una solución acuosa de hidroxido de sodio a 10 % en peso, utilizada a razón de 0,046 mol por kg. de fase orgánica (lo que corresponde a una saponificación teórica de 50 % de los esteres totales), en el curso de una primera etapa de saponificación.



5 Se lava a continuación por 0,12 litros de agua por kg. de fase orgánica a la temperatura de 100°C, se destila después, primeramente el ciclohexano, a continuación una fracción intermedia y por fin 95 % de ciclohexanol y de ciclohexanone libres presentes. La fase residual, no destilada, está sometida a una segunda etapa de saponificación a 100° C, por medio de una solución de hidroxido de sodio a 10 % en peso, utilizada a razón de 0,031 mol -- por kg. de fase orgánica inicial (antes de la primera saponificación).

10

Se destila después el ciclohexanol liberado por esta segunda saponificación.

15 En el cuadro adjunto, se indica el tiempo de estancia en minutos para cada una de las etapas de la saponificación, la cantidad de sosa puesta en obra, expresada en moléculas por kg. de fase orgánica inicial (antes de la primera saponificación), la cantidad de ciclohexanol recuperado a partir de los esteres de ciclohexilo, el contenido residual en formiato de ciclohexilo, después de cada una de las saponificaciones, y el porcentaje de ciclohexanona desaparecida por polimerización, con relación a la cantidad total de ciclohexanona presente antes de la primera saponificación.

20

EJEMPLO 35 A

25 A título de comparación, se trata la fase orgánica definida en el ejemplo 35 a la temperatura de 100°C, con una solución acuosa de hidroxido de sodio a 10 % en peso, utilizada a razón de 0,077 mol -- por kg. de fase orgánica, o sea la cantidad total utilizada en el ejemplo 35. La duración del tratamiento es de 135 minutos (o sea la duración

30

340652

17 MAY



total de las saponificaciones del ejemplo 35).

Los resultados obtenidos se dan en el cuadro junto.

5 Con relación al ejemplo 35, se ve que, no solamente la cantidad de ciclohexanol recuperada es más débil, lo que parece deberse a una saponificación incompleta, pero además las pérdidas de ciclohexanona son mucho más importantes.

C U A D R O

		Ejemplo 35			
		1ª saponificación	2ª saponificación	TOTAL	Ejemplo 35A
10	: Tiempo de residencia(mn)	15	120	135	: 135
	: NaOH introducida(mol./kg)	0,046	0,031	0,077	: 0,077
	: Ciclohexanol recuperado a partir de los esteres mol. /kg)	0,036	0,026	0,062	: 0,052
15	: Porcentaje residual en formiato de ciclohexile (% peso) (x)	0,006	<0,001	(xx) 0,006	: 0,002
	: % ciclohexanona desaparecida	0,05	0	0,05	: 0,75
20					

(x) con relación a la fase orgánica inicial sometida a la primera saponificación.

25 (xx) Esta cantidad, aunque superior a la del ejemplo 35A queda muy por debajo del límite máximo aceptable (200 ppm) para la obtención de una mezcla ciclohexanol-ciclohexanona de calidad satisfactoria.

EJEMPLO 36

30 La fase acuosa que proviene de la hidrólisis, a la temperatura de 130°C, en un mezclador en línea ("line-mixer"), del producto bruto de oxidación del ciclohexanono en pre-

340652



-sencia de ácido metabórico, contiene 8,9% en peso de productos orgánicos. Se evapora 10 % del volumen de esta fase acuosa bajo 90 mm Hg. El contenido en productos orgánicos de la fase acuosa no destilada es de 6,9 % en peso.

5 Por enfriamiento de la fase acuosa, el ácido bórico se cristaliza. Se filtra, se le lava con metanol conteniendo 10 % en peso de agua, utilizado a razón de 50 % del peso del pastel de ácido bórico. Se termina por un lavado con agua. El ácido bórico obtenido encierra 0,01 % en peso de
10 impurezas orgánicas.

Este ácido puede ser deshidratado y utilizado en la reacción de oxidación del ciclohexano : da los mismos resultados que un ácido bórico puro.

EJEMPLO 36 A

15 Se repite el ejemplo 36, omitiéndose sin embargo la evaporación de la fase acuosa.

El ácido bórico obtenido contiene 0,1 % en peso de impurezas orgánicas. Cuando se utiliza en la oxidación del ciclohexano, lleva a una inhibición de la reacción y a un
20 ensuciamiento del reactor.

EJEMPLO 37

Se oxida el ciclohexano por medio de una mezcla oxígeno-nitrógeno a 4 % en volumen de oxígeno, a la temperatura de
25 160 - 170 ° C, en presencia de ácido metabórico en exceso en relación con la estoequiometría.

El producto bruto de oxidación, que contiene el ciclohexano no convertido y un ester de ciclohexanol y de ácido bórico, está puesto en contacto a 130°C con las aguas-madres del conducto 9 (figura 3), y las aguas de lavado del
30

340652^{17M}



conducto 2, bajo una presión absoluta de aproximadamente 7 atmósferas.

Después de decantación, se envía la fase acuosa a través de un destensor, a la unidad 6 donde la presión es de 100 mm Hg.

La fase acuosa, de esta forma, se enfría hasta 50°C aproximadamente : los cristales de ácido ortobórico substancialmente puro se separan por la línea 18 mientras que las aguas-madres se envían de nuevo por las líneas 15 y 9 hacia la unidad de hidrólisis. Una parte de estas aguas-madres puede ser purgada.

