

347523



NOV 1987
PATENTE DE INVENCIÓN
Your Case No. 883-Spain.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS".

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

La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para la oxidación continua de hidrocarburos. Particularmente , la invención se relaciona con un método perfeccionado mediante el cual se somete un hidrocarburo saturado , tal como ciclohexano , a una oxidación.



dación continua por oxígeno molecular e. una serie de operaciones de oxidación , cuya oxidación se llevara cabo en presencia de un coadyuvante de boro .

5. La oxidación de hidrocarburos , tales como ciclohexano , mediante oxígeno molecular , es una importante cuestión comercial . Se han dado a conocer anteriormente ya métodos para llevar a cabo esta reacción de manera continua y por cargas , a fin de producir una mezcla de reacción que contenga importantes productos químicos , tales como ciclohexanol y ciclohexanona . En instalaciones comerciales de gran volumen , es deseable , por razones de economía de elaboración y de calidad del producto , que el procedimiento se lleve a cabo de manera continua.

10. Recientemente , se han realizado importantes avances en la oxidación de hidrocarburos saturados con oxígeno molecular . Estos importantes avances implican la provisión de compuestos de boro , tales como ácido metabórico , como coadyuvantes durante la oxidación por oxígeno molecular . La provisión de tales coadyuvantes ha mejorado notablemente la selectividad de la reacción hacia el correspondiente alcohol.

15. Versiones particularmente ventajosas de tales procedimientos de oxidación de hidrocarburos que emplean coadyuvantes de boro , se describen en la patente estadounidense nº 3.243.449 y en la solicitud de patente estadounidense nº de serie 549.607 , depositada el 12 de mayo de 1966.

20. En los procedimientos de oxidación de hidrocarburos del tipo anteriormente explicado , es costumbre que el hidrocarburo y la totalidad del coadyuvante de bo-

30.



ro a emplear en la reacción sean premezclados antes de iniciarse la oxidación o que el hidrocarburo y la totalidad del citado coadyuvante sean premezclados de un modo sustancialmente simultáneo con la iniciación de la reacción . De esta manera , se ha considerado que la selectividad máxima de la conversión del hidrocarburo en los deseados productos cetónicos y alcohólicos se obtendrán con un mínimo de subproductos indeseados . Sin embargo , las operaciones comerciales con tal sistema han demostrado ser dificultosas ya que , por lo menos al comienzo de la oxidación , se encuentra presente una fase sólida separada que con frecuencia se deposita en el equipo , restringiendo el paso de fluido a través de conductos , tuberías , válvulas y otros componentes y reduciendo al mismo tiempo la cantidad de coadyuvante de boro aprovechable en subsiguientes etapas de la oxidación .

Durante mucho tiempo , se ha estimado que estos problemas mecánicos constituirían un precio esencial a satisfacer por la selectividad grandemente perfeccionada que se conseguía mediante el uso de coadyuvantes de boro (véase la patente estadounidense nº 3.243.449). Sin embargo , esta invención ofrece un método en virtud del cual es posible conseguir plenamente la ventaja de la selectividad derivada del empleo de tales coadyuvantes y , al mismo tiempo , reducir e incluso eliminar los problemas mecánicos que han sido considerados antes como factor concomitante esencial al uso de dichos coadyuvantes en los procedimientos continuos de oxidación de hidrocarburos .

De acuerdo con esta invención , el hidrocarburo es continuamente oxidado en fase líquida y en presen



