

33  
PATENTE DE INVENCION



Your Case Nº 862 Spain

337833

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la amoxidación de hidrocarburos  
polialquilaromáticos"

-----

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

-----

Este invento se refiere a la producción de  
nitrilos partiendo de hidrocarburos aromáticos polial-  
quil-substituidos, y se relaciona especialmente con  
la amoxidación perfeccionada de un hidrocarburo aro-  
mático dialquílico, tal como paraxileno o el producto

5.



dinitrilo.

337833

- Los dinitrilos aromáticos, tales como el tereftalonitrilo y el isoftalonitrilo, son productos químicos de importancia muy elegada, principalmente porque estos materiales pueden convertirse convenientemente en diácidos aromáticos tales como el ácido tereftálico. Estos ácidos, desde luego, se usan en grandes cantidades en el campo de las fibras sintéticas.
- 5.
10. La conversión de productos aromáticos polialquílicos en los nitrilos aromáticos, por la reacción simultánea con amoníaco y oxígeno, la reacción de amoxidación, es en la actualidad una reacción bastante bien conocida, Con anterioridad, la reacción se ha aplicado en la fase de vapor, por paso de los reactivos a través de una capa fija de catalizador, en condiciones que aseguraran la conversión prácticamente completa del hidrocarburo, por pasada. Este procedimiento, aunque ventajoso en comparación con medios anteriores proporciona una selectividad para el nitrilo del orden de 75% aproximadamente. Debido a las zonas de gran recalentamiento y a la inestabilidad general de la reacción, no ha sido posible lograr selectividades más elevadas en una escala comercial práctica. En vista de los inconvenientes que la reacción de amoxidación conservaba, es evidente que existen grandes posibilidades de mejora.
- 15.
- 20.
- 25.
30. Constituye un objeto de este invento, el proporcionar un método perfeccionado para la amo-



- 3 -

337833

10 MAR 1967

oxidación de los polialquílicos aromáticos al estado de productos polinitrilo.

5. Es un objeto especial de este invento, el proporcionar un procedimiento para la amoxidación de los xilenos a los productos dinitrilo correspondientes.

Un objeto especial de este invento es proporcionar un método perfeccionado para la amoxidación del paraxileno al estado de tereftalonitrilo.

10. Otros objetos de este invento resultarán evidentes de la descripción siguiente .

15. De acuerdo con este invento, se ha comprobado que la selectividad de amoxidación puede mejorarse muy acusadamente por el empleo de técnicas de contacto con sólidos fluidificados, por la regulación de la reacción a fin de proporcionar una conversión solamente parcial por pasada, y mediante la provisión de la separación y reciclado de productos de amoxidación mononitrilos intermedios. En la práctica de este invento un hidrocarburo aromático polialquílico se amoxida durante el contacto con un catalizador sólido fluidificado, en condiciones de amoxidación, tales que por pasada, se hace reaccionar alrededor de 20 a 80% y con preferencia de 30 a 60% del producto aromático polialquílico. La mezcla de reacción se separa en sus distintos componentes, el polinitrilo aromático comprende el producto del procedimiento con el polialquilo aromático sin reaccionar y los mononitrilos aromáticos intermedios se reciclan nuevamente a la reacción de amoxidación. La
- 20.
- 25.
- 30.

reacción se realiza empleando procedimientos continuos de tratamiento, y se obtienen fácilmente selectividades totales de la reacción del producto aromático polialquílico a polinitrilo aromático, del 90% o más elevadas.

5.

Este invento es especialmente aplicable a la amoxidación de hidrocarburos aromáticos dialquílicos al estado de dinitrilos, aunque está incluida la conversión de productos aromáticos trialquílicos en dinitrilos o trinitrilos. Con preferencia, los com-

10.

puestos aromáticos tienen un anillo aromático y 2 o 3 sustituyentes alquílicos, cada uno de los cuales no tiene más de unos 3 átomos de carbono. Más preferentemente, este invento es aplicable a la amoxidación de xilenos y principalmente, a la amoxidación de para-xileno, con la producción de tereftalonitrilo.

15.

Son ejemplos de la aplicación práctica de este invento la amoxidación de metaxileno a isoftalonitrilo, la amoxidación de mesitileno al trinitrilo correspondiente, la amoxidación de paradietilbenceno a tereftalonitrilo y similares.

20.

En la práctica de este invento, la reacción de amoxidación mediante sólido fluidizado, se realiza de modo continuo. El hidrocarburo junto con cantidades apropiadas de amoníaco o de compuesto que lo proporcione, y un gas que contenga oxígeno, se introduce en la reacción de modo continuo, en cantidad necesaria para formar por pasada la proporción de gas reaccionado. Se introducen también en el reactor

25.

30.

el hidrocarburo reciclado así como el mononitrilo for-

10  
-5- 337833



- mado en una pasada anterior, a través de la zona de reacción. Estos gases se hacen circular a través de un catalizador adecuado de amoxidación, de tal modo que el catalizador se mantenga en movimiento fluidificado, análogamente a un líquido en ebullición. Muy convenientemente, la composición total volumétrica de los gases que penetran en la zona de reacción es de
5. 1 a 3% de polialquilo aromático, o a 18% de amoniaco o compuesto que lo proporcione, expresado en equivalente de amoniaco, 7 a 9% de oxígeno molecular, 1 a
10. 2% de mononitrilo aromático y el resto gases inertes incluyendo vapor y nitrógeno. Dado que el origen preferido del oxígeno molecular es el aire, la mezcla de reacción contendrá normalmente nitrógeno. No es necesario, pero en general se prefiere, añadir vapor de
15. tal modo que forme hasta el 15%, y con preferencia alrededor de 0,5 a 2,5%, de la alimentación total para la reacción. Por debajo de 0,5% de vapor, la conversión desciende algo, mientras que por encima de
20. 2,5% de vapor no se aprecia más que una ventaja muy pequeña o nula.

- Las temperaturas adecuadas para la amoxidación, son generalmente del orden de 300 a 800°C y, con preferencia, 425 a 500°C. Las condiciones de presión prácticamente atmosférica, son satisfactorias
25. aunque si se desea, pueden emplearse presiones más elevadas. La mezcla gaseosa se introduce continuamente en la zona de reacción con el sólido fluidificado, a una velocidad suficiente para mantener el catalizador en movimiento fluido. Para aclaración, la ve-
- 30.

337833

-6-



5. locidad de la corriente de gas es generalmente de 1,3 molécula-gramo/cm<sup>2</sup> hora a 1,6 molécula-gramo/cm<sup>2</sup> hora y con preferencia 1,4 a 1,5 molécula-gramo/cm<sup>2</sup> hora, con partículas de catalizador del tamaño comprendido entre los tamices 60/120.

10. Los catalizadores que se emplean en este invento, son del tipo conocido corrientemente como catalizadores de amoxidación. Un catalizador especialmente preferido, es uno de vanadio y antimonio sostenidos en un soporte adecuado. Sin embargo pueden emplearse otros catalizadores que comprendan un compuesto de óxido de vanadio con preferencia en combinación con un óxido de estaño, cromo, bismuto, platino o molibdeno. Los catalizadores están sostenidos

15. adecuadamente sobre alúmina, carburo de silicio, piedra pómez, zircona y similares. Preferiblemente, el catalizador tiene un tamaño de partículas comprendido entre los tamices 16 y 325, con preferencia entre los tamices 40 y 140.

20. La reacción de amoxidación se regula cuidadosamente para proporcionar solamente una conversión parcial del producto aromático polialquílico cargado en la zona de reacción. Esto puede conseguirse convenientemente por personas peritas en la materia, ajustando el tiempo de permanencia, la temperatura y la

25. relación de los reactivos, con objeto de conseguir la conversión deseada por pasada. La conversión de producto aromático polialquílico por pasada, de alrededor de 20 a 80% y con preferencia de 30 a 60%, se

30. mantienen durante la práctica de este invento. La mez-

337833



0 MAR. 1967

-7-

- cla de reacción se separa por técnicas convencionales. Una ventaja extremadamente importante de este invento es el hecho de que el producto aromático de polinitrilo, se recupera con una pureza extremadamente elevada debido a la alta selectividad total de esta reacción. Esto es especialmente importante, dado que el uso principal del nitrilo producto es la producción de diácidos para usarlo en la fabricación de fibras en la que es esencial un diácido de extremada pureza. El hidrocarburo sin reaccionar así como el mononitrilo producido como intermedio, se recicla continuamente a la amoxidación, en la que el material reciclado se mezcla con amoníaco, oxígeno, hidrocarburo dialquílico, y vapor u otro gas inerte, nuevos y suficientes para mantener prácticamente constante la alimentación del reactor.
- 5.
- 10.
- 15.

El ejemplo siguiente servirá para aclarar la práctica de este invento.

EJEMPLO 1 -

20. De acuerdo con este invento se amoxida paraxileno al estado de tereftalonitrilo. El catalizador empleado es polvo de alúmina de superficie reducida, de entre los tamices 60 y 140, impregnado con 1,3% en peso de  $V_2O_5$  y 8,1% en peso de  $Sb_2O_3$ .
25. El reactor tiene un diámetro interior de 50,8 mm y una longitud de 101,6 cm incluyendo la sección de separación. La alimentación al reactor se vaporiza antes de introducirla en el mismo, a través de un distribuidor con 97 orificios de 0,76 mm de diámetro.
- 30.

337833



5. La velocidad de alimentación es de 29,5 moles/hora; la temperatura de reacción es de unos 454°C, la presión de reacción es de alrededor de 0,35 kg/cm<sup>2</sup> la velocidad de paso de la alimentación es de alrededor de 1100 hr<sup>-1</sup>, y la dilatación del lecho de catalizador es de 24% aproximadamente.

10. Incluyendo el reciclado del mononitrilo (p-tolunitrilo), p-xileno sin reaccionar y nitrógeno, la composición del vapor total suministrado al reactor sobre la base de porcentaje molar es de alrededor de 2,5% de p-xileno más mononitrilo, 1,3% H<sub>2</sub>O, 14% de NH<sub>3</sub> y 82,2% de oxígeno más nitrógeno (siendo oxígeno el 8,3% en volumen). El amoníaco, el xileno y el aire se añaden a los materiales de reciclado en la proporción deseada para formar la alimentación total anterior.

15. Durante la reacción alrededor del 50% del xileno reacciona por cada pasada. La mezcla de reacción se retira del reactor y se enfría a unos 65°C.

20. El producto condensado comprende sobre una base molar, alrededor de 29% de tereftalonitrilo, alrededor de 38% de p-tolunitrilo, alrededor de 3,2% de otros materiales y aproximadamente, 29,8% de p-xileno sin reaccionar.

25. El condensado se destila en una primera destilación, y el p-xileno y el p-tolunitrilo se dirigen a la parte superior y se reciclan con una parte del nitrógeno a la amoxidación.

30. El tereftalonitrilo bruto se destila a la presión atmosférica y a una temperatura superior de

10 MAR.



-9- 337833

285°C, y se recupera en la parte superior un tereftalónitrilo producto.

5. El rendimiento total de tereftalónitrilo es del 90% sobre la base del para-xileno neto introducido en el sistema.

10. El tereftalónitrilo producto se convierte fácilmente en ácido tereftálico de pureza elevada por ejemplo por reflujo en hidróxido sódico acuoso con eliminación de amoníaco y ulterior acidificación, por ejemplo con ácido sulfúrico diluido.

EJEMPLO 2 -

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 excepto que el meta-xileno se convierte en isoftalónitrilo y se obtienen resultados análogos.

15. EJEMPLO 3 -

Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el p-dietil benceno se convierte en tereftalónitrilo y se obtienen resultados análogos.

N O T A

20. Describa 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 Ser. N° 533.237 de 10 de marzo de 1966, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo

25. lo que constituye la esencia del referido invento y

30.

337833 -10-



por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA AMOXIDACION DE HIDROCARBUROS POLIALQUILAROMATICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª - Procedimiento para la amoxidación de hidrocarburo polialquilaromáticos, caracterizado porque comprende el conducir continuamente la reacción en contacto con un catalizador sólido fluidificado; el mantener la conversión, por pasada, de hidrocarburo, entre 20 y 80%, y el reciclar continuamente el hidrocarburo sin reaccionar además del mononitrilo formado durante una pasada anterior a la reacción de amoxidación.
10. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidrocarburo polialquilaromático es para-xileno, ó meta-xileno.
15. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la conversión por pasada se mantiene entre 30 y 60%.
20. 4ª - Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la alimentación total a la amoxidación, contiene hasta 15 moles % de vapor.
25. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque la alimentación total contiene de 0,5 a 2,5 mol % de vapor.
- 6ª - Procedimiento para la amoxidación de hidrocarburos polialquilaromáticos, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

337833-11-

10



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

Madrid,

10 MAR. 1967

HALCON INTERNATIONAL, INC.,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Firmado: F. Hernández Ruiz