

341200

PATENTE DE INVENCION

=====

Your Case No. 872-Spain.

Memoria Descriptiva

sobre:



"PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR ACIDO BORICO DE UNA MEZCLA DE OXIDACION"

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

5. Este invento se refiere a la oxidación de hidrocarburos con gases que contengan oxígeno molecular, en presencia de compuestos de boro. Más especialmente, se refiere a una mejora de dichos procesos de oxidación, por medio de la cual los compuestos de boro pueden recu-



- 2 - 341200

perarse y utilizarse eficientemente.

- Es bien sabido que los hidrocarburos pueden oxidarse directamente con gases que contengan oxígeno molecular, para obtener derivados orgánicos oxigenados, de gran importancia comercial. Es también sabido que los compuestos de boro que se esterifican con alcoholes, formados durante la oxidación, se emplean ventajosamente en dichas oxidaciones como auxiliares, para proporcionar la selectividad mejorada en la conversión de dichos hidrocarburos a los productos deseados, muy comúnmente los derivados monofuncionales alcohol y cetona del hidrocarburo que se oxida. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en la Patente norteamericana nº 3.243.449 a Winnick.

- En la práctica comercial de estos procesos, se observa fácilmente que, para que el proceso sea económicamente interesante, los compuestos de boro han de recuperarse y reciclarse en la oxidación. Sin embargo, esto plantea problemas en la práctica. Las técnicas convencionales de recuperación, son eficientes dado que prácticamente todos los compuestos de boro presentes en el efluente del reactor de oxidación, pueden recuperarse, pero cuando dichas técnicas de recuperación se utilizan y los compuestos de boro se recuperan y reciclan a la oxidación, la selectividad de la reacción de oxidación para los productos deseados, disminuye rápidamente. Desde luego, esta disminución es tan rápida en cuanto a la selectividad, que después de solamente 3 a 4 reciclados, la selectividad se reduce de tal modo que la continuación de la oxidación deja de ser económica.



31

- 3 -

341200

5. Se ha comprobado que esta disminución en la selectividad se debe a la acumulación de impurezas que, con preferencia, se asocian con los compuestos de boro. Estas impurezas son difíciles de separar por completo de los compuestos de boro y, incluso un débil porcentaje de las mismas es suficiente para obstaculizar seriamente la eficiencia de la oxidación. La naturaleza de estas impurezas no se ha averiguado totalmente, pero en el caso de la oxidación de ciclohexano, 10. los ácidos hidroxicaproicos, succinico, adipico y glutárico figuran entre las impurezas perjudiciales para el proceso de oxidación.

15. Como paliativo para este problema, como se indica en la Memoria pendiente de solución n° 205.186, presentada el 26 de Junio de 1.962, es posible eliminar una parte de los compuestos de boro del reciclado, y añadir compuesto de boro nuevo para la compensación, con objeto de impedir la acumulación de impurezas. Pero, esto, da origen a pérdidas excesivas de los compuestos 20. de boro, y aumenta apreciablemente el gasto de la aplicación del proceso. Además, cualquier intento para reducir la cantidad de compuesto de boro eliminada del sistema, da por resultado una selectividad altamente reducida de la reacción de oxidación. Así, se presenta 25. un problema doble: Las impurezas han de eliminarse del sistema, y ello ha de hacerse sin pérdida apreciable de los catalizadores de boro.

30. De acuerdo con este invento, se ha encontrado un proceso para tratar el efluente de la reacción de oxidación, por medio del cual las impurezas perjudicia-