- cia de un coadyuvante de boro en una diversidad de etapas separadas de oxidación conectadas en serie . El agente oxidante es , por supuesto , oxígeno molecular . El referido coadyuvante se añade en la primera etapa de oxidación en una cantidad tal que la cantidad de boro presente en el efluente de esta primera etapa de oxidación es por lo menos de un átomo-gramo del mismo por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total en dicho efluente , pero inferior a una cantidad suficiente para que, dé lugar a la formación de una fase sólida separada en el referido efluente . Se agrega coadyuvante de boro adicional por lo menos en otra de las etapas de oxidación y la cantidad total de tal coadyuvante empleada es suficiente para suministrar por lo menos un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total en el efluente de la última etapa de oxidación, pero no superior a 1,5 átomos-gramo aproximadamente por cada molécula-gramo de alcohol hidrocarburo total en el ultimo efluente citado .
- 5.
- 10.
- 15.
20. Tal como se emplea aquí y en las adjuntas reivindicaciones , la frase "alcohol hidrocarburo total" es un término empleado en el arte . El alcohol hidrocarburo puede encontrarse presente en el efluente del reactor en una variedad de formas , ya sea libre ó combinado.
25. El alcohol hidrocarburo puede formarse durante la oxidación ó bien puede encontrarse presente en la alimentación al reactor , debido a una incompleta separación en las subsiguientes etapas de recuperación entre el hidrocarburo no convertido , que se recicla a la oxidación , y el
30. producto alcohólico hidrocarburo . El término "alcohol -



23 NOV 1960

5. hidrocarburo total" se entenderá abarcando todo este alcohol , ta sea libre ó combinado . Por "libre" se entien de alcohol hidrocarburo como tal ó en forma de hidroperó xido , por ejemplo ciclohexanol y/o hidroperóxido ciclohexílico . Por "combinado" se entiende la totalidad de alcohol hidrocarburo combinado con boro para formar éste res boratos , que pueden ser mono-ésteres , di-ésteres y/o tri-ésteres ; tambien se incluyen peroxiboratos .

10. Sorprendentemente , se ha descubierto que reduciendo la cantidad de coadyuvante de boro en la primera etapa de oxidación a un nivel inferior al límite de solubilidad de coadyuvante en el efluente de dicha primera etapa , pero manteniendo la cantidad del referido coadyuvante en este efluente , de manera que haya por lo menos un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gra mo de alcohol hidrocarburo total , no se afecta adversa mente a la selectividad . En efecto , la selectividad en el procedimiento de esta invención resulta inafectada por la reducción de la cantidad de coadyuvante de boro añadi da y el funcionamiento de la planta es simplificado en -

15. grado muy elevado .

20.

La oxidación del hidrocarburo se lleva a ca bo en una diversidad de reactores conectados en serie . En plantas comerciales extremadamente grandes , pueden -

25. emplearse trenes de reactores conectados en paralelo , - conectandose en serie los reactores de cada tren . Tambien son posibles unos trenes de reactores en serie y en para lelo , pero son más dificiles de controlar a escala comer cial . En el primer reactor del tren de ellos se carga un hidrocarburo en fase líquida junto con una cantidad cuida

30.



- dosamente controlada de coadyuvante de boro . En el reactor , el hidrocarburo y el coadyuvante son puestos en contacto con gas que contenga oxígeno molecular en las condiciones de la reacción , hasta que se obtenga la deseada conversión . Los productos de reacción son continuamente retirados del primer reactor y pasados al segundo, donde la mezcla del primero es puesta en contacto con gas adicional conteniendo oxígeno molecular , produciendose una oxidación adicional . El producto de reacción del segundo reactor pasa al tercero , donde se suministra oxígeno adicional y tiene lugar una nueva oxidación . Puede efectuarse un tratamiento similar en un cuarto y un quinto reactores y en tantos otros subsiguientes como se desee , de la manera anteriormente descrita . Pueden emplearse tan sólo dos reactores ó hasta diez ó más , conectados en serie , siendo preferible de tres a cuatro en serie.
- Ordinariamente , se convierte del 5 al 15% del hidrocarburo por cada paso a través de todo el tren de reactores , si bien pueden obtenerse conversiones superiores ó inferiores . La conversión de hidrocarburo a través del primer reactor es ordinariamente del 0,3% por lo menos , pudiendo ser hasta del 3% ó mayor aún . Pueden obtenerse conversiones similares a través de reactores subsiguientes , Deseablemente , la oxidación se efectúa de manera que el grueso de la conversión (u oxidación) deseada tenga lugar en un medio que contenga por lo menos 1,5 moles% de hidrocarburo oxidado , de la manera descrita y reivindicada en la solicitud con número de serie 549.607 , depositada el 12 de mayo de 1.966 . Tal como se describe en esta solicitud , el porcentaje A del