15 % del volumen de la fase acuosa ha sido destilado y es condensado y enviado por las líneas 10 y 12 hacia la unidad 13 donde, mezclado con agua fresca adicional, lava la fase orgánica a contra-corriente a la temperatura de aproximadamente 120° C.

La fase orgánica conteniendo el ciclohexanol sale por la línea 14. Está completamente desembarazada del ácido bórico que había entrenado.

EJEMPLO 38

Se utiliza el dispositivo del ejemplo 37, siendo además la unidad 8 alimentada por una parte del líquido del conducto 15, por intermedio del conducto 7. En la unidad 8, se evapora 95 % del volumen de la fase acuosa del conducto 7, lo que provoca por enfriamiento y concentración la formación de una nueva cantidad de cristales de ácido bórico, que se extraen por la línea 19.

Los vapores condensados se envían, por la línea 11, hacia el conducto 12.

340652



Se comprueba en este caso, que el porcentaje de recuperación del ácido bórico está todavía mejorado. Las aguas-madres se evacuan por la línea 20.

EJEMPLO 39

- 5 Se trata el efluente del reactor de oxidación parcial del ciclohexano, por medio de una mezcla pobre oxígeno-nitrógeno, en presencia de ácido metabórico. Este efluente encierra 4,5 % en peso de ácido bórico bajo forma de ácido libre y de ester bórico del ciclohexanol.
- 10 Se pone este efluente en contacto, a la temperatura de 135°C, con las aguas-madres de cristalización de ácido bórico que provienen de operaciones anteriores (han sido ya utilizadas 20 veces aproximadamente) y saturadas de ácido bórico a la temperatura de 50° C. Estas aguas-madres contienen un equivalente-gramo de ácidos orgánicos por kg. y 5 g. de impurezas orgánicas diversas por kg. El aparato de contacto es un mezclador en línea.
- 15 Se utiliza para un volumen de aguas-madres, cuatro volúmenes de fase orgánica.
- 20 A la salida de la zona de hidrólisis, la mezcla se vuelve a poner a la temperatura de 120°C y está decantada.
- 25 La fase acuosa es principalmente una solución acuosa de ácido bórico que se puede hacer cristalizar por enfriamiento hasta 50° C y/o por concentración (evaporación del agua excedente).
- Se separa después el ácido bórico de la fase acuosa por centrifugación. Las aguas-madres son recicladas hacia el aparato de hidrólisis.
- 30 El ácido bórico bruto conteniendo aproximadamente 0,1



equivalente-gramo de ácidos orgánicos por kg. y aproximadamente 0,15 % en peso de impurezas orgánicas, sufre un lavado antes de ser deshidratado en un horno para ser utilizado de nuevo en una operación de oxidación.

5 Este lavado se efectúa a 25° C sobre el ácido bórico bruto, que está coloreado en amarillo. Como solvente, se utiliza el metanol, a razón de 50 partes en peso para 100 partes en peso de ácido bórico bruto.

10 Después de este lavado, el ácido bórico está blanco y muy puro; contiene menos de 0,01 equivalente-gramo de ácidos orgánicos por kg. y menos de 0,01 % en peso de otras impurezas orgánicas. Un lavado complementario por 50 partes en peso de agua a 25° C para 100 partes en peso de ácido bórico, permite eliminar el metanol de los cristales que son entonces enviados al horno de deshidratación.

15 En el momento de la deshidratación, el ácido bórico permanece blanco. Este ácido bórico, utilizado en una nueva operación de oxidación del ciclohexano, da los mismos resultados que un ácido bórico puro y no provoca ninguna inhibición de la reacción de oxidación.

20

EJEMPLO 39 A

25 Se repite el ejemplo 39, reemplazando el lavado por metanol por un lavado con agua, utilizada en las mismas condiciones. Este lavado está seguido del mismo lavado terminal con agua, como en el ejemplo 39.

30 A pesar de este doble lavado, el ácido bórico continúa siendo amarillo. Contiene 0,08 equivalente-gramo de ácidos orgánicos por kg. y 0,1 % en peso de otras impurezas orgánicas.



340652

En el momento de la deshidratación, el ácido bórico se co-
-loreas en moreno. Este ácido bórico, utilizado de nuevo en
una operación de oxidación de ciclohexano, provoca una inhi-
bición importante de la oxidación, en ensuciamiento rápido
5 del reactor y causa una coloración marcada del efluente or-
gánico.

EJEMPLO 40

Se trata el efluente de un reactor de oxidación del ciclo-
hexano en el cual el hidrocarburo ha sido puesto en contac-
to con una mezcla pobre en oxígeno-nitrógeno, en presencia
de ácido metabórico.
10

Se pone este efluente en contacto, a la temperatura de
135°C. con las aguas-madres de cristalización de ácido bóri-
co que provienen de operaciones anteriores (han sido ya
utilizadas 10 veces aproximadamente), y saturadas de ácido
15 bórico a la temperatura de 48° C. Se utiliza, para un vo-
lumen de aguas-madres, cuatro volúmenes de fase orgánica.

A la salida de la zona de hidrólisis, la mezcla se vuel-
ve a poner a la temperatura de 120° C y se decanta.
20

La fase acuosa está formada esencialmente por una solu-
ción acuosa de ácido bórico; se hace pasar esta fase a tra-
vés de un filtro, cuyos agujerostienen un diámetro de 50
micrones. Se cristaliza después el ácido bórico por en-
friamiento a 48° C de esta solución filtrada.
25

El ácido bórico es después separado de la fase acuosa por
centrifugación. Las aguas-madres son recicladas hacia el
aparato de hidrolisis. Se obtiene un ácido bórico bruto
conteniendo 0,20 % en peso de impurezas orgánicas.

