



349402

17 ENE. 1968

PATENTE DE INVENCIÓN

=====  
Your Case Nº 884-Spain.  
=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO 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.

En la oxidación de hidrocarburos, por ejemplo, ciclohexano, en presencia de compuestos de boro, tal como ácido metabórico, el producto de reacción contiene ésteres borato del alcohol correspondiente al hidrocarburo antes citado. El

5.



- éster se hidroliza para formar una fase acuosa que contenga ácido bórico y una fase orgánica. Aunque una parte de la fase acuosa se deshidrata y el compuesto de boro recuperado se recicla para la oxidación, una parte ha de purgarse con objeto de impedir la acumulación de impurezas que se oponen a la oxidación. Esta corriente de purga, sin embargo, contiene también valiosos productos de oxidación que se pierden y se desecha la corriente de purga. Este invento
5. se refiere a un método económicamente aplicable para la recuperación de estos productos de oxidación. La corriente de purga se elimina para separar los productos de oxidación del efluente y el agua. El efluente se añade a la corriente de la columna de destilación utilizada para separar los hidrocarburos sin reaccionar, de los productos de oxidación de la fase orgánica.
- 10.
- 15.
- Este invento se refiere a una mejora en el procedimiento para la oxidación de hidrocarburos en presencia de compuestos de boro. Más específicamente, este invento indica una técnica para recuperar y reciclar una cantidad máxima de los compuestos de boro, sin una pérdida indebida de los productos de oxidación.
- 20.
- Es bien sabido que los hidrocarburos pueden oxidarse directamente con gases que contengan oxígeno molecular, para producir derivados orgánicos oxigenados de gran importancia comercial. Es sabido también que los compuestos de boro que se especifican con alcohol formados durante la oxidación, se emplean ventajosamente en dichas oxidaciones como intermediarios
- 25.
- 30.



- para proporcionar una selectividad mejorada en la conversión de dichos hidrocarburos en los productos deseados, muy comúnmente el alcohol monofuncional y los derivados cetónicos del hidrocarburo que se oxida. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, por Winnick, patente norteamericana número 3.243.449.
- 5.

- En la práctica comercial, es completamente evidente que, para que el proceso sea económicamente interesante, los compuestos de boro han de recuperarse y reciclarse para la oxidación. Aunque la recuperación del compuesto de boro no es difícil, se ha observado que el reciclo directo de todo el material recuperado no es satisfactorio, quizá a causa de las impurezas que intermitentemente se asocian con el mismo. La presencia y acumulación de estas impurezas se cree que es el fundamento de la selectividad continuamente decreciente de las reacciones de oxidación, empleando los compuestos de boro repetidamente reciclados. La selectividad se reduce de modo tan acusado después de sólo 3 o 4 reciclos, que la reacción de oxidación no resulta práctica.
- 10.
- 15.
- 20.

- Con anterioridad se ha sugerido que una parte de los compuestos de boro recuperados puede retirarse (o sea, purgarse) del reciclo al reactor de oxidación y que han de añadirse cantidades nuevas para compensar la cantidad necesaria para la oxidación. Esta prueba se ha comprobado que mantenía el nivel de impurezas a un mínimo necesario, pero que, además el compuesto de boro purgado constituía una
- 25.
- 30.



cantidad apreciable de los productos oxigenados que se perdían en la corriente de purga. Los intentos para recuperar económicamente los compuestos oxigenados de modo comercial y económicamente factible, no se han desarrollado con anterioridad a causa del equipo y las sustancias de coste relativamente elevado que se precisaban, para llevar a cabo una operación de recuperación de esta naturaleza.

5.

10.

De acuerdo con este invento, se ha comprobado que los productos oxigenados presentes en la corriente de purga pueden recuperarse económicamente empleando una operación de limpieza mediante vapor, en combinación con el equipo existente para el procedimiento.

15.

El dibujo adjunto es un diagrama de flujos de la operación que representa las partes principales del equipo y las de etapas utilizadas en la aplicación práctica del invento.

20.

25.

Para colocar este invento en el punto base conveniente, es necesario, primero, describir la reacción de oxidación. Un hidrocarburo en fase líquida, junto con un compuesto de boro, tal como ácido metabórico, se carga en un reactor y se pone en contacto con un gas que contenga oxígeno molecular, en condiciones de reacción, hasta que se obtiene la conversión deseada. Corrientemente se convierte del 5 al 15% del hidrocarburo, por paso, aunque pueden obtenerse conversiones superiores o inferiores. Las temperaturas típicas de oxidación son del orden de unos 150 a 200°C. Las presiones típicas son desde la atmosférica

30.