- 4 -
341200

- les pueden reducirse a un nivel suficiente para permitir el uso repetido y continuado del material de boro en la oxidación, conservando a la vez la selectividad de oxidación, a un nivel aproximado al conseguido con el compuesto de boro. Al mismo tiempo, la cantidad de compuesto de boro eliminada del sistema, de acuerdo con este invento es fácilmente aplicable a un proceso continuo de oxidación, lo mismo que a un proceso por partidas o intermitente.
- 5.
10. Para explicar el objeto a que este invento se refiere a fin de hacerlo perfectamente inteligible, es necesario describir primero la reacción de oxidación. Se carga en un reactor un hidrocarburo en fase líquida, junto con un compuesto de boro, tal como ácido metabórico,
15. co, y se pone en contacto con un gas que contenga oxígeno molecular, en condiciones de reacción, hasta obtener la conversión deseada. Corrientemente se convierte del 5 al 15% de hidrocarburo por paso aunque pueden obtenerse conversiones superiores o inferiores. Las temperaturas típicas de oxidación son del orden de 150 a 200°C aproximadamente. Las presiones varían desde la atmosférica hasta 70 Kg/cm² según, por ejemplo el hidrocarburo, y con preferencia de 7 a 14 Kg/cm² aproximadamente. Los compuestos preferidos de boro empleados en estas oxidaciones,
20. son ácidos bóricos (ácidos orto y metabóricos) boratos (tales como el éster del ácido metabórico con los derivados de mono-alcohol y del hidrocarburo que se oxida, por ejemplo metaborato de ciclododecánilo, cuando el ciclododecánilo es el hidrocarburo que se oxida) y
25. los anhídridos de ácido bórico (tal como B₂O₃ y B₄O₅). Pueden emplearse también mezclas de estos compuestos
- 30.



- 5 -

341200

catalizadores de boro (como se refiere más adelante).

Las introducciones o aportes adecuados de hidrocarburo a la reacción de oxidación, están constituidos por hidrocarburos saturados de 4 a 20 átomos de

5. carbono por molécula, que incluyen mezclas de dichos hidrocarburos. Así, pueden citarse los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos tales como, por ejemplo, ciclohexano, metilciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, dimetilciclohexanos, n-pentano, n-hexano, metilpentanos,
10. metilbutano, ciclododecano, eicosano, C_{12} a C_{14} , nafta de petróleo, C_{14} a C_{18} , naftas de petróleo, y similares. En el contexto de ésta Memoria, no es necesario que la introducción o alimentación esté enteramente exenta de materiales insaturados, tales como ciclohexano, mientras
15. la alimentación esté constituida, esencialmente por hidrocarburos saturados, o sea, saturado en una proporción superior al 95% aproximadamente, (base molar). Análogamente, pueden hallarse también presentes en la introducción de hidrocarburo, como impurezas, pequeñas
20. cantidades de compuestos que contengan azufre y nitrógeno.

En la actualidad, la modalidad más extensamente realizada de la reacción de oxidación de hidrocarburos, es la oxidación de ciclohexano a una mezcla de

25. ciclohexanol y ciclohexanona; así, el proceso de este invento se describirá utilizando la oxidación de ciclohexano como operación de aclaración, debiendo tenerse presente que este invento no se limita a esta alimentación y es ampliamente aplicable a cualquiera de las ali-
30. mentaciones anteriormente mencionadas.



- 6 -

341200

- Durante la oxidación del hidrocarburo (ciclohexano o cualquiera de los demás hidrocarburos antes citados) la mayoría del hidrocarburo se convierte en borato del alcohol monofuncional correspondiente, y en cetona. Se cree que se forma un alcohol durante la oxidación, que luego se esterifica con el compuesto auxiliar de boro, para formar un borato, por ejemplo borato de ciclohexilo. Un camino distinto podría ser que el hidropéroxido de ciclohexilo reaccionara con el compuesto de boro para formar un peroxiborato que luego reaccionara para formar un borato de ciclohexilo. Así, cuando el ciclohexano se oxida, el efluente del reactor contiene, principalmente, ciclohexano sin reaccionar, borato de ciclohexilo, ciclohexanona, peroxiborato de ciclohexilo, o hidropéroxido de ciclohexilo y pequeñas cantidades de subproductos indeseables, perjudiciales para la recuperación final y nuevo uso del compuesto de boro. Estas mezclas de productos y de material de aporte no reaccionado, se denominan a continuación en esta Memoria y en las reivindicaciones adjuntas, mezclas de oxidación de hidrocarburo, que contienen borato.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La mezcla de oxidación de hidrocarburo, que contiene borato, se hidroliza a continuación, convirtiéndose de este modo el borato en el alcohol libre y ácido ortobórico. Los productos oxigenados principales se recuperan como producto, y el ácido bórico se recupera para reciclarlo en la etapa de oxidación del hidrocarburo. Este invento consiste en el modo de recuperación y tratamiento del ácido bórico obtenido en esta hidrólisis.
- 25.