30 El pastel de ácido bórico, cuya temperatura es entonces



340652

de 47° C, es después, lavado con agua a 60° C, cuya cantidad corresponde a 30 % del peso del pastel de ácido bórico (expresado al estado seco).

5 El tiempo de contacto es tal que después del lavado, 1,2% en peso del ácido bórico bruto ha pasado en el agua de lavado. El ácido lavado es blanco, muy puro y no contiene más que 0,05 % en peso de impurezas orgánicas.

10 Siendo todas las cosas iguales por otra parte, si la temperatura propia del ácido sometido al lavado hubiera sido de 67° C, se hubierarecogido un ácido de misma pureza, pero la pérdida de ácido bórico hubiera sido de 1,4 % en peso con relación al ácido bruto.

EJEMPLOS 41 y 42

15 Se repite el ejemplo 40, haciéndose variar la cantidad de agua de lavado, su temperatura y el tiempo de contacto (es decir la cantidad de ácido disuelto).

Los resultados figuran en el cuadro a continuación :

20	Ejemplo	Temperatura agua ° C	Cantidad agua %	Pérdida ácido bórico %	Impurezas orgánicas %
	41	70	100	9	0,03
	42	55	50	2,6	0,04

25

EJEMPLO 40 A

30 Se repite el ejemplo 40 lavando el ácido con agua a 30° C, cuya cantidad corresponde a 30 % del ácido bórico bruto tratado (calculado al estado seco).

340652



Se disuelve en el curso del lavado 1,2% de ácido bórico y este último encierra, después de tratamiento, todavía 0,15% en peso de impurezas orgánicas.

5 Este ejemplo muestra la importancia de la temperatura del agua de lavado. En efecto, aunque la cantidad de ácido perdida por el lavado sea la misma que en el ejemplo 1, la pureza del producto obtenido sigue siendo insuficiente. Solamente la realización simultánea de las dos condiciones (temperatura del agua y porcentaje de ácido disuelto) permite obtener, conformemente al invento un porcentaje de purificación suficiente del ácido bórico, aunque se consienta tan solo a una pérdida bastante débil de este ácido.

10

EJEMPLO 43

15 En una unidad funcionando en continuo se oxida el ciclohexano líquido por medio de una mezcla de oxígeno-nitrógeno a 4 % en volumen de oxígeno a latemperatura de 160-170°, en presencia de ácido metabórico en exceso con relación a la estoequiometría.

20 El producto bruto de oxidación, encierra ciclohexano no convertido y un ester de ciclohexanol y de ácido bórico, se hidroliza a 130° C. Se obtiene, después de decantación, dos fases : una fase orgánica que contiene el ciclohexanol y una fase acuosa que contiene el ácido ortobórico. Este último se separa de la solución acuosa por cristalización.

25 El ácido ortobórico bruto obtenido así se lava varias veces con metanol, después con agua. En este momento, los cristales no contienen más que 0,007 % en peso de compuestos orgánicos.

30 Este ácido ortobórico se seca en un horno rotativo en el

340652

17M



5 cual la temperatura de entrada del aire es de 170°C. Se obtiene, a la salida del horno, ácido metabórico. Este último se envía de nuevo en continuo al reactor de oxidación. Cuando la cadena de las operaciones está estabilizada, se registra un rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona igual a 91 % con un grado de conversión igual a 13 %.

EJEMPLO 43 A

10 Este ejemplo se da a título de comparación, pero no entra en el cuadro del invento. Se repite el procedimiento continuo descrito en el ejemplo 43. Las condiciones de funcionamiento, la naturaleza de la carga a oxidar permanecen las mismas. Sin embargo, el aire inyectado a la entrada del horno de secado se lleva a 220° C.

15 Se observa rápidamente una adhesión del ácido sobre las paredes del horno; además, el rendimiento molar en ciclohexanol + ciclohexanona y el grado de conversión decaen respectivamente a 86 % y a 10 %, aunque se tome la precaución de triturar finamente el ácido obtenido así.

20 Como se ha indicado más arriba, cada uno de los perfeccionamientos descritos anteriormente puede ser utilizado en asociación con otro por lo menos de estos perfeccionamientos. Pueden resultar ventajas superiores a las obtenidas con el perfeccionamiento considerado, utilizado separadamente.

25 Bien entendido, las mejoras obtenidas serán, en valor relativo, cada vez más reducidas a medida que se combine un mayor número de los citados perfeccionamientos.

30 Algunos de los ejemplos 1 a 43 de esta patente describen tales combinaciones. Los ejemplos complementarios 44 a 46

340652

7 MAY



ilustran, a título no limitativo, otras combinaciones de tales perfeccionamientos. El ejemplo 47 ilustra la aplicación del procedimiento a la oxidación de hidrocarburos otros que el ciclohexano.

5

EJEMPLO 44

El ejemplo 1 se repite, reemplazándose sin embargo, el ácido metabórico por una mezcla de 75 partes de ácido metabórico con 25 partes de ácido ortobórico, y añadiéndose 10 partes (expresado en As_2O_3) de ácido arsenoacético por millón de partes en peso de ácido bórico total.

10

Se obtiene entonces un rendimiento molar de 93,1 % en mezcla ciclohexanol + ciclohexanona para un porcentaje de conversión del ciclohexano de 12,8 %.

EJEMPLO 45

15

El ejemplo 35 se repite, no obstante haciendo seguir el hidrólisis por un lavado con agua de la fase orgánica resultante y por un tratamiento de diez minutos, a la temperatura de 120° C de esta fase orgánica por vanadato de piridina, utilizado a razón de 1 % con relación al peso total de la fase orgánica.

