

1er CERTIFICADO DE ADICION

Case No. 898A- Spain.

6 M

*Memoria Descriptiva*

sobre:

ESPECIACION TECNICA
REGISTRACION I.P.E.
CLASE <u>C</u> <u>07</u>
SUBCLASE <u>C</u> <u>    </u>

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 347.126, concedida el 14 de octubre de 1968, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE BORATOS DE ALCOHOL"

*Solicitante:*

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

La presente invención se relaciona con ciertas mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 347.126, concedida el 14.10.68 por: "Procedimiento para la preparación de boratos del alcohol", mediante oxidación de hidrocarburos en

5.



6 MAR. 1969

presencia de boro. La citada patente principal se relacionaba más especialmente con el descubrimiento de un método para mejorar la selectividad de la reacción y distribución de los productos de oxidación.

5. Recientemente, la oxidación de hidrocarburos, en especial del ciclohexano, en presencia de compuestos de boro, ha alcanzado una gran importancia industrial como etapa principal en la producción de ciclohexanona, ácido adípico y fenol. El éxito del procedimiento depende del debido control o regulación de las distintas variantes de los procesos de elaboración según se ilustra en la Patente Estadounidense Nº 3.243.449. A pesar de que la citada patente representa un notable avance de la técnica,
10. razones económicas que revisten una gran importancia cuando se trata de procesos de producción de productos químicos básicos en gran volumen hacen necesario un refinamiento del procedimiento al grado más elevado que sea posible alcanzár.
15. Se ha observado que hasta un 10 % del producto oxidado obtenido de la reacción se compone de hidroperóxidos. hasta ahora, se dejaba que dichos hidroperóxidos se descompusieran en el curso de las diversas operaciones de destilación, hidrolisis y refino prestando poca consideración al mecanismo de la reacción de descomposición. Actualmente se ha determinado que estos materiales se descomponían principalmente formando subproductos indeseables.
20. Según la patente principal Nº 347.126, se ha descubierto que tanto la selectividad de la oxi-
- 25.
- 30.



- dación como la distribución del producto deseado pueden mejorarse por medio de la descomposición regulada de los hidroperóxidos formados durante la oxidación. Esta descomposición regulada se efectúa mediante una termodifusión del efluente del reactor a una temperatura comprendida entre 125° y 200° C, preferiblemente entre 140° y 180° C, por espacio de 5 minutos por lo menos, preferiblemente 15 a 60 minutos. Como es lógico, pueden emplearse periodos más largos de tiempo pero resulta inconveniente desde un punto de vista comercial.
- 5.
- 10.

- Cuando la reacción se lleva a cabo por tandas este tratamiento térmico puede tener lugar directamente en el reactor de la oxidación. En un proceso de elaboración continua resulta conveniente emplear un recipiente de termodifusión por separado. Es necesario que este tratamiento térmico tenga lugar prácticamente en ausencia de oxígeno molecular. La presencia de cantidades importantes de oxígeno retardarán la descomposición de los hidroperóxidos.
- 15.
- 20.

- Según el presente certificado de adición, se obtienen ulteriores mejoras en la selectividad, llevando a cabo la descomposición controlada de hidroperóxidos antes mencionada, en presencia de un vapor de arrastre inerte, es decir, extrayendo el efluente del reactor durante la termodifusión. El vapor de arrastre parece aumentar el grado de desperoxidación con respecto al obtenido en una desperoxidación correspondiente, en ausencia del vapor de arrastre, además de mejorar la selectividad. La pro-
- 25.
- 30.



porción de vapor de arrastre empleado, depende principalmente de consideraciones económicas. En general, sin embargo, se utilizan proporciones de vapor de arrastre de 2 a 65 moles de vapor por mol de material oxidado en el efluente del reactor a desperoxidar, dando mejores resultados las proporciones más elevadas. Las proporciones de vapor de arrastre preferibles están comprendidas entre 20 y 25 moles por mol de material oxidado en el efluente del reactor. Los "moles de material oxidado en el efluente del reactor" se determinan sobre una base de hidrocarburo libre, o sea, no incluyen el hidrocarburo sin convertir presente en el efluente del reactor. Los vapores de arrastre adecuados, incluyen los hidrocarburos y especialmente los vapores de hidrocarburos que se oxidan (por ejemplo ciclohexano, ciclooctano, n-pentano, etc) así como los gases, inertes para el sistema, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, etc.

5. Los vapores de arrastre adecuados, incluyen los hidrocarburos y especialmente los vapores de hidrocarburos que se oxidan (por ejemplo ciclohexano, ciclooctano, n-pentano, etc) así como los gases, inertes para el sistema, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, etc.