- rica a 70 kg/cm<sup>2</sup>, dependiendo, según, el hidrocarburo, con preferencia, de 7 a 14 kg/cm<sup>2</sup> aproximadamente. Los compuestos de boro preferidos empleados en esta oxidación, son ácidos bóricos (ácidos orto y metabórico), ésteres de ácido bórico (tales como el éster de ácido bórico con el derivado monoalcohólico del hidrocarburo que se oxida, por ejemplo, metaborato de ciclododecanilo cuando el ciclododecano es el hidrocarburo oxidado), y anhídridos de ácido bórico (por ejemplo, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>). Pueden emplearse también mezclas de estos compuestos de boro, (como se denominarán a continuación).
- 5.
- 10.

- Las adiciones de hidrocarburo adecuadas para la reacción de oxidación son los hidrocarburos saturados de 4 a 20 átomos de carbono por molécula. Esto incluye mezclas de dichos hidrocarburos. Así, los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, tales como, por ejemplo, ciclohexano, metilciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, dimetilciclohexanos, n-pentanos, n-hexanos, metilpentanos, metilbutano, ciclododecano, eicosano, naftas de petróleo C<sub>12</sub> a C<sub>18</sub>, son de empleo posible. No es necesario que el material alimentado esté completamente libre de materiales insaturados, tales como benceno, a condición de que el material introducido esté constituido esencialmente por hidrocarburos saturados, o sea en una cantidad superior a 95 moles %. Análogamente, pueden hallarse presentes también en el hidrocarburo pequeñas cantidades de impurezas, tales como compuestos que contengan azufre y nitrógeno.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Dado que en la actualidad el tipo más em-



pleado de reacción de oxidación de hidrocarburos, es la oxidación de ciclohexano a una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona, el proceso de este invento se describirá empleando esta reacción como ejemplo de aclaración.

5.

Durante la oxidación de hidrocarburo, la mayoría de este último se convierte en (1) un éster borato del alcohol monofuncional correspondiente, y (2) una cetona monofuncional correspondiente. Se cree

10.

que se forma un alcohol durante la oxidación, que luego se esterifica con los compuestos adyuvantes de boro, a fin de formar un éster borato, por ejemplo,

borato de ciclohexilo. Un medio variante, podía consistir en la reacción del hidroperóxido con el com-

15.

puesto de boro, para dar un peroxiborato que luego reaccionara para formar éster borato. Así, cuando se oxida ciclohexano, el efluente del reactor contiene, especialmente, ciclohexano, borato de ciclohexilo, ciclohexanona, peroxiborato de ciclohexilo, o hidro-

20.

peróxido de ciclohexilo sin reaccionar, y pequeñas cantidades de subproductos indeseables, perjudiciales para la recuperación del último y su nueva utilización como compuesto de boro. Estas mezclas de productos y de materia prima sin reaccionar se deno-

25.

minarán a continuación "mezclas de hidrocarburo de oxidación, que contienen éster borato".

La mezcla de hidrocarburo de oxidación que contiene éster borato, se hidroliza a continuación convirtiendo aquél en alcohol y ácido bórico libres.

30.