20

Se mejora así en un 1,8 % el rendimiento en mezcla ciclohexanol + ciclohexanona.

EJEMPLO 46

25

El ejemplo 30 se repite, utilizándose un gas de oxidante, formado por mezcla previa a 165° C de 30 m³/h de una mezcla oxígeno-nitrógeno a 5,3% en volumen de oxígeno con 10 m³/h de vapor de ciclohexano, introduciendo separadamente 6,1 kg/h de ciclohexano líquido descrito en el ejemplo 30.

30



El rendimiento molar en mezcla ciclohexanol + ciclohexa-
nona ha alcanzado 91,5 %.

EJEMPLO 47

5. El ejemplo 30 se repite reemplazando el ciclohexano por
los hidrocarburos siguientes, modificándose la presión apli-
cada al sistema, de un valor correspondiente a las diferen-
cias de tensión de vapor entre el ciclohexano y el hidrocar-
buro utilizado, a la temperatura de 165° C.

10 Se ha obtenido los rendimientos molares R en mezcla alco-
hol + cetona, para porcentajes de conversión C del hidro-
carburo :

	Hidrocarburo	R %	C %
	Methylciclopentano	88,3	12,9
15.	Ciclooctano	92,8	8,5
	n. hexano	85,5	12,1
	isooctano	84,0	12,5

20

REIVINDICACIONES

25 1 - Procedimiento de conversión de hidrocarburos satura-
dos que contienen de 5 a 8 átomos de carbono por molécula
en alcoholes y cetonas correspondientes de mismo número
de átomos de carbono, comprendiendo

- a) la puesta en contacto de los dichos hidrocarburos en
fase líquida con un gas que contiene oxígeno molecular,
en presencia de un compuesto del boro,
- b) la hidrólisis subsiguiente del producto de la reac-
ción,

30

340652

07 MAY



- c) la separación del ácido bórico obtenido y,
- d) el fraccionamiento de la fase orgánica obtenida en hidrocarburo saturado recuperado, alcohol y cetona.
- 2 - Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual
5 el hidrocarburo es el ciclohexano.
- 3 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto del boro es el anhídrido bórico, un ácido bórico o un ester bórico.
- 4 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
10 en el cual la temperatura de oxidación está comprendida entre 100 y 220° C.
- 5 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se trata un hidrocarburo saturado no-ramificado en presencia de 10 a 20.000 partes de hidrocarburo saturado ramificado por millón de partes en peso de hidrocarburo no-ramificado.
15
- 6 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se trata un hidrocarburo saturado no-ramificado en presencia de 100 a 4.000 partes de hidrocarburo saturado ramificado por millón de partes en peso de hidrocarburo no-ramificado.
20
- 7 - Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el cual se opera en continuo en la presencia adicional de un hidrocarburo aromático en proporción de 2 a 20.000 partes por millón de partes en peso del hidrocarburo no-ramificado.
25
- 8 - Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, en el cual se opera en continuo en presencia adicional de un hidrocarburo aromático en proporción de 5 a 100 partes por
30 millón de partes en peso de hidrocarburo no-ramificado.



- 9 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se opera en presencia de arsénico o de compuestos del arsénico.
- 5 10- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se opera en presencia de 1 a 2.000 partes de arsénico o de compuesto del arsénico, expresadas en peso de As_2O_3 , por millón de partes en peso de compuesto del boro, expresadas en ácido metabórico.
- 10 11- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se opera en presencia de 5 a 500 partes de arsénico o de compuesto del arsénico, expresadas en peso de As_2O_3 , por millón de partes en peso de compuesto del boro, expresadas en ácido metabórico.
- 15 12- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se opera en presencia de compuestos suministrando ions sulfato SO_4 --.
- 20 13- Procedimiento según la reivindicación 12, en el cual se utiliza de 100 a 5.000 partes, expresadas en peso de SO_3 de compuestos que suministran iones sulfato, por millón de partes en peso de ácido bórico.
- 25 14- Procedimiento según la reivindicación 12, en el cual se utiliza de 200 a 1.000 partes, expresadas en peso de SO_3 , de compuestos que suministran iones sulfatos, por millón de partes en peso de ácido bórico.
- 30 15- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, en el cual se utilizan sulfatos de metales alcalinos o alcalinoterreos.
- 16- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto del boro se utiliza en forma de ácido bórico, conteniendo de 1 a 60% en peso de ácido

340652



ortobórico y el complemento formado principalmente de ácido metabórico.

5 17 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el compuesto del boro se utiliza en forma de ácido bórico, que contiene de 2 a 40 % en peso de ácido ortobórico y el complemento está formado principalmente de ácido metabórico.

10 18 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se opera en presencia de un compuesto del molibdeno, o del tungsteno.

15 19 - Procedimiento según la reivindicación 18, en el cual la proporción del compuesto de molibdeno, o tungsteno está comprendida entre 1 y 10.000 partes por millón de partes en peso del hidrocarburo saturado que se trata de oxidar.

20 20 - Procedimiento según la reivindicación 18, en el cual la proporción de compuesto del molibdeno, o tungsteno está comprendida entre 100 y 1.000 partes por millón de partes en peso de hidrocarburo saturado que se trata de oxidar.

25 21 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se regula la destilación, que permite separar el hidrocarburo saturado recuperado del alcohol obtenido, de tal manera que el hidrocarburo se destile con 0,05 a 1% en peso de alcohol y de cetona, siendo reenviado el destilado así obtenido a la zona de oxidación.