31 MAY. 1967

- 7 -

341200

- La mezcla de oxidación de hidrocarburo que contiene borato, se hidroliza mezclandola con una corriente acuosa en un reactor de hidrólisis. La mezcla resultante se retira del reactor después de completarse prácticamente la hidrólisis, y se separa en una fase acuosa y en una fase orgánica oxigenada, que contiene los productos oxigenados que se desean, a saber, ciclohexanol y ciclohexanona, junto con ciclohexano sin reaccionar. El ácido bórico se separa con la fase acuosa, dado que generalmente se emplea agua en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica teóricamente precisa para la hidrólisis. Si se utiliza agua suficiente, todo el ácido bórico puede disolverse en la fase acuosa; en otro caso, parte del mismo precipita en estado sólido. En esta fase acuosa se hallan también presentes impurezas que, si retornan a la zona de oxidación, obstaculiza la reacción de oxidación, como antes se indicó.
- 5.
- 10.
- 15.

- De acuerdo con este invento esta fase acuosa se trata para recuperar una primera cantidad de ácido bórico sólido, por ejemplo por cristalización seguida de centrifugado o filtración. Esta primera cristalización se lleva a cabo de tal modo que el ácido bórico recuperado, con preferencia después de un lavado adecuado con agua, tiene una pureza tal que puede reciclarse en la etapa de oxidación. O sea, la alimentación total a la oxidación, no ha de contener más de 2,5% en peso de ácidos adípico, glutárico e hidroxipropico, sobre la base del ácido bórico seco total. El licor madre de la fase acuosa restante, después de recuperar la primera
- 20.
- 25.
- 30.



- 8 -

341200

- cantidad de ácido bórico sólido, contiene cantidades apreciables de ácido bórico y está concentrado en impurezas orgánicas. La corriente de licor madre, acuosa y que contiene ácido bórico, se divide en dos partes;
5. la mayor, se devuelve al reactor de hidrólisis como corriente acuosa de hidrólisis, añadiéndose agua de compensación, del modo necesario. El sobrante de licor madre de la primera cristalización de ácido bórico, se elimina del proceso como corriente de purga. En la práctica de
10. este invento, es esencial que esta corriente de purga se trate para la recuperación óptima de cantidades de ácido bórico.

- De acuerdo con este invento, la corriente acuosa de purga se somete a un segundo tratamiento de
15. cristalización. Convenientemente, esta corriente se concentra, por ejemplo por evaporación de agua y se enfría a fin de cristalizar por lo menos alrededor del 70% del ácido ortobórico en ella contenida. Necesariamente, existe la coprecipitación con el ácido bórico de las impurezas
20. contenidas en la corriente de purga. En realidad, con la recuperación adecuadamente elevada del ácido bórico, la cantidad de impurezas que precipitan al mismo tiempo es tal que se impide la nueva introducción directa y el empleo del ácido bórico en la reacción de oxidación.

25. De acuerdo con este invento los cristales de ácido bórico recuperados en la segunda cristalización, se disuelven nuevamente en agua, y la solución resultante, se añade al licor madre de hidrólisis de la primera cristalización, que se hace reciclar a la reacción de
30. hidrólisis. Se ha comprobado que puede tolerarse un con-



- 9 -

341200

- tenido considerablemente más elevado de impurezas sobre la base del ácido bórico, en la etapa de hidrólisis, en comparación con el que puede tolerarse en la etapa de oxidación. Consiguientemente, el procedimiento que se describe, representa un método por el cual puede conseguirse la concentración máxima de impurezas en la corriente desechada, mientras que al mismo tiempo se logra la recuperación máxima de ácido bórico de estimable valor. Los cristales de ácido bórico recuperados en la segunda
5. cristalización en la corriente de purga, están contaminados en grado suficiente para no poderse reciclar directamente en la zona de oxidación, y para tener que reciclarse en la etapa de hidrólisis.
- 10.