- oxígeno total que reacciona con hidrocarburo en el sistema de reacción, entra en reacción con el hidrocarburo en un ambiente que contiene 1,5 moles % de hidrocarburo oxidado, cuyo valor A viene dado por la ecuación $A = \frac{x - 1,5}{x} (100)$, siendo x la conversión total de hidrocarburo a través del sistema de reacción. En consecuencia, es deseable que se oxide en el primer reactor aproximadamente un 1,5% de hidrocarburo, siendo preferible que se obtenga una conversión del 2% aproximadamente a través del mismo.
- En la reacción de oxidación, se carga en un reactor un hidrocarburo en fase líquida junto con un compuesto de boro, tal como ácido metabórico, y se pone en contacto con un gas que contenga oxígeno molecular en las condiciones de reacción, hasta que se obtenga la conversión deseada. Las conversiones normales por paso, son como se indica anteriormente. Las temperaturas típicas de oxidación son del orden de 150 a 200°C aproximadamente. Unas presiones típicas son las comprendidas entre la atmosférica y 70,31 atmosferas manométricas, dependiendo por ejemplo del hidrocarburo, y preferiblemente de 7,03 a 14,06 atmosferas. Los compuestos de boro preferidos empleados en tales oxidaciones son los ácidos bóricos (ácidos orto- y metabórico), ésteres de ácidos bóricos (tales como el éster del ácido metabórico con el derivado monoalcohólico del hidrocarburo objeto de oxidación, por ejemplo metaborato de ciclododecanilo cuando el ciclododecano es el hidrocarburo que se está oxidando) y anhídridos de ácidos bóricos (por ejemplo, B_2O_3 y B_4O_5). También pueden emplearse mezclas de estos com-



puestos coadyuvantes de boro . El ácido metabórico es un coadyuvante especialmente preferido .

- Adecuadas alimentaciones de hidrocarburos a la reacción de oxidación son los hidrocarburos saturados que tienen de 4 a 20 átomos de carbono , inclusive , por molécula . Esto incluye a mezclas de tales hidrocarburos. Así , hidrocarburos alifáticos tales como por ejemplo ciclohexano , metil ciclohexano , cicloheptano , cicloocta no , dimetil ciclohexanos , n-pentano , n-hexano , metil pentanos , metil butano , ciclododecano , eicosano , naf tas de petróleo C_{12} a C_{14} y C_{14} a C_{18} , etc . En el contexto de esta solicitud , no es necesario que la ali mentación esté enteramente libre de materiales insatura dos , tales como ciclohexano , siempre que tal alimenta ción consista esencialmente en hidrocarburos saturados , es decir con más del 95% aproximadamente (base molar) sa turado . Análogamente , pueden encontrarse también pre-- sentes en la alimentación del hidrocarburo pequeñas can tidades de compuestos que contengan azufre y nitrógeno , como impurezas .

- Actualmente , la versión más ampliamente -- practicada de la reacción de oxidación de hidrocarburo -- con que se relaciona esta solicitud , es la oxidación de ciclohexano a una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona; por consiguiente , se describirá el procedimiento de la invención usando la oxidación de ciclohexano con versión ilustrativa , entendiéndose que la invención no se limi ta a esta alimentación , sino que es ampliamente aplica ble a cualquiera de las alimentaciones anteriormente re feridas .