30 22 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que se utiliza un gas oxidante formado por una mezcla de oxígeno, de nitrógeno y de vapor de hidrocarburo que se trata de oxidar.



- 23 - Procedimiento según la reivindicación 22, en el cual el gas oxidante está introducido en la zona de oxidación a una temperatura de 110 a 220°C.
- 5 24 - Procedimiento según la reivindicación 22 ó 23, en el cual el gas oxidante está preparado por mezcla de vapor de hidrocarburo a oxidar con el oxígeno y/o el nitrógeno previamente llevados a una temperatura de 140 a 190° C.
- 10 25 - Procedimiento según la reivindicación 22, en el cual el porcentaje de saturación del gas en vapor del hidrocarburo a oxidar, a la entrada de la zona de oxidación, está comprendido entre 20 y 90 %.
- 15 26 - Procedimiento según la reivindicación 22, en el cual el porcentaje de saturación del gas en vapor del hidrocarburo a oxidar, a la entrada de la zona de oxidación, está comprendido entre 30 y 55 %.
- 20 27 - Procedimiento según la reivindicación 22, en el cual el gas oxidante se caracteriza por una relación volumétrica hidrocarburo vaporizado/oxígeno + nitrógeno comprendida entre 0,5 : 1 y 10 : 1.
- 25 28 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el efluente gaseoso de la zona de oxidación está condensado y el hidrocarburo condensado obtenido se mezcla con un producto de deshidratación del ácido ortobórico antes de ser enviado a la zona de oxidación.
- 30 29 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase orgánica que proviene de la hidrólisis se trata, por lo menos, por un compuesto del molibdeno, del tungsteno o del vanadio antes de ser sometida a la destilación.

340652



- 30 - Procedimiento según la reivindicación 29, en el cual el tratamiento considerado está seguido por un tratamiento por una base mineral.
- 5 31 - Procedimiento según la reivindicación 29, en el cual el tratamiento considerado se combina con un tratamiento por una base mineral.
- 10 32 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase orgánica que proviene de la hidrólisis está puesta en contacto con una solución acuosa de base mineral durante un tiempo suficiente para traer el contenido en formiato de alkilo o de cicloalkilo a un valor comprendido entre 40 y 200 partes por millón de partes en peso de fase orgánica.
- 15 33 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase orgánica que proviene de la hidrólisis está primeramente puesta en contacto con una base mineral, durante un tiempo suficiente para traer el contenido en ester fórmico del alcohol buscado a un valor comprendido entre 40 y 200 partes por millón de partes en peso
- 20 de fase orgánica, la fase orgánica se lava después con agua y después se somete a destilación parcial para separar de la misma el hidrocarburo no transformado así como 80 a 99% de la cantidad total de alcohol y de cetona, siendo después el residuo de destilación saponificado, para extraer una
- 25 cantidad suplementaria de alcohol que se busca.
- 30 34 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la fase orgánica que proviene de la hidrólisis está primeramente puesta en contacto con una base mineral utilizada en cantidad teóricamente necesaria para neutralizar los ácidos y saponificar de 30 a 80% de los



340652

- esteres, la fase orgánica se lava después con agua y se somete a la destilación parcial para separar de la misma el hidrocarburo no transformado así como de 80 a 99% de la cantidad total de alcohol y de cetona, siendo el residuo de destilación saponificado después, para liberar una cantidad suplementaria del alcohol que se busca.
- 5
- 35 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se somete la fase acuosa, que contiene ácido bórico procedente de la hidrólisis, a una destilación parcial antes o durante la cristalización del ácido bórico disuelto.
- 10
- 36 - Procedimiento según la reivindicación 35, en el cual se destila de 5 a 40 % del peso total de la fase acuosa.
- 37 - Procedimiento según la reivindicación 35 ó 36, en el cual el destilado está puesto primeramente en contacto con la fase orgánica que proviene de la hidrólisis, para lavar esta última, y se pone después en contacto con el producto bruto de oxidación para hidrolizar este último.
- 15
- 38 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el ácido bórico sólido resultante de la etapa de hidrólisis se lava primeramente con un alcohol o una cetona que encierra de 1 a 4 átomos de carbono por molécula, y después con agua.
- 20
- 39 - Procedimiento según la reivindicación 38, en el cual el alcohol es el metanol.
- 25
- 40 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el ácido bórico sólido recuperado a continuación de la hidrólisis del producto de reacción de la oxidación, se lava con agua cuya temperatura está comprendida entre 50 y 95° C.
- 30

340652

07 MAR



- 41 - Procedimiento según la reivindicación 40, en el cual el agua de lavado está a una temperatura comprendida entre 55 y 70° C.
- 5 42 - Procedimiento según una de las reivindicaciones 40 y 41, en el cual se sigue el lavado con agua hasta que 0,5% por lo menos, y 10% como máximo del peso seco del ácido bórico sometido al lavado haya sido disuelto por el agua.
- 10 43 - Procedimiento según una de las reivindicaciones 40 a 42, en el cual el ácido bórico sometido al lavado presenta inicialmente una temperatura inferior a 50° C.
- 44 - Procedimiento según una de las reivindicaciones 40 a 43, en el cual el peso de agua utilizada para el lavado del ácido bórico representa de 10 a 200% del peso de ácido bórico.
- 15 45 - Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual se deshidrata el ácido ortobórico, para transformarlo en reactivo bórico necesario para la oxidación por circulación de un gas a una temperatura comprendida entre 120 y 180° C.
- 20 46 - Procedimiento según la reivindicación 45, en el cual el gas se calienta por contacto indirecto con el vapor de agua bajo presión, siendo la presión del vapor de agua mandada por la temperatura del gas a la entrada de la zona de deshidratación.
- 25 47 - Procedimiento según la reivindicación 45 ó 46, en el cual los gases de secado, a la salida de la zona de deshidratación del ácido bórico, son lavados por el agua para separar las partículas entrenadas de ácido bórico.
- 30 48 - Procedimiento según la reivindicación 47, en el cual el agua utilizada para lavar los gases es a continuación



puesta en contacto con el ácido bórico sólido resultante de la hidrólisis de la fase orgánica que proviene de la zona de oxidación, de manera a purificar este ácido.