La mezcla resultante se retira del reactor después



- de la hidrólisis prácticamente completa, y se separa en una fase acuosa y una fase orgánica oxigenada que contiene los productos oxigenados deseados, a saber ciclohexano y ciclohexanona, junto con ciclohexano sin reaccionar. Estos productos oxigenados se separan del ciclohexano sin reaccionar, en una columna de destilación en corriente de vapor, reciclándose el último para oxidaciones ulteriores. La fase acuosa está constituida por el agua que se añade en exceso de la cantidad estequiométrica necesaria para la electrólisis. Si se emplea agua suficiente, todo el ácido bórico se disuelve y su masa principal se encuentra en la fase acuosa; en otro caso, una parte del mismo precipita en estado sólido. En esta fase acuosa se hallan también presentes impurezas que, si se reciclan a la zona de oxidación se oponen a la reacción de oxidación, como antes se indicó.
- Con referencia de nuevo al invento, con objeto de mantener un nivel de impurezas adecuadamente reducido en el reactor de oxidación, han de retirarse de 2 a 40%, con preferencia de 15 a 30%, de la corriente 8 de fase acuosa. Esta corriente de purga se hace pasar al separador. Este, con preferencia funciona a una presión de 0,21 a 2,8 kg/cm<sup>2</sup> por encima de la empleada en la columna de destilación en vapor, existente, (la columna 10 utilizada para separar el hidrocarburo no reaccionado en la fase orgánica). Estas presiones varían de 1,2 a 5 atmósferas a temperaturas de 50 a 105°C, para la columna de destilación, y de 1,4 a 5,2 atmósferas, a tempera-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- turas de 110 a 155°C, para el separador, según la oxidación de que se trate. La fracción de cabeza de la columna de separación, contiene prácticamente todo el ciclohexanol y la ciclohexanona de la purga además del vapor que se ha añadido o se ha desprendido en el separador. Esta fracción se introduce directamente en la columna de destilación, junto con el vapor adicional preciso para esta última destilación. Los productos oxigenados de la corriente de purga se recuperan fácilmente en combinación con la parte principal de los productos oxigenados por la cola de la columna de destilación en corriente de vapor. De este modo, el producto que en otro caso se perdería, se recupera con sólo adicionar un separador. Esto es un resultado sorprendente dado que resulta compleja la separación de los productos oxigenados, del agua y de las impurezas y el compuesto de boro disuelto.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Aunque no es esencial, se prefiere añadir vapor al separador para facilitar la acción de separación. El vapor se añade a una presión del separador relativamente elevada y puede usarse por completo en la ulterior destilación en corriente de vapor. Dado que la corriente de purga es principalmente agua, el vapor puede producirse "in situ" acoplado al separador un cambiador de calor.
- Para aclarar este invento, se recomienda el examen de la figura adjunta. Una lechada del compuesto de boro en el hidrocarburo, se introduce en el reactor 1, por la tubería 2. El reactor se eleva



- a la temperatura adecuada y se introduce por la tubería 3 oxígeno molecular a una presión que se hace barbotar en la lechada. Durante la reacción se adoptan medidas adecuadas para mantener el mínimo de vapor de agua en la zona de reacción. Estos procedimientos se describen en la patente norteamericana número 3.243.449.
5. El efluente de la zona de reacción que contiene (1) ésteres de boro de los hidrocarburos oxidados, (2) hidrocarburos sin reaccionar, y (3) impurezas, pasa por la tubería 4 al hidrolizador 5, en el que los ésteres borato se hidrolizan al estado de ácido bórico y el alcohol por la adición de una solución acuosa saturada de ácido bórico introducida por la tubería 6. El producto de hidrólisis se separa en una fase superior orgánica y una fase inferior acuosa que contiene ácido bórico y pequeñas cantidades de impurezas y productos oxigenados. La última fase pasa al cristalizador 7 por la tubería 8. La fase orgánica del hidrolizador 5, que contiene hidrocarburos sin reaccionar, además de la masa de productos oxigenados se dirige por la tubería 9 a la columna de destilación 10 en corriente de vapor. El vapor de reposición se suministra por la tubería 13. En la columna 10, el hidrocarburo sin reaccionar se separa de los demás productos de oxidación, se retira por la línea de cabeza 11 y se recicla al reactor de oxidación 1. Los productos de oxidación se retiran de la cola de la columna 10 por la tubería 12 y se someten a una
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
30. ulterior refinación.



En el cristalizador 7, el ácido bórico sólido se separa por la tubería 14. El ácido bórico es de una pureza relativamente elevada y si se desea, puede reciclarse al reactor de oxidación, por la tubería 15. El licor madre del cristalizador 7, retirado por la tubería 16, está constituido por una solución acuosa saturada de ácido bórico. El licor madre se divide en tres partes separadas. Como se indicó anteriormente una parte se recicla al hidrolizador 5 por la tubería 6, para hidrolizar el éster borato. Una segunda parte se recicla, por las tuberías 17 y 15, nuevamente al reactor de oxidación 1, donde puede utilizarse de nuevo. Debe tenerse presente que, tanto el ácido bórico sólido, como la solución acuosa de ácido bórico, han de deshidratarse antes del empleo. Esto puede hacerse en el reactor de oxidación 1, o en un deshidratador separado (no representado).

