

17 M



PATENTE DE INVENCION  
=====

SC 2884.

33 8147

## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"Procedimiento para la obtención de ácido oxálico por oxidación nítrica de propileno"

-----

*Solicitante:*

RHONE-POULENC S.A.,  
entidad francesa, residente en  
22, Avenue Montaigne, Paris-8e,  
Francia.

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación del ácido oxálico por oxidación del propileno.

5. Se ha propuesto ya preparar el ácido oxálico por oxidación del propileno. Así, en la pa-

338-147



- tente alemana 742.053 depositada el 4 de abril de 1.939, se ha descrito un procedimiento de oxidación del propileno por el ácido nítrico a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C, en presencia o
5. no de oxígeno, a presión normal o bajo presión más elevada. En este procedimiento en una sola fase, para obtener los mejores rendimientos (80% sobre el propileno transformado, 76 % sobre el propileno aplicado) es necesario recurrir a la presencia de ácido
10. sulfúrico. En ausencia de este último, los rendimientos sobre el propileno aplicado no rebasan un 51,5% en presencia de oxígeno a presión normal o un 64% en presencia de oxígeno bajo presión; no exceden del 44% cuando se opera además en ausencia de oxígeno.
15. Para paliar los inconvenientes del procedimiento considerado, se ha preconizado (patente americana 3.081.345, solicitada el 23 de agosto de 1960) realizar la oxidación del propileno en dos etapas:
20. 1ª - Oxidación del propileno en NO<sub>2</sub> líquido entre -30 y + 21°C, conducente a productos intermedios;
- 2ª - oxidación entre 60-120°C de los productos de la primera etapa por un oxidante que
25. puede ser la mezcla sulfonítrica, HNO<sub>3</sub> o NO<sub>2</sub> (operando bajo presión). No obstante, la obtención de buenos rendimientos permanece ligada al empleo de ácido sulfúrico en la segunda fase, pasando los rendimientos del 93 al 40% cuando se suprime el mismo.
30. En los dos procedimientos antedichos, la

338147

17 MAR. 1961

- necesidad de operar en presencia de ácido sulfúrico implica numerosos problemas tecnológicos (recuperación y concentración de los licores madres de oxidación, corrosión importante del equipo). Por otra parte, el empleo del peróxido de nitrógeno en el procedimiento descrito en la patente americana mencionada implica numerosos inconvenientes, debido a la pequeña temperatura de ebullición, y por el hecho de no ser fácilmente accesible.
- 5.
10. La presente invención se refiere a un procedimiento que permite preparar el ácido oxálico con buenos rendimientos por oxidación nítrica del propileno, sin recurrir al empleo de ácido sulfúrico. Según este procedimiento, se fija en primer lugar cierta
15. cantidad de propileno en el ácido nítrico, operando bajo presión atmosférica o a una presión más elevada, en las condiciones indicadas a continuación; en una segunda etapa que, aunque no rigurosamente indispensable, es, sin embargo, preferible para la realización de los mejores rendimientos, la masa reaccional
20. resultante de la primera fase se trata por una corriente de oxígeno o de gas oxigenado, bajo presión atmosférica, o bajo presión más elevada para asegurar la oxidación de los vapores nitrosos y la eliminación de los diferentes óxidos de nitrógeno; finalmente, después de estos tratamientos, se calienta la mezcla, procediéndose a una eliminación simultánea
25. de los óxidos de nitrógeno a medida de su formación. se obtiene así ácido oxálico con buenos rendimientos,
30. lo que es inesperado para un procedimiento caracteri-

338147



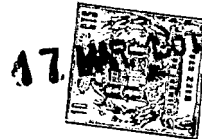
-4-

- zado por la ausencia de ácido sulfúrico y condiciones reaccionales tendentes a descender la concentración en vapores nitrosos ( $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4, \text{N}_2\text{O}_3$ ) y ácido nitroso en el medio reaccional, puesto que en los procedimientos anteriores se subordina la obtención de buenos rendimientos al empleo de ácido sulfúrico y de peróxido de nitrógeno puro o en mezcla con ácido nítrico.
- 5.
- La concentración del ácido nítrico en
10. la primera fase del procedimiento no debe ser demasiado baja. El rendimiento en ácido oxálico disminuye deprisa cuando la concentración del ácido nítrico decrece por debajo del 50%. Por otra parte, no existe interés en utilizar soluciones de ácido nítrico
15. de concentración superior al 75%. Así pues, prácticamente, una concentración en ácido nítrico situada entre 50 y 75%, y de preferencia hacia 60-75%, resulta perfectamente adecuada. La relación molar entre el propileno y el ácido nítrico 100% puede variar dentro
20. de límites bastante amplios, por ejemplo entre 0,01 y 0,5, y de preferencia entre 0,025 y 0,1. Se puede operar bajo la presión atmosférica o bajo una presión más elevada, pero prácticamente no ha lugar a exceder de una presión absoluta de 20 bares en el curso
25. de esta fase, y es generalmente suficiente operar bajo una presión absoluta de 1 a 10 bares. La temperatura del medio puede estar comprendida entre 10 y 40°C y de preferencia entre 25 y 35°C. El volumen de introducción del propileno en el ácido nítrico
30. depende de numerosos factores, tales como las condi-