49.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: PROCEDIMIENTO DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS SATURADOS".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria Descriptiva que consta de setenta y cinco páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid 17 de Mayo de 1.967

BERNARDO UNGRIA

P.P.



340.652

340652

1967

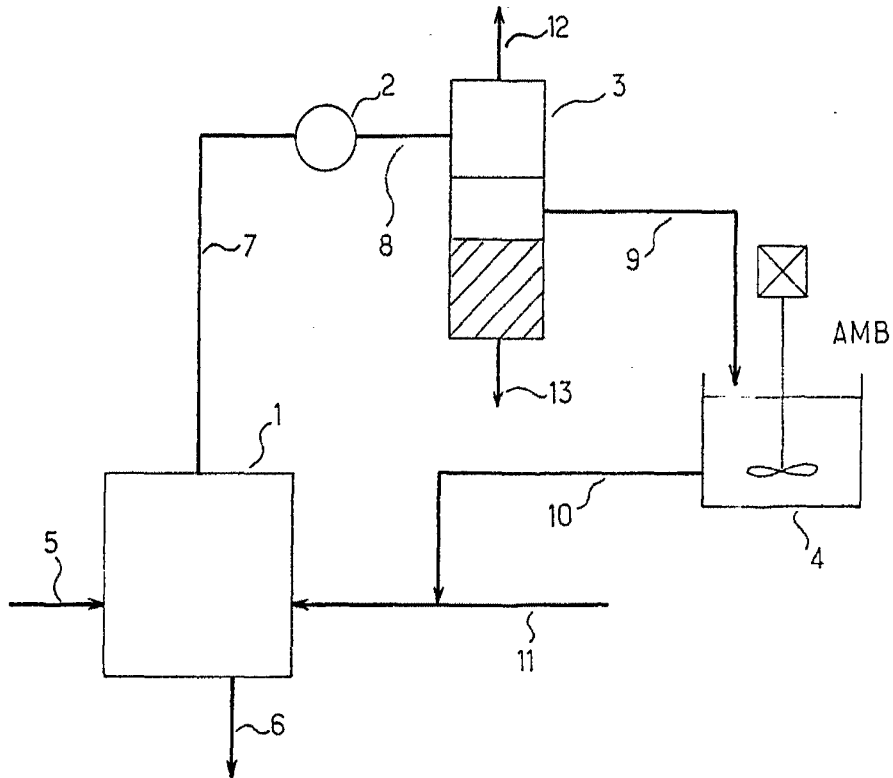


FIGURE . 1

ESCALA VARIABLE
MADRID, 17 DE Mayo DE 1967
BERNARDO UNGRIS
A.P.