23 NOV. 1957

5. Durante la oxidación del hidrocarburo (ciclohexano ó cualquiera de los otros hidrocarburos citados anteriormente) , la mayor parte del mismo es convertida en un éster borato del correspondiente alcohol monofuncional y en cetona . Se supone que se forma un alcohol durante la oxidación , que luego se esterifica -
10. con el compuesto coadyuvante de boro para formar un éster borato , por ejemplo borato ciclohexílico . Un procedimiento variante podria consistir en la reacción de -hidroperóxido ciclohexílico con el compuesto de boro para dar un peroxiborato que luego reacciona formando borato ciclohexílico . Así , cuando se oxida ciclohexano , -
15. el efluente del reactor contiene principalmente ciclohexano sin reaccionar , borato ciclohexílico , ciclohexanona y peroxiborato ciclohexílico ó hidroperóxido ciclohexílico .

20. Tales mezclas de productos y material de alimentación sin reaccionar se denominarán en lo sucesivo en esta descripción mezclas de oxidación de hidrocarburos que contiene ésteres boratos .

25. La mezcla de oxidación de hidrocarburos que contiene ésteres borato es luego hidrolizada , convirtiéndose así el éster borato en el alcohol libre y ácido ortobórico . Los principales productos oxigenados, son recuperados como producto y el ácido bórico se recupera para su reciclaje a la oxidación de hidrocarburo . El ciclohexano sin reaccionar y recuperado puede reciclarse a la primera etapa de oxidación junto con alimentación fresca del mismo . Este ciclohexano reciclado puede contener una
30. pequeña cantidad de ciclohexanol debido a una separación



23 NOV 1957

5. incompleta . La cantidad de coadyuvante de boro introducida en el primer reactor de acuerdo con esta invención es función de la conversión obtenida en aquél y de la cantidad de ciclohexanol , libre ó combinado , presente en la alimentación a tal reactor . El coadyuvante , preferiblemente uno de los ácidos bóricos, es sólo ligeramente soluble , ó nada soluble , en hidrocarburos saturados . Sin embargo , los ácidos de boro son sustancialmente más solubles en hidrocarburos oxigenados , tales como ciclohexanos y ciclohexanonas . Así , cuando se ha convertido poco hidrocarburo , se encuentra la solución poco coadyuvante de boro . Al formarse cada vez más alcohol y cetona , resulta soluble una cantidad progresivamente mayor del citado coadyuvante . También afecta a la solubilidad de éste el grado en que se esterifica con el alcohol . Los ácidos de boro pueden reaccionar con alcoholes para formar un borato monoalcohólico ; incluso en el caso del ácido metabórico , pueden formar también ésteres dialcohólicos y trialcohólicos . Así , resulta un problema extremadamente complejo de definir y delimitar la solubilidad de un coadyuvante de boro en un producto de oxidación de hidrocarburo , puesto que ello dependerá de las condiciones de reacción y de la conversión .
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. En el procedimiento de nuestra invención hemos observado que , para preservar la selectividad de la reacción , es necesario emplear suficiente coadyuvante de boro para que el efluente de la primera etapa de oxidación contenga por lo menos un átomo-gra



mo de boro por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total , deseablemente 1,2 átomos-gramo por - lo menos por cada tres moléculas-gramo y preferiblemente 1,3 átomos-gramo por cada tres moléculas-gramo .

5. Es tambien necesario en el efluente de la ultima etapa de oxidación que contenga por lo menos un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total , a fin de preservar la selectividad de la reacción en etapas de oxidación subsiguientes a la primera . Deseablemente , se encontrará presente por lo menos 1,2 átomo-gramo de boro por cada molécula-gramo de alcohol hidrocarburo total y preferiblemente 1,3 átomos-gramo por lo menos por cada tres moléculas-gramo .
- 10.
15. Así , es igualmente esencial en la practica de esta invención que se agregue coadyuvante de boro adicional a las etapas de oxidación subsiguientes a la primera y preferiblemente , aunque no esencialmente, a todas las que siguen a la primera .
20. Para conseguir todas las ventajas de esta invención , la cantidad de coadyuvante de boro añadida será inferior a la suficiente para causar la formación de una fase sólida separada de los efluentes del reactor de las diversas etapas de oxidación. Por los motivos indicados anteriormente , es extremadamente difícil
25. determinar el límite de solubilidad de los coadyuvantes de boro en mezclas de oxidación de hidrocarburos que contienen ésteres boratos . Por ejemplo , en el caso de la oxidación de ciclohexano , se ha observado que
30. el límite de solubilidad del boro , determinado en áci