De acuerdo con las indicaciones de este invento, la tercera parte del licor madre se purga por la tubería 18 y se dirige al separador 19. La corriente 18 es, principalmente, agua y contiene algunos hidrocarburos oxigenados que se arrastran y disuelven en la fase acuosa, en el hidrolizador 5. El vapor se hace pasar al separador 19 por la línea 20 a temperatura y presión adecuadas. Del fondo del separador 19, se retira una solución de ácido bórico que contiene impurezas que se descarga del procedimiento por la tubería 21. Una corriente de cabeza 22 se retira del separador 19, conteniendo los productos alcohol y cetona y vapor, todavía a una presión y



17 ENE. 1968

- temperatura suficientes para usarse en la columna 10 de destilación del hidrocarburo. La corriente 22 se hace pasar a la columna 10 de destilación de hidrocarburo, junto con vapor de reposición introducido por la tubería 13. Los hidrocarburos oxigenados se combinan con los que pasan a la columna 10 de destilación de hidrocarburos, por la línea 9, y se retiran como producto, por la tubería 12.
- 5.
- El ejemplo siguiente constituye una modalidad preferida de este invento.
- 10.
- La fase acuosa obtenida después de la hidrólisis de una mezcla de hidrocarburos que contiene éster borato y 19,7 partes de ciclohexanol y ciclohexanona, 736 partes de agua, 81,3 partes de ácido bórico y 163 partes de materiales oxigenados no-volátiles, se hacen pasar a un separador, a 50°C. Adicionalmente, se introducen en el separador 290 partes de vapor a una temperatura de 131°C y una presión de 1,75 kg/cm<sup>2</sup>.
- 15.
- Se separan de la cola del separador y se desechan, 1111,9 partes de agua, ácido bórico y materiales oxigenados no-volátiles, y 1,1 partes de ciclohexanol y ciclohexanona. Retirados de la parte de cabeza del separador, a una temperatura de 110°C y una presión de 1,61 kg/cm<sup>2</sup> se recogen 196,4 partes de vapor y 18,6 partes de ciclohexano y ciclohexanona; alrededor de 38 partes de agua del procedimiento se introducen en el separador, como reflujo. La corriente de cabeza se hace pasar a la columna de destilación de ciclohexano, después de la adición de 107 partes de vapor de reposición. Además del vapor citado, se
- 20.
- 25.
- 30.



5. hacen pasar 850 partes de ciclohexano y 2130 partes de materiales oxigenados, a una columna de destilación, de 30 platos a una temperatura de 110°C. La tracción de cabeza de esta columna de destilación contiene 850 partes de ciclohexano que se reciclan para la oxidación ulterior. Este vapor está a una temperatura de 75°C y a una presión de 1,26 kg/cm<sup>2</sup>. Los materiales oxigenados se separan del fondo de la columna y se dirigen a la purificación ulterior.
10. El vapor contiene 1676 partes de ciclohexanol y 187 partes de ciclohexanona, además de 285 partes de impurezas. Un análisis del balance de materiales, evidencia que esencialmente todo el material oxigenado de la cabeza del separador se recupera en la cola de la columna 10.
- 15.

- N O T A -

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 17 de enero de 1967, bajo el N<sup>o</sup> Ser. 609.881, acogiéndose 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: "PROCEDIMIENTO PARA
25. LA OXIDACION DE HIDROCARBUROS"; caracterizándose por
- 30.



lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento para la oxidación de hidrocarburos, mediante un gas que contenga oxígeno molecular, en presencia de un compuesto de boro, en el que el efluente de la oxidación contiene hidrocarburo sin reaccionar y ésteres boratos del alcohol correspondiente, en el que dicho efluente se hidroliza con agua para formar una fase orgánica que contiene hidrocarburo no reaccionado y la masa de dicho alcohol, y una fase acuosa que contiene dicho compuesto de boro y cantidades desiguales de dicho alcohol, y en el que la mencionada fase orgánica se hace pasar a una zona de destilación para separar dichos hidrocarburos sin reaccionar de la masa del alcohol citado, caracterizado porque se separa, por lo menos, una parte de dicha fase acuosa en una zona de separación, y los vapores resultantes se hacen pasar a la citada zona de destilación, separándose así dichas cantidades desiguales del alcohol junto con la mencionada masa del mismo
- 10.
- 15.
- 20.

2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se añade vapor a dicha zona de separación.

25. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la zona de separación se halla a una presión de, por lo menos, 0,21 kg/cm<sup>2</sup> superior a la de dicha zona de destilación.

30. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque de un 2 a un 40% de dicha fase acuosa, se hace pasar a la citada zona de sepa-



ración.

5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como hidrocarburo se emplea un alcano de 4 a 20 átomos de carbono.

5.