340.652

340652

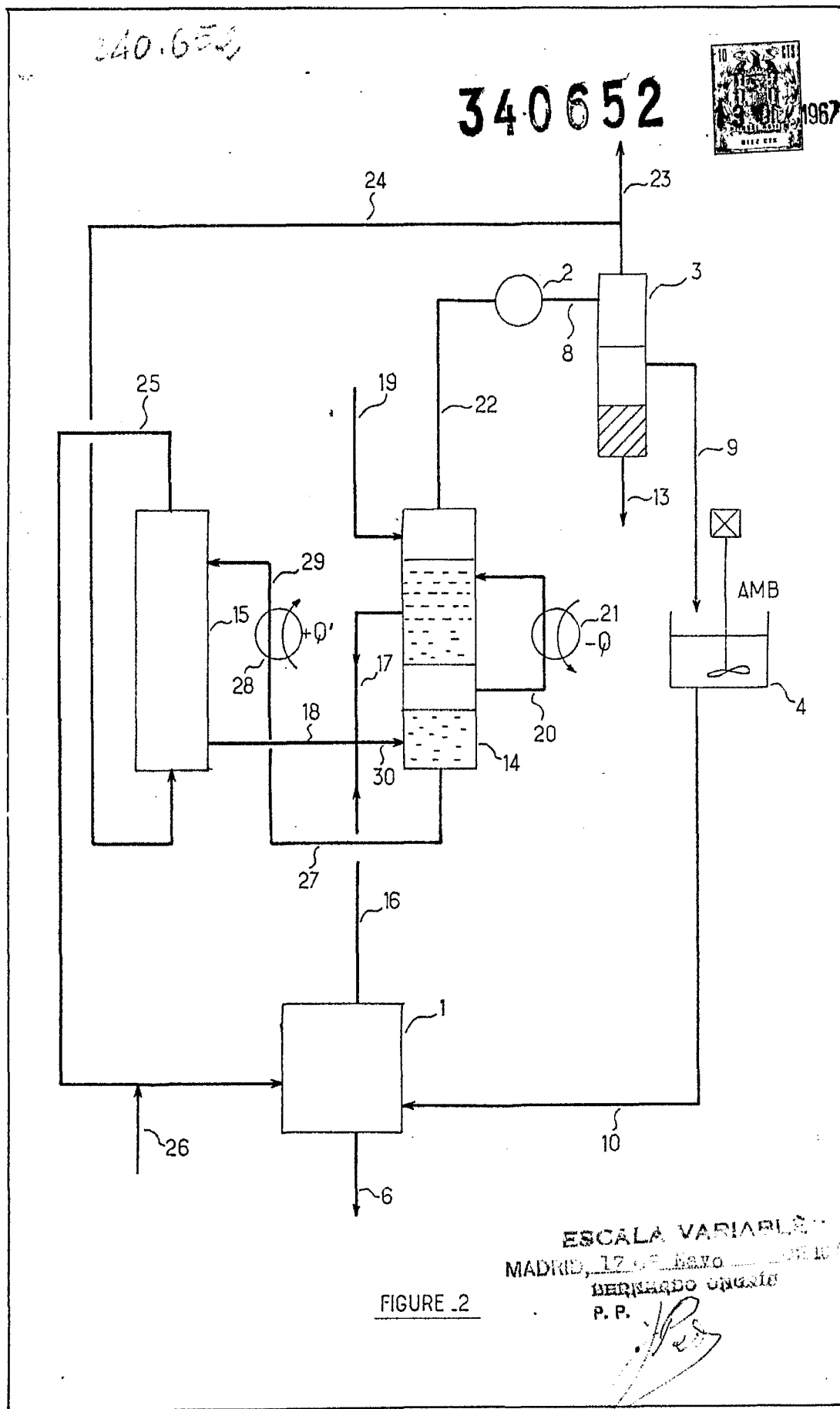


FIGURE 2

ESCALA VARIABLE
MADRID, 12 DE Mayo
BERNARDO GONZALEZ
P. P.