23 NOV. 1967

do metabórico , en ciclohexano que contenga un 2,5% en peso de productos de oxidación del mismo (incluyendo - la ciclohexanona y el ciclohexanol) , es aproximadamente del 0,7% en peso a 165°C . En consecuencia , es deseable evitar niveles de coadyuvante de boro superiores -

5. al 0,8% en peso , como ácido metabórico , en el efluente de la primera etapa de oxidación , siendo además -- preferible evitar unos niveles superiores al 0,7% en -

10. dicho efluente . Los efluentes de subsiguientes etapas de oxidación pueden contener mayores cantidades de tal coadyuvante sin la formación de una fase sólida separada , puesto que los coadyuvantes de tales etapas contendrán mayores cantidades de hidrocarburos oxigenados y aquellos coadyuvantes son más solubles al aumentar -

15. la concentración de los hidrocarburos oxigenados . Incluso dentro de los valores preferidos , es posible la presencia de algún coadyuvante arrastrado en los efluentes de las etapas de oxidación , debido a un tiempo insuficiente dentro de la etapa de oxidación para permitir que el coadyuvante se disuelva y/o combine químicamente .

20.

El procedimiento de esta invención se explicará más detalladamente en relación con el adjunto dibujo . En él , la figura 1 es una representación esquemática de una versión de la misma . A efectos ilustrativos , pero sin pretender ninguna limitación sobre

25. el ámbito de la invención , la alimentación al procedimiento ilustrado en la figura 1 se supone es ciclohexano y el coadyuvante de boro ácido metabórico . Análogamente , para simplificar , el sistema de reacción se -

30.



3 NOV. 1967

ilustra comprendiendo tres etapas de oxidación conectadas en serie .

5. Con referencia a la figura 1 , se disponen en un sistema de oxidación continua tres reactores de oxidación separados , numerados 1,2 y 3 , respectivamente . Cada uno de los reactores está equipado con un condensador y un decantador que permiten la condensación de vapores retirados de cada reactor , la decantación de los vapores condensados y la vuelta del hidrocarburo separado a la zona de reacción .

10. En la oxidación continua , se introduce en el reactor 1 a través de los conductos 4 y 18 una suspensión de hidrocarburo y coadyuvante de boro sólido finamente dividido , preferiblemente ácido metabórico, y en el reactor 3 a través de los conductos 4 y 19 . Si fuese necesario , se suministrará hidrocarburo adicional al reactor 1 a través del conducto 20 .

20. Se introduce en el sistema gas conteniendo oxígeno molecular a través del conducto 5 y en cada reactor individual a través de los conductos 6,7 y 8 , cada uno de ellos comunicando con el conducto 5 . Los vapores retirados del reactor 1 son condensados en el condensador 9 y decantados en el recipiente 10. La capa inferior de agua es desechada y la fase hidrocarburo superior se devuelve al reactor 1 . La reacción en cada uno de los reactores se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del orden de 100 a 300°C aproximadamente , preferiblemente de 140 a 180°C , y a elevada presión , tal como de 0,70 a 35,15 atmósferas , suficiente para mantener la fase líquida en el reactor al tiempo que se

25.

30.



permite la ebullición del hidrocarburo y la separación del mismo y de los vapores de agua . Se proporciona calor en la medida necesaria para asegurar la ebullición del hidrocarburo y una baja presión parcial del vapor de agua en el sistema .

5.