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque como dicho alcano se emplea ciclohexano.

10.

7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la zona de separación se halla a una presión de 1,47 a 5,32 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de 110 a 155°C.

8ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto de boro se emplea ácido metabórico.

15.

9ª.- Procedimiento para la oxidación de hidrocarburos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo que se acompaña.

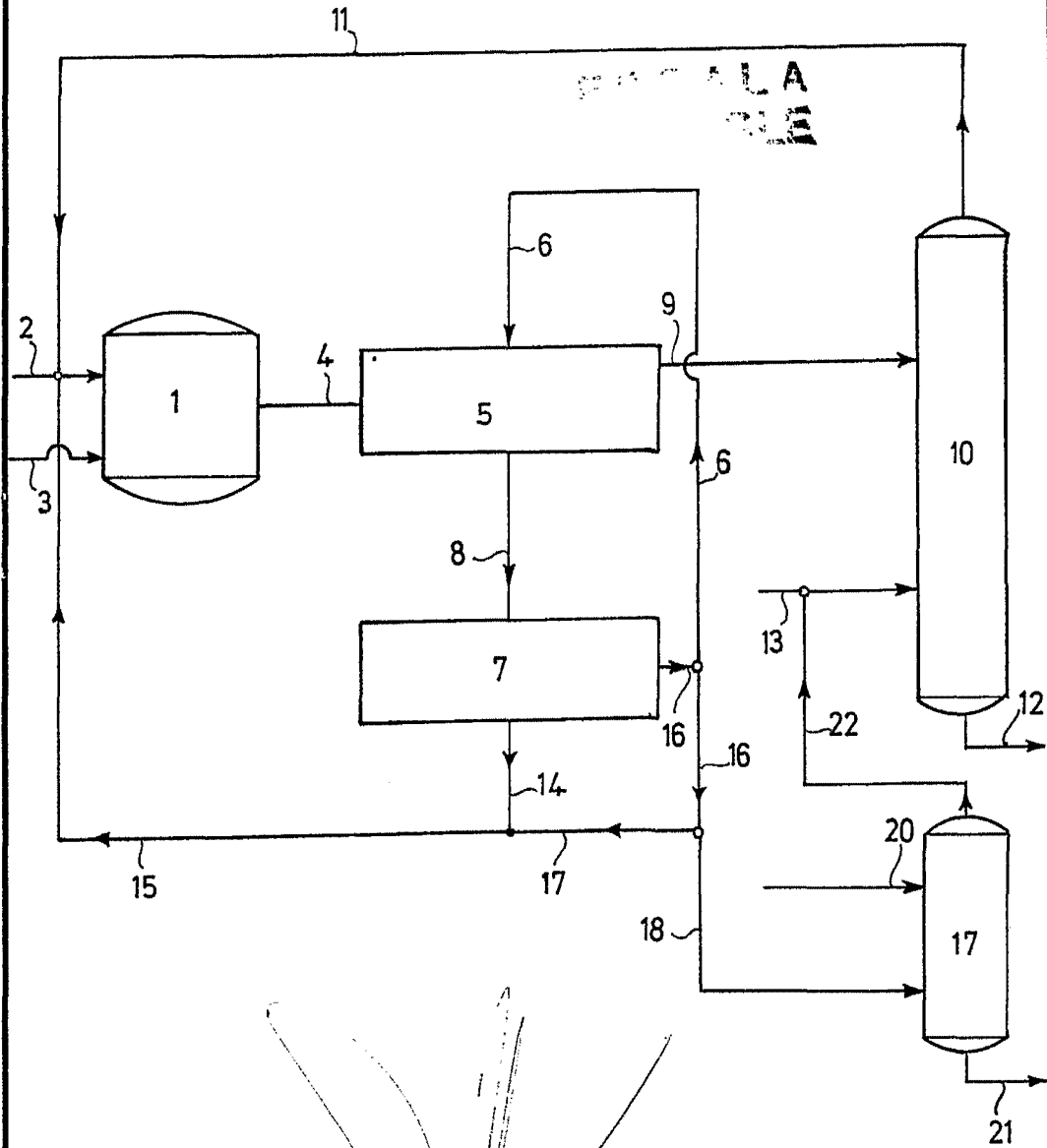
20.

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

Madrid 7 ENE. 1968

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODER  
p. p. Filiales E. Hernández Ruiz



*[Handwritten signature]*

Madrid 17 ENE 1968  
HOMER HERRERA Y MODELO  
Ingeniero Químico