- La aplicación práctica adecuada de este
15. invento, se describe en relación con la modalidad esquemáticamente representa en el dibujo adjunto, con referencia al cual el hidrocarburo, tal como el ciclohexano junto con un auxiliar de boro adecuado, tal como ácido metabórico, se introduce en la zona de oxidación 1 por medio del conducto 2 y se somete en ella a la oxidación
20. por contacto con gas que contenga oxígeno molecular. La mezcla de la reacción de oxidación, que comprende borato en hidrocarburo, se retira de la zona 1 por el conducto 3 y pasa a la zona de hidrólisis 4 en la que la mezcla de
25. reacción se pone en contacto con una corriente de hidrólisis 4 introducida por el conducto 5. En la zona 4 el borato se hidroliza en alcohol y ácido ortobórico. La mezcla de hidrólisis se elimina por el conducto 6 y pasa a la zona de decantación 7 en la que la mezcla se separa
30. en una fase orgánica superior que contiene el hidrocarburo.



- 10 -

341200

5. ro sin reaccionar, junto con el alcohol, y la cetona productos de oxidación, y una fase inferior de ácido bórico acuoso. La fase superior se retira por el conducto 8 y se trata de acuerdo con procedimientos conocidos para la recuperación del alcohol y la cetona, que constituyen productos valiosos.

10. La fase inferior de ácido bórico acuoso, de la zona 7, pasa por el conducto 9 a la cristalización 10, en la que por procedimientos adecuados de cristalización tales como la cristalización evaporativa, el ácido bórico se cristaliza en la solución acuosa. Los cristales de ácido bórico se separan por el conducto 11 y pueden reciclarse convenientemente, después de la deshidratación adecuada, a la zona de oxidación. La
15. solución acuosa de licor madre del ácido bórico, por los conductos 12 y 5, retorna desde la zona 10 a la zona de hidrólisis. Sin embargo, para evitar una acumulación de impurezas, por los conductos 12 y 13 pasa una corriente de purga a una segunda zona de cristalización
20. 14, en la que, con preferencia, la solución se concentra primero por una evaporación y de algunos productos orgánicos. La solución concentrada se enfría, cristalizándose un elevado porcentaje del ácido bórico en ella contenido. Con el ácido bórico se coprecipitan elevadas
25. cantidades de impurezas. De acuerdo con este invento, este ácido bórico cristalizado se retira por el conducto 15 y se recicla, con preferencia después de redisolverse en agua de compensación, por los conductos 15 y
30. 5, pasando a la zona 4 de hidrólisis. El licor madre de la zona 14 de cristalización, se elimina del sistema



341200

por el conducto 16.

El procedimiento se describe además en el Ejemplo siguiente, que solo se facilita a título ilustrativo y no como limitación de este invento. Salvo indicación en contra, todas las partes y porcentajes son ponderales.

5.

EJEMPLO

- Se cargan de modo continuo en un reactor de hidrólisis, 635,5 partes de mezcla de oxidación de hidrocarburo que contenga borato, preparada por la oxidación de ciclohexano en presencia de ácido metabórico. Este material de aporte o introducción, contiene, aproximadamente, 86% de ciclohexano sin reaccionar, 1% de ciclohexanona y 10,8% de borato de ciclohexilo, y el resto contiene impurezas con trazas (<0,1%) de ácido metabórico sin reaccionar. Se cargan también en el reactor de hidrólisis, de modo continuo, 279 partes de una corriente que contenga ácido bórico acuoso, y 0,6 partes de ácido ortobórico (88,8%) de la torta recuperada del efluente del reactor de hidrólisis, del modo que luego se describe. La corriente que contiene ácido bórico acuoso, es de la composición siguiente: agua, 82,6%; ciclohexanol + ciclohexanona, 0,9%; ácido ortobórico, 6,4% y el resto formado en gran parte por otros cuerpos orgánicos incluyendo las impurezas indeseadas. La reacción de hidrólisis se realiza a 80°C hasta hidrolizarse esencialmente todo el éster de la mezcla de oxidación del hidrocarburo que contiene el borato, lo cual se consigue durante un período medio de permanencia en el reactor de hidrólisis de 30 a 45 minutos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- 12 - 341200