Como aspecto crítico de la presente invención , la cantidad de coadyuvante de boro introducida en el reactor 1 es controlada de manera que el efluente del reactor 1 contenga por lo menos un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total y preferiblemente 1,3 átomos-gramo por cada tres moléculas-gramo , pero será inferior a la cantidad suficiente para causar la presencia de una fase sólida separada en el efluente del reactor 1 . La cantidad de coadyuvante de boro añadida al reactor 1 es fácilmente medida de manera conocida para proporcionar una cantidad de boro dentro de los citados límites . La cantidad de alcohol hidrocarburo en el efluente del reactor es fácilmente controlada ajustando la cantidad de oxígeno molecular introducida en el mismo reactor ó ajustando el tiempo de permanencia en éste ó bien la temperatura del mismo ó mediante una combinación de cualesquiera de estos métodos , ó de todos .

10.

15.

20.

Una porción de la mezcla de reacción del reactor 1 es continuamente retirada y conducida a través del conducto 11 al reactor 2 . En este reactor , se continúa la oxidación con separación de vapores , que son condensados en el condensador 12 y separados en el decantador 13 , devolviéndose el hidrocarburo al reactor 2 . Una porción de la mezcla de reacción del reactor 2

25.

30.

Una porción de la mezcla de reacción del reactor 1 es continuamente retirada y conducida a través del conducto 11 al reactor 2 . En este reactor , se continúa la oxidación con separación de vapores , que son condensados en el condensador 12 y separados en el decantador 13 , devolviéndose el hidrocarburo al reactor 2 . Una porción de la mezcla de reacción del reactor 2



es retirada continuamente a través del conducto 14 y pa
sada al reactor 3 , en el que se agrega coadyuvante de
boro adicional y se produce una oxidación adicional de
hidrocarburo . La cantidad de dicho coadyuvante adicio-
5. nal agregada al reactor 3 es suficiente para suministrar
por lo menos un átomo-gramo de boro por cada tres molécu
las-gramo de alcohol hidrocarburo total al efluente del
reactor 3 , el ultimo del tren de reactores . El conden
sador 15 y el decantador 16 se emplean en relación con
10. el reactor 3 . La mezcla de reacción final es retirada
del reactor 3 por medio del conducto 17 . Esta mezcla -
de reacción comprende principalmente ésteres boratos --
del alcanol formado por la oxidación del hidrocarburo -
en mezcla con hidrocarburo sin reaccionar . Esta mezcla
15. puede elaborarse por métodos convencionales , tales co-
mo hidrolisis , para recuperar los componentes valiosos
de la misma .

Los siguientes ejemplos se ofrecen para --
ilustrar adicionalmente esta invención , pero no preten
den limitar el ámbito de la misma . Salvo indicación en
20. contrario , todas las partes y porcentajes de los siguien
tes ejemplos son en peso .

Ejemplo - 1

Se precalientan 8,64 Kg. por hora de cicl^h
hexano y 0,049 Kg. por hora de ácido metabórico a 165°C
25. y se cargan en el primer reactor de un tren de ellos que
comprende tres autoclaves conteniendo 5,64 litros cada
uno . Los autoclaves están conectados en serie y equi-
pados con cambiadores de calor y bombas asociados . Se
30. introduce en el segundo reactor 0,12 Kg. adicionales por



23 NOV. 1967

5. hora de ácido metabórico en forma de suspensión en ciclo hexano que contiene un 2,3% de ácido metabórico . Mediante ajustes del nivel de oxígeno y temperatura del reactor se gradúa la conversión a través de cada reactor al nivel indicado en la tabla I . Se introduce en cada uno de los cuatro reactores un gas que contiene 20,8 moles % de oxígeno , siendo el resto esencialmente nitrógeno , a las velocidades señaladas en dicha tabla .

Tabla - I

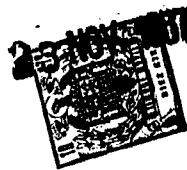
10.	(1)	(2)	(3)	(4)
			Rate of	
		Temperature	Oxygen Containing	% Hydrocarbon
	<u>Reactor No</u>	<u>of Reactor</u>	<u>Gas.SCF/Min."</u>	<u>Converted</u>
	1	165°C	0,006	3,5 %
15.	2	165°C	0,007	5,1
	3	165°C	0,007	7,8

(1.- Reactor nº) (2.- Temperatura del reactor) (3.-Velocidad de alimentación de gas conteniendo oxígeno , SCF/minuto") (4.- % de hidrocarburo convertido).