340052

340052

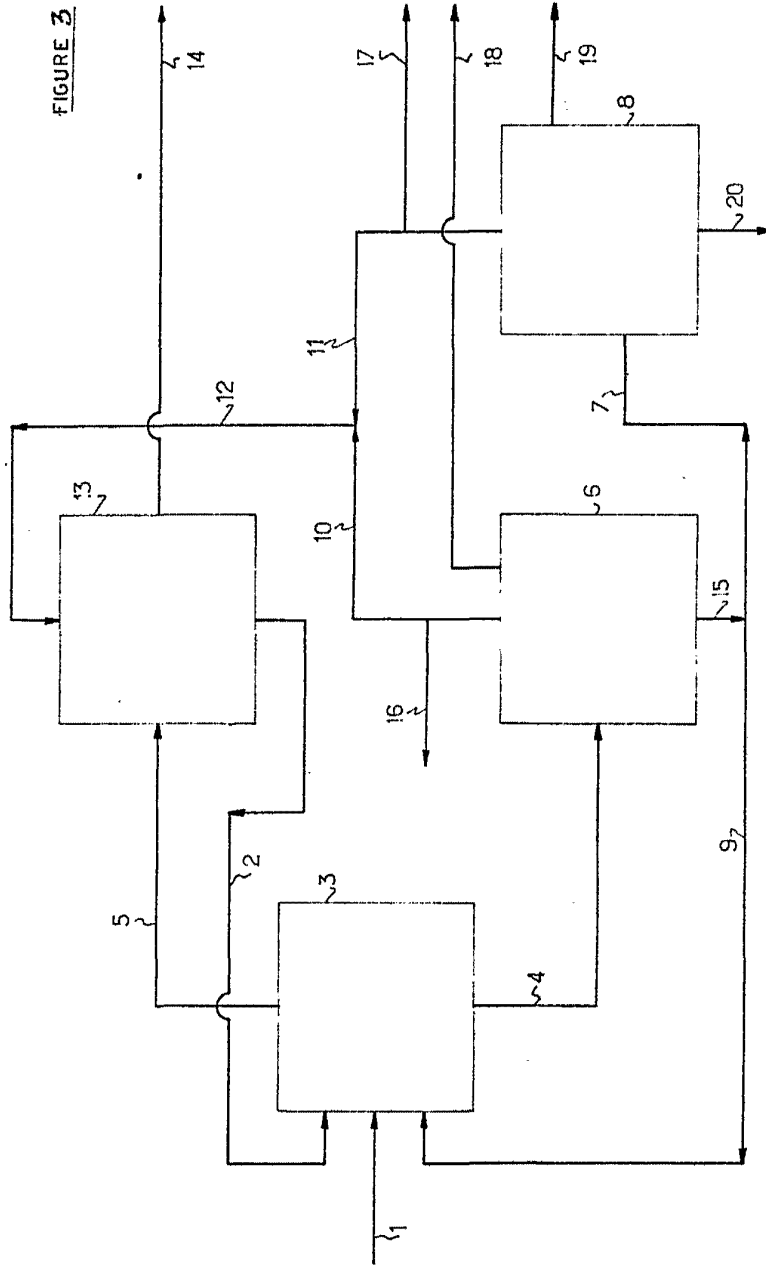
340052



18 DEC 1967

18 DEC 1967

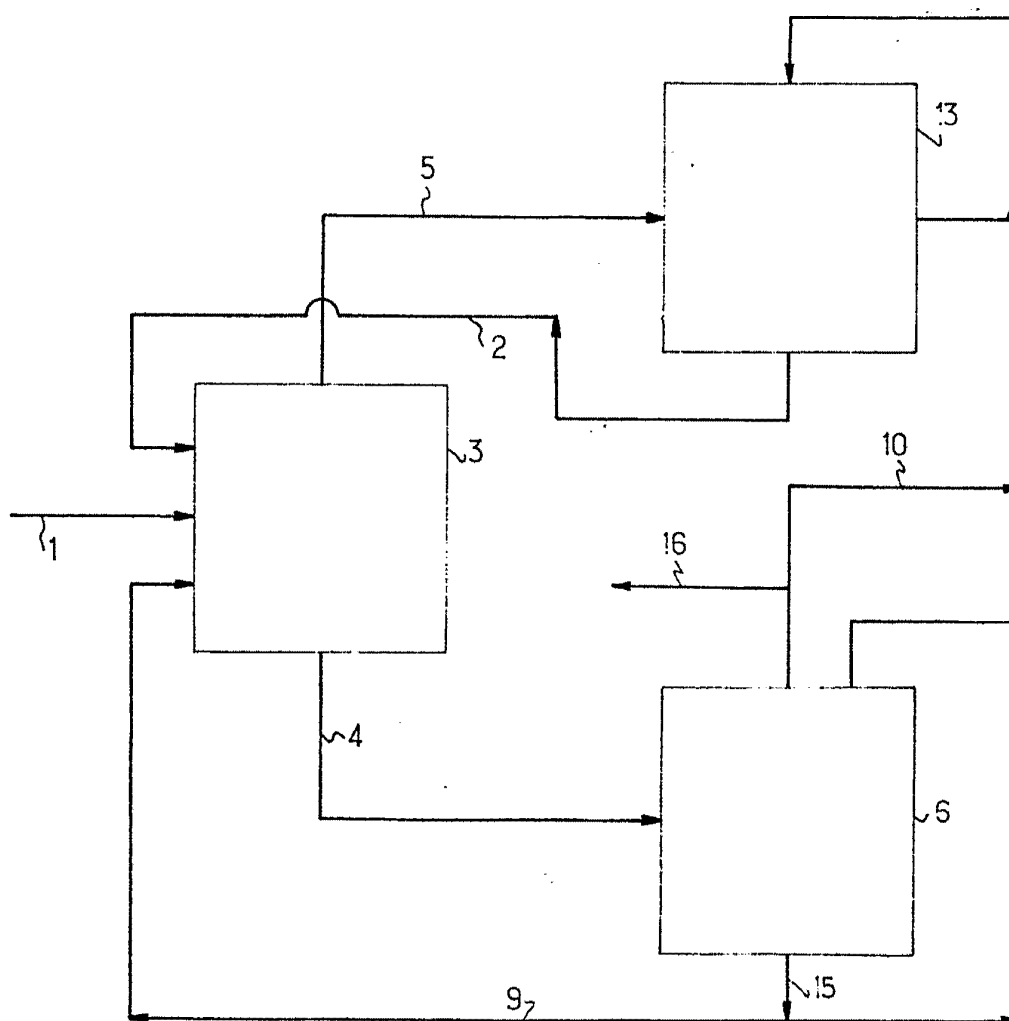
FIGURE 3



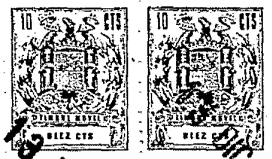
ESSENTIAL VARIABLE
MAY 1967
P. P.

340.652

340652



340652

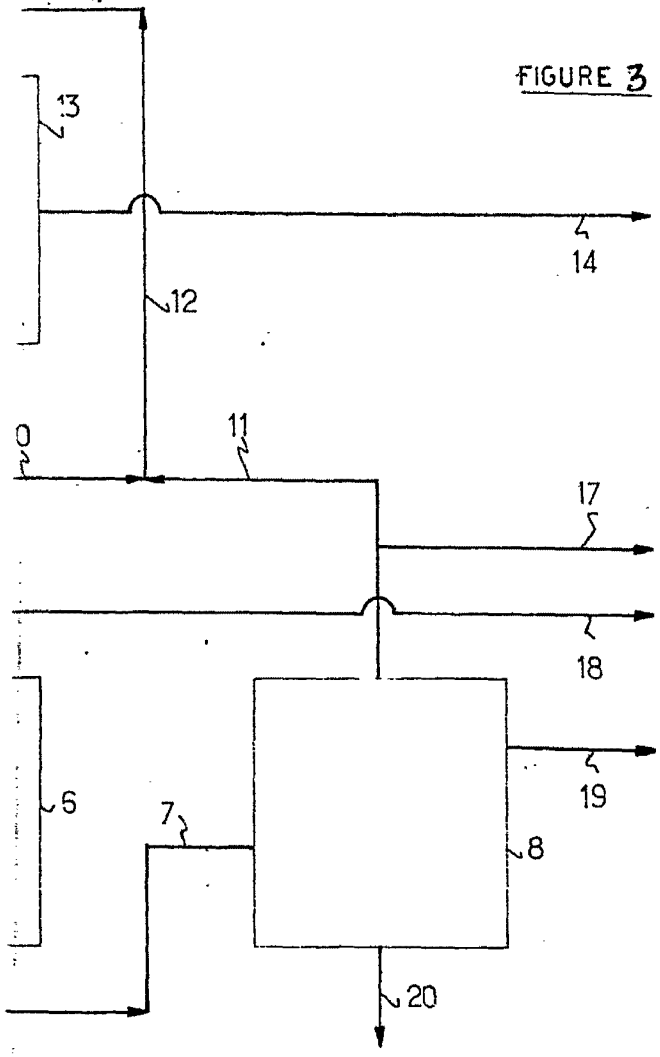


19 DIC. 1967

19 DIC. 1967

19 DIC. 1967

FIGURE 3



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 17 de Mayo de 1962
 BERNARDO CERRIE
 P. P.