- El efluente del reactor de hidrólisis, que prácticamente no contiene borato, se decanta para obtener una corriente de productos orgánicos oxigenados (624,9 partes) que contiene el ciclohexanol y la ciclohexanona, productos deseados, junto con el ciclohexano sin reaccionar. La fase acuosa (286,6 partes) contiene prácticamente todo el ácido bórico en solución, y a continuación se enfría a 43°C sometida a vacío o aspiración (presión total = 60 mm de mercurio) y de este modo se cristaliza una parte apreciable del ácido bórico de la solución y se recupera por centrifugación. Por este medio se separa la fase acuosa en una primera recolección de ácido bórico sólido (33,6 partes) en forma de una torta en la centrifugadora y una corriente de licor madre (89,5 partes). La torta de primera recolección de ácido bórico, se lava con 0,5 partes de agua por parte de torta y se retira de la centrifugadora. El análisis demuestra que contiene menos de 0,5% en peso de impurezas y que es adecuado para reciclarse en la reacción de oxidación del hidrocarburo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- La fase de licor madre, se divide en dos corrientes. La mayor (110 partes), se diluye con agua y se devuelve al reactor de hidrólisis. La corriente menor, (10,2 partes) se elimina como purga y se trata como sigue:
- 25.

- La corriente de purga contiene, en peso, 75,4% de agua y alrededor de 7,5% de ácido ortobórico. El resto consiste en un 2% de ciclohexanol aproximadamente, y ciclohexanona, junto con alrededor del 15% de otros materiales orgánicos, incluyendo subproductos.
- 30.



- 13 -

341200

- indeseables. Esta corriente se concentra primero por evaporación de agua, para obtener una mezcla que contenga 57,8% de agua. El agua así eliminada, contiene cantidades apreciables de ciclohexanol y ciclohexanona que pueden recuperarse, si se desea. Esta corriente de purga ya condensada, se introduce luego en un cristalizador mantenido a 43°C y a 60 mm de mercurio, en el que se forma una pasta de 21,6% de cristales de ácido bórico en licor madre, que se centrifuga a continuación, para recuperar una segunda cantidad de ácido bórico sólido, en forma de una torta en la centrifugadora. Esta torta se lava con 0,25 partes de agua por parte de torta, a fin de reducir de 12 a 6% en peso, las impurezas que contiene. Esta torta, encierra grandes cantidades de ácidos adípico e hidroxicaproico y no puede retornarse directamente al reactor de oxidación. El hacerlo, proporcionaría selectividades bruscamente disminuidas. Así pues, la torta, después de lavada, se redisuelve en agua de compensación y se devuelve al reactor de hidrólisis. La purga restante (licor madre) que asciende solamente a 2,8 partes, y contiene menos de 0,5% de los equivalentes de ácido bórico presentes en el aporte del reactor de hidrólisis, se desecha.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invénto, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
30. También se hace constar que el invento corresponde a una



341200

solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 31 de Mayo de 1.966 n^o Ser.Mh554.195, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para recuperar ácido bórico de una mezcla de oxidación", caracterizándose por lo siguiente:

- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
- 1^a.- Procedimiento para recuperar ácido bórico de una mezcla de oxidación, preparada por reacción, en presencia de un borato, de un gas que contenga oxígeno molecular y un hidrocarburo líquido que contiene de 4 a 20 átomos de carbono, tal como ciclohexano, caracterizado porque comprende el hidrolizar dicha mezcla de oxidación, con una corriente de hidrolización que contenga ácido bórico acuoso; el retirar la mezcla resultante de la zona de hidrólisis; el separar la mezcla en una corriente de productos orgánicos oxigenados, y en una corriente que contenga ácido bórico acuoso; el separar una 1^a cantidad de ácido bórico de la citada corriente que contiene ácido bórico acuoso, dejando un licor madre de éste último; el retirar una corriente de purga del licor madre que contiene ácido bórico acuoso; el recuperar una 2^a cantidad de ácido bórico sólido de la corriente de purga, y reciclar dicha 2^a cantidad de ácido bórico sólido a la zona de hidrólisis.