20. "SCF = metro cúbico standard de gas , volumen del gas medido a 21,1°C y a una presión total de 1 atmósfera.

25. La conversión total de ciclohexano es del 7,8% y la selectividad a ciclohexanol y ciclohexanona en el efluente del tercer reactor (después de la hidrólisis de los ésteres boratos en el efluente para recuperar el ciclohexanol contenido en el mismo) es del 85% . Los átomos-gramo de boro por molécula-gramo de ciclohexanol total en el efluente del primer reactor son de 1,10 y los átomos-gramo totales por molécula-gramo de ciclohexanol en el efluente del tercer reactor son de 1,15 .

30.



Control - A

5. Se repite el ejemplo 1 empleando la misma e
cantidad total de ácido metabórico , con la excepción de
que todo el ácido bórico es cargado en el primer reactor
y ninguno en el segundo , tercero ó cuarto reactores . -
Se obtiene sustancialmente la misma selectividad y conver
sión totales que en el ejemplo 1 ; sin embargo , en los
10. efluentes de los reactores primero , segundo y tercero -
se encuentran sustanciales cantidades de sólidos , consis
tentes esencialmente en ácido metabórico .

Ejemplo - 2

15. Se repite el ejemplo 1 , empleando ciclodode
cano en lugar de ciclohexano como hidrocarburo . Se obtie
nen resultados similares .

Control - B

20. Se repite el ejemplo 2 , empleando la misma
cantidad total de ácido metabórico , con la excepción de
que todo el ácido bórico es cargado en el primer reactor
y ninguno en los demas reactores . Los resultados son ---
sustancialmente idénticos a los del ejemplo 2 ; sin em
bargo , a diferencia de este ejemplo , se encuentran can
tidades sustanciales de ácido metabórico sólido en los -
efluentes de los reactores primero , segundo y tercero.

Ejemplo - 3

25. Se repite el ejemplo 1 empleando un nafta -
de petróleo parafínico $C_{12} - C_{14}$ en lugar de ciclohexano
como hidrocarburo . Se obtienen resultados similares .

30. La anterior descripción ilustra los métodos
de esta invención mediante los cuales se obtienen las --
ventajas de la misma . Se comprenderá la posibilidad de



5. introducir modificaciones y variaciones en ella por expertos en el arte , sin apartarse del espíritu de nuestra invención . En consecuencia , se pretende que todo lo contenido en la anterior descripción sea interpretado como ilustrativo y no en un sentido limitativo .

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento , así como la manera de realizarlo en la práctica , debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental . Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamericana con fecha y número siguientes : 23 de noviembre de 1.966 , nº 596.614 ,
15. acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y 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 continuo para la oxidación de hidrocarburos" ; caracterizandose por lo siguiente :

20. 1.- Procedimiento continuo para la oxidación de hidrocarburos , caracterizado porque los citados hidrocarburos se oxidan con oxígeno molecular , en fase líquida , en un conjunto de etapas separadas de oxidación conectadas en serie , en presencia de un coadyuvante de boro , siendo la cantidad del mismo presente en el efluente de la primera etapa de oxidación de , por lo menos , un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total en dicho efluente , pero infe

25.

30.



5. rior a una cantidad suficiente para que dé lugar a la formación de una fase sólida separada en el referido efluente , y agregandose coadyuvante de boro adicional por lo menos , a otra de las etapas de oxidación , de manera que la cantidad total de coadyuvante de boro empleada en la oxidación sea suficiente para proporcionar , por lo menos , un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gramo de alcohol hidrocarburo total en el efluente de la última de dichas etapas de oxidación .

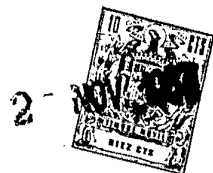
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 , caracterizado porque como hidrocarburo a oxidar se emplea ciclohexano .