10. A pesar de que se cree que los materiales peroxídicos formados durante la oxidación son hidroperóxidos, este punto no se ha establecido de una forma concluyente. Por consiguiente, por el término "hidroperóxido" según se emplea en esta memoria se debe entender cualquier compuesto orgánico formado, tanto si se trata en su término estricto de hidroperóxidos o de peróxidos o similares, en tanto contengan un átomo de oxígeno peroxidico.

15. En la patente principal N° 347.126, se describe que la oxidación se realiza de una manera

20. En la patente principal N° 347.126, se describe que la oxidación se realiza de una manera

25. En la patente principal N° 347.126, se describe que la oxidación se realiza de una manera

30. En la patente principal N° 347.126, se describe que la oxidación se realiza de una manera



continua o en tandas poniendo en contacto oxígeno molecular gaseoso con una mezcla de hidrocarburo líquido y un compuesto de boro, según se describirá más adelante. La temperatura de la reacción de oxidación debe hallarse comprendida entre 140° y 180°C, preferiblemente entre 160° y 170°C. Las presiones que se pueden emplear en general son las comprendidas entre 0,70 y 56,24 kgs/cm<sup>2</sup> relativas.

Por ejemplo, cuando se trata de la oxidación de ciclohexano con un gas oxidante compuesto de aire diluido con nitrógeno a una concentración volumétrica de oxígeno del 10%, es preferible el empleo de una temperatura de reacción de 165°C. A esta temperatura, la presión del vapor del ciclohexano líquido es de aproximadamente de 7,38 kgs/cm<sup>2</sup> relativos.

La oxidación de este invento se lleva a cabo de modo que se oxide de un 4 a un 25%, preferiblemente de un 8 a un 20% y mejor aún de un 10 un 15% del hidrocarburo por paso en un sistema continuo o por oxidación en una operación realizada por tandas.

Es conveniente trabajar en condiciones de un gasto prácticamente completo de oxígeno con el fin de conseguir el empleo más eficaz posible del gas oxidante comprimido y evitar riesgos de explosión.

Los hidrocarburos que se pueden oxidar por el procedimiento de este invento pueden ser saturados o insaturados y comprenden ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, metilciclohe-



xano y los dimetilciclohexanos, ciclododecano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, los metilpentanos y parafinas superiores. Los materiales preferidos son aquellos que contienen de 4 a 30 átomos de carbono por molécula.

5.

En la forma preferente de operación, se forma una mezcla del hidrocarburo junto con una cantidad que promueva la selectividad de ácido metabórico o hidrato de ácido bórico inferior. Cuando se forma primero una lechada de ácido ortobórico en el hidrocarburo, se somete a un tratamiento de deshidratación (pasando por ejemplo a través de la misma un gas a elevada temperatura) para deshidratar al menos parte del ácido ortobórico o, como es preferible, prácticamente todo.

10.

15.

El compuesto de boro se emplea generalmente en cantidades de 1 mol por lo menos de compuesto de boro (expresado como ácido metabórico) por cada 6 moles de hidrocarburo oxidado. Puesto que las conversiones para resultar económicas son de un 4% por lo menos del hidrocarburo, esto corresponde a un 0,4% por lo menos de compuesto de boro (expresado como ácido metabórico) del peso de la mezcla de hidrocarburo y compuesto de boro. Debido a los problemas que supone el manejo de la lechada en la reacción y las dificultades que lleva consigo la separación de sólidos, no es conveniente en general emplear cantidades de compuesto de boro (expresado como ácido metabórico) superiores a aproximadamente un 20% del peso de la mezcla de hidrocarburo y compuesto

20.

25.

30.



6 MAR. 1969

de boro.

Los compuestos de boro empleados pueden ser los hidratos inferiores de ácido bórico, preferiblemente el ácido metabórico, pero también comprenden el óxido de boro y ácido tetrabórico. También se pueden emplear los boratos tales como, el metaborato de ciclohexilo, borato de metilo y borato de etilo. Los hidratos inferiores se forman convenientemente eliminando agua del ácido ortobórico. La presión parcial del agua de los vapores en la mezcla de la reacción se regula de forma que los boratos inferiores no se conviertan en hidratos superiores.

Aunque puede usarse oxígeno puro, es preferible usar oxígeno molecular mezclado con un gas inerte como es el nitrógeno. Se pueden emplear concentraciones de oxígeno mayores o menores que las que se encuentran en el aire, equivalentes a una cantidad comprendida entre el 4 y el 25 %. En general es preferible emplear concentraciones de oxígeno del 10 % en volumen o menos en el gas oxidante, con el fin de evitar la posible formación de mezcla explosiva.

Según se describe con mayor detalle en la Patente Estadounidense 3.243.449, es conveniente regular la presión parcial del agua en el reactor. Es inevitable la presencia de agua como subproducto de la reacción (se forman de 1,0 a 1,5 moles de agua por mol de oxígeno consumido) y puede entrar también en el reactor con el hidrocarburo alimentado o con los gases.