- 30.
- 2^a.- "Procedimiento para recuperar ácido bórico de una mezcla de oxidación", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.



341200

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

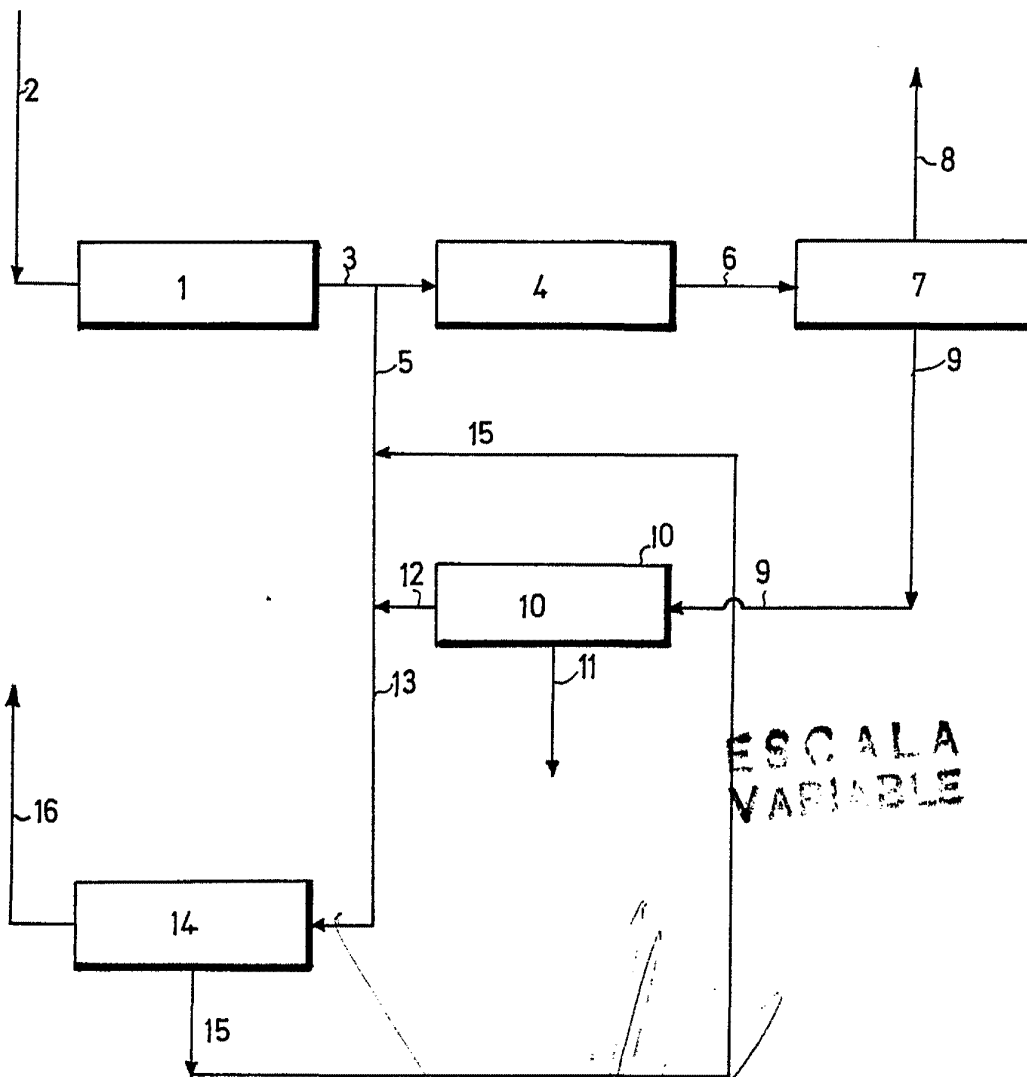
31 MAY 1997

Madrid,
HALCOE INTERNATIONAL, INC.

SOMEZ ACEBO Y MODEI
p. Firmado: F. Hernández Rula

341200

31 MAY 1967



ESCALA VARIABLE

31 MAY. 1967

Madrid

L. GOMEZ AGUIRRE MODE
Ingeniero de Telecomunicaciones