- ciones de presión, de temperatura y de equipo. Debe determinarse de manera que, en las condiciones de reacción, se disponga de una absorción del propileno lo más total que sea posible y de manera que la relación molar propileno/ácido nítrico 100% conserve los valores indicados más arriba. En el curso de esta fase, se realiza una disolución y una fijación completas del propileno en el ácido nítrico que dá lugar a la formación de productos intermedios.
- 5.
10. Como queda dicho más arriba, esta primera etapa es seguida de preferencia de un tratamiento de la masa reaccional por oxígeno o por una mezcla gaseosa contentiva de oxígeno (aire, por ejemplo), efectuada en las mismas condiciones de temperatura y de presión que la primera etapa. La cantidad de oxígeno o de mezcla gaseosa oxigenada a utilizar se determina de preferencia de modo que asegure a un tiempo una oxidación máxima de los vapores nitrosos y del ácido nitroso producidos en el curso de la primera fase y una eliminación de los óxidos de nitrógeno, por arrastre, lo más acusada posible. Esta fase tiene como fin hacer descender al máximo la concentración en  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  y  $\text{NO}_2\text{H}$  que conducen a reacciones de degradación, y elevar simultáneamente la concentración en ácido nítrico de la masa reaccional.
- 15.
- 20.
25. El tratamiento final en caliente, que se practica ya sea directamente después de fijación del propileno en la solución nítrica, ya, de preferencia después del tratamiento por el oxígeno de que acabamos de tratar, puede realizarse a una tempera-
- 30.

338147



- tura de 45 a 100°C, de preferencia entre 50 y 65°C, bajo presión atmosférica, a presión más elevada o, por el contrario, bajo depresión. Simultáneamente, se puede proceder a una insuflación de gas inerte, o incluso de preferencia, de oxígeno, o de un gas contentivo de oxígeno. De preferencia, se opera en condiciones que permiten una eliminación lo más acusada posible de los vapores nitrosos. Esto puede realizarse en particular operando bajo presión atmosférica por liberación natural, o mejor, con desplazamiento por inserción de un gas, como queda dicho, operando bajo presión con, en tal caso, una introducción de gas de barrido y una desgasificación, o también operando bajo presión sin desgasificación pero en presencia entonces de oxígeno para reoxidar "in situ" los vapores nitrosos.
- 5.
- 10.
- 15.

- El ácido oxálico resultante de este conjunto de operaciones se aísla a continuación según las técnicas habituales. Se hace, por ejemplo, cristalizar el ácido oxálico por enfriamiento y se separan los cristales obtenidos por filtración. Después de eliminación del agua de reacción, pueden reciclarse los ácidos madres en la primera fase de una operación siguiente, al mismo tiempo que el ácido nítrico resultante de la reoxidación de los vapores nitrosos.
- 20.
- 25.

- Los reactivos y las condiciones operativas se ajustan particularmente bien a la aplicación en continuo del procedimiento de la invención.
- 30.
- Una forma de ejecución de procedimiento continuo pue-