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 , caracterizado porque como hidrocarburo a oxidar se emplea ciclododecano .

20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2 , caracterizado porque la cantidad de coadyuvante de boro presente en el efluente de la primera etapa de oxidación es , por lo menos , de un átomo-gramo de boro por cada tres moléculas-gramo de ciclohexanol , pero no superior a 1,5 átomos-gramo por cada molécula -gramo de ciclohexanol en dicho efluente .

25. 5.- Procedimiento según la reivindicación i , caracterizado porque como hidrocarburo a oxidar se emplea una nafta de petróleo parafínico que contine -- más de 12 y no más de 20 átomos de carbono por molécula .

30. 6.- Procedimiento continuo para la oxidación de hidrocarburos , tal y como queda descrito sus-



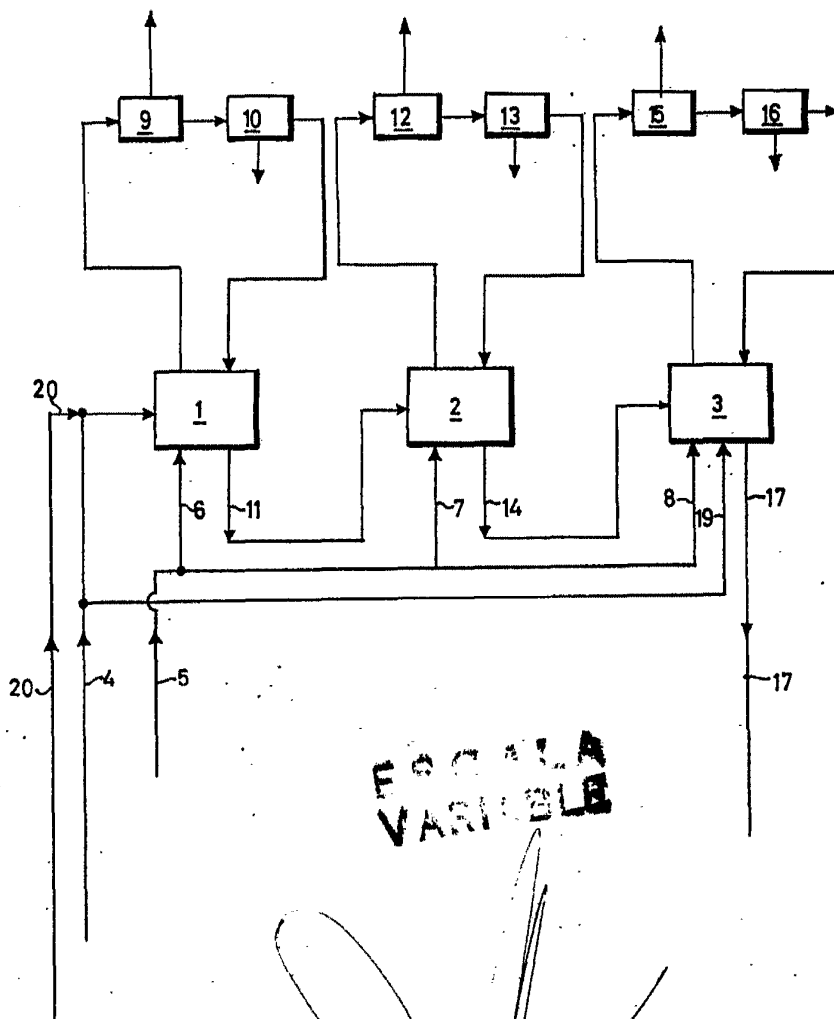
tancialmente en la presente Memoria , e ilustrado con los
planos adjuntos .

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a
máquina por una sola cara .

Madrid, **23 NOV. 1967**

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Firmado: F. Hernández Ruiz



ESCALA
VARIABLE

Madrid 23 NOV 1987

GOMEZ ESCO Y MODELO
Plaza de San Andrés, 10