5 MAR. 1969

Un medio particularmente eficaz de eliminar agua durante la reacción de oxidación es el de extraer (por ebullición) de una forma continua de la zona de reacción una mezcla gaseosa compuesta de gas

5. inerte del chorro oxidante, cualquier oxígeno sin consumir, vapor de agua y vapor de hidrocarburo. Se puede condensar el vapor de hidrocarburo, separado del agua al menos parcialmente, y devolverse al reactor en forma líquida.
10. Al llevar a la práctica este invento para oxidar hidrocarburos que tengan de cuatro a siete átomos de carbono por molécula, realizándose la oxidación en ausencia de disolvente y con grandes cantidades de hidratos inferiores, el procedimiento exige con frecuencia una alimentación directa de calor con el fin de asegurar una ebullición suficiente del hidrocarburo (según se describe con mayor detalle en la Patente Estadounidense 3,243,449) trabajando a la temperatura deseada de reacción. Esto se puede
15. conseguir por muchos medios, preferiblemente calentando el hidrocarburo en el hervidor antes de su devolución al reactor. Si fuera necesario se podría vaporizar el hidrocarburo e introducirse en forma de vapor en la zona de la reacción.
20. Se consigue una economía térmica mediante intercambio de calor entre el hidrocarburo devuelto a la zona de reacción y los vapores que salen de la zona de reacción; si se emplea un intercambio de calor por contacto directo, se consigue también una
25. separación adicional de agua del hidrocarburo devuelto.
- 30.



6 MAR. 1969

to. El calor necesario para sustentar la reacción se suministra preferentemente calentando el hidrocarburo de reciclo antes de su introducción en la zona de reacción. Alternativamente, se puede suministrar calor a través de las paredes del reactor por medio de serpentines calentadores en la zona de reacción o dispositivos similares.

Al final de la oxidación se somete el efluente del reactor al periodo de termodifusión, bien en el mismo recipiente o en recipiente por separado, y en presencia o no de vapor de arrastre, según se ha explicado anteriormente. Después de completarse la termodifusión el efluente contiene una cantidad sustancial del borato del alcohol. Prácticamente no queda hidroperóxido. Con el fin de recuperar el alcohol como tal es conveniente someter a hidrólisis a la mezcla de reacción de oxidación (después de separar el hidrocarburo que no haya reaccionado). El alcohol liberado puede recuperarse fácilmente mediante destilación, por ejemplo, añadiendo agua a la mezcla de reacción de oxidación después de la separación y calentamiento del hidrocarburo, v.g., a 50 - 150°C. Se pueden emplear otras técnicas conocidas como son por ejemplo la alcoholólisis y transesterificación.

En la patente principal nº 347.126, se describen 4 ejemplos de realización práctica del procedimiento de la invención.

A continuación, el presente certificado de adición se ilustra mediante los siguientes ejemplos.



C. MAR. 1969

EJEMPLO 1

Se repiten los experimentos 1B, 2B, 3B, del ejemplo 4, descrito en la patente principal nº 347.126, empleando un vapor de arrastre inerte, durante la descomposición del peróxido. En cada caso, el agente de arrastre es ciclohexano vaporizado. En la tabla siguiente figuran los datos relacionados con dichos ensayos.

10.

TABLA I

<u>Experimento</u>	<u>Selectividad, % para ciclohexanol y ciclohexanona</u>	<u>Relación moles vapor de arrastre/ moles material oxidado.</u>
1B	86,4	10
2B	91,2	25
3B	91,4	50

EJEMPLO 2

Se repitieron los experimentos del ejemplo 1, empleando nitrógeno como agente de arrastre. Se obtuvieron resultados prácticamente idénticos.

N O T A

25. 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 una patente de invención presentado en Norteamérica, con fecha 6 de marzo de 1968, y bajo el número Ser. No. 710.781;

30.



- 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 ler. Certificado de Adición
5. sobre: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 347.126, concedida el 14 de octubre de 1968, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE BORATOS DE ALCOHOL"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 347.126, concedida el 14 de octubre de 1968, por: Procedimiento para la preparación de boratos de alcohol, caracterizadas porque el producto de reacción se retira, durante la termo
15. difusión, con un vapor de arrastre inerte.
- 2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la cantidad de vapor de arras
20. tre no es superior a 65 moles aproximadamente de dicho vapor de arrastre por mol de material oxidado presente en dicho producto de reacción.
- 3ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el vapor de arrastre se compone de vapores del hidrocarburo a oxidar.
25. 4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 347.126, concedida el 14 de octubre de 1968, por: Procedimiento para la preparación de boratos de alcohol; tal y como queda sustan
30. cialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO

Abogado: F. Hernández Rula

6 MAR 1968