338147

-7-



254

- de entonces ser la siguiente: a un primer reactor, se hace llegar en continuo ácido nítrico de concentración adecuada y propileno, de modo que la proporción molar propileno/ $\text{HNO}_3$  quede dentro de los valores dados más arriba. Después de un tiempo de permanencia, que depende de las condiciones de la reacción, la masa reaccional pasa en continuo a un segundo reactor al que se hace pasar una corriente de gas oxigenado. La masa reaccional desgasificada pasa a continuación en continuo a un tercer aparato donde es tratada en caliente, con llegada simultánea o no de oxígeno o de aire, a presión atmosférica, o eventualmente, bajo presión. Los óxidos de nitrógeno no transformados y expulsados de la masa reaccional en las fases 2 y 3, se dirigen hacia una instalación de recuperación de los vapores nitrosos que efectúa su reoxidación en ácido nítrico, que se recicla en la fase 1. El nitrógeno no recuperable ( $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) se elimina en esta etapa. Se recupera el ácido oxálico según indicado más arriba, en la primera fase, después de eliminación por destilación del agua aportada por la reacción. La aportación de ácido nítrico nuevo se limita entonces a la sustitución del que se consume bajo la forma de un nitrógeno irrecuperable. Ahora bien, -y es ésta otra ventaja del procedimiento conforme a la invención-, este consumo es pequeño; queda comprendido entre 0,8 kg. y 1,5 kg. de  $\text{NO}_3\text{H}$  por kilo de ácido oxálico dihidratado producido, cuando se opera en 3 etapas; es un poco más elevado si se aplica directamente el tratamiento en caliente sobre la mezcla
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

obtenida después de la absorción del propileno en el ácido nítrico.

5. Los ejemplos siguientes, en los cuales los volúmenes de gas son volúmenes expresados en las condiciones normales de temperatura y de presión, se dan a título no limitativo y muestran cómo puede ponerse en práctica la invención.

Ejemplo 1 -

10. El equipo utilizado, que se ha representado en la figura 1 del anexo se compone de los elementos siguientes:
- Un primer reactor que comprende: una cámara cilíndrica (1) en vidrio de 450 mm de altura, de 30 mm de diámetro y 300 cm<sup>3</sup> de volumen útil ; una cámara cónica (2) unida a la parte inferior de la cámara cilíndrica y obturada al nivel del empalme sobre ésta por una placa (3) de vidrio fritado n<sup>o</sup> 3 (porosidad 15-40  $\mu$ ); un tubo de alimentación de propileno (4) que desemboca en el vértice de la cámara cónica y un tubo de alimentación en ácido nítrico (5) que desemboca por encima de la placa (3); una doble envoltura (6) que permite la circulación de un líquido mantenido a temperatura constante; un tubo (7) de evacuación de la masa reaccional por desbordamiento y un termómetro (8).
  - 15. - Un segundo reactor (9), idéntico al primero, con: un enlace entre el tubo (7) del primer reactor y el tubo dispuesto precisamente por encima de la placa de vidrio fritado de este último reactor,
  - 20. una llegada de oxígeno (10), un tubo de evacua-
  - 25.
  - 30.

338147

-9-



- ción (11) de la masa reaccional por desbordamiento y un tubo (12) para evacuación de la mezcla oxígeno/óxidos de nitrógeno que sale de la masa reaccional hacia un dispositivo de recuperación de los vapores nitrosos.
- 5.
- Un frasco cónico de 2 litros (13) obturado con un tapón esmerilado, a través del cual pasa un tubo unido al tubo (11), un termómetro (14) y un tubo (15) para la evacuación de los gases procedentes de la reacción.
- 10.

- Antes de comenzar la operación, se hace circular por la doble envoltura (6) agua mantenida a 20°C, y después se alimenta el reactor (1) con ácido nítrico al 70% a un caudal de 284 g/h y con propileno al 100% a un caudal de 4,68 l/h. El nivel de la masa reaccional sube en el reactor hasta el nivel de purga (7). La masa reaccional (gas + líquido) pase entonces al reactor (9) al que simultáneamente se hace llegar una corriente de oxígeno a razón de 7,64 l/h. Cuando la masa reaccional alcanza la purga (11), el aparato se halla en régimen. Dentro de la envoltura del reactor (9) circula igualmente agua a 20°C. La temperatura de la mezcla de los reactivos en el interior de los reactores se mantiene en 25°C.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La mezcla que sale de (9) se recoge durante 5 horas en el frasco cónico (13); durante todo este período, la mezcla recibida en (13) es agitada mediante un agitador magnético y mantenida en 55°C. Se recogen así 1000 cm<sup>3</sup> de mezcla que ocupan en (13) una altura de 7 cm. Se detiene entonces la alimentación de los

338147-10



5. reactores y se prosigue el calentamiento del frasco (13) durante 6 horas, llevando la temperatura a 65°C. Los vapores nitrosos liberados se reoxidan en otro aparato. Terminado este tratamiento, la masa líquida contenida en el frasco se enfría a 20°C y se dosifica el ácido oxálico en una toma de prueba, según las técnicas de dosificación habituales, después de haberlo aislado por precipitación bajo la forma de oxalato de calcio.

10. El balance de la reacción es el siguiente:

- concentración nítrica expresada en % de  $\text{HNO}_3/\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  en final de reacción, para el producto del frasco 13 ..... 55 %
- grado de conversión del propileno ..... 100 %
- 15. - rendimiento en ácido oxálico con respecto al propileno utilizado ..... 71,4%
- consumo nítrico expresado en  $\text{HNO}_3$  100%/kg de ácido oxálico dihidratado ..... 1,13 kg/kg

Ejemplo 2 -

20. Se opera como en el ejemplo 1 pero alimentando con ácido nítrico de una concentración de 65 y 60%. Los resultados son los siguientes:

Concentración nítrica	Consumo nítrico en kg. de $\text{HNO}_3$ 100 % / kg. ácido oxálico dihidratado	Rendimiento en ácido oxálico sobre propileno
65	1,37	66,8%
60	1,40	54,7%



Ejemplo 3 -

5. Se opera como en el ejemplo 1, alimentando el reactor 1 con un ácido nítrico de concentración variable de una prueba a la otra y recogiendo directamente en el frasco (13) el producto que sale del reactor (1); el tratamiento de la mezcla en (13) se efectúa como en el ejemplo (1). Se obtienen así los resultados consignados en el cuadro siguiente:

Concentración nítrica	Consumo nítrico en kg. de HNO <sub>3</sub> 100 % kg ácido oxálico dihidratado	Rendimiento en ácido oxálico sobre propileno
70	1,27	67,2%
65	1,9	62 %
60	2,15	48 %

10. Si bien en este caso el consumo de ácido nítrico es algo más elevado y el rendimiento algo peor, se deben seguir considerando los resultados obtenidos como satisfactorios.

Ejemplo 4 -

15. El equipo utilizado, que se ha ilustrado en la figura 2, comprende:

20. - Un reactor (1) de volúmen útil 1400 cm<sup>3</sup> constituido por una cámara cilíndrica vertical (2) de acero inoxidable de 40 mm de diámetro y 550 mm de altura, que lleva sobre sí una cámara de separación gas/líquido (3), y que vá acoplado por arriba y por

338147

-12-



5. abajo a un dispositivo de regulación térmica constituida por un tubo (4) de 12 mm de diámetro con doble envoltura, pasando el circuito de empalme inferior por una bomba de circulación (5). Este reactor comprende además: un tubo (6) para la introducción del ácido nítrico, un tubo (7) para la llegada del propileno, una tobera (8) que penetra verticalmente en la parte inferior del reactor unida al tubo (7) y a la bomba (5), y un tubo (9) que
10. nace en la cabeza de la cámara (3) para la transferencia de la mezcla al reactor siguiente.
- Una columna de acero inoxidable (10) de 30 mm de diámetro y de 800 mm de altura guarnecida de anillos Raschig, y provista de un tubo lateral inferior (11) comunicado con el tubo (9) del reactor
15. precedente, de un tubo inferior (12) para la introducción de aire, de un dispositivo de regulación térmica constituido como el del reactor precedente por un tubo con doble envoltura (13) con
20. bomba de circulación (14) que puede suministrar un caudal de 50 l/hora, y de un tubo de desgasificación (17) con válvula de descompresión (18) acoplado a una instalación de recuperación de los vapores nitrosos. Un tubo (15) con válvula de des-
25. compresión (16) montado en la parte inferior del tubo de regulación térmica permite efectuar una extracción en continuo de la masa que circula por el conjunto (10 (13)).
- Un reactor de acero inoxidable de 2,5 litros
30. (no representado) provisto de un agitador que



- gira a razón de 280 vueltas/mn, de una llegada de líquido unida al tubo (15), de un dispositivo de extracción de los productos de la reacción y de un tubo de evacuación de los vapores nitrosos hacia el dispositivo de recuperación.
5. Al reactor (1) se hace llegar por el tubo (6) ácido nítrico al 68,5% , a razón de un caudal de 1100 g/hora, y por el tubo (7) propileno a razón de 13,7 l/hora (o sea, 0,615 mol/hora). Al cabo de cierto tiempo, el reactor se halla bastante lleno para poder hacer circular la mezcla por el tubo de regulación térmica (4) y mantener la temperatura de la mezcla a 25°C. Cuando la mezcla alcanza el nivel del tubo de purga (9), pasa al segundo reactor, donde se inyecta aire a razón de 100 l/h por (12). Se mantiene la temperatura en 20°C por el sistema (13). La presión en (1) y (10) se mantiene en 5 bares absolutos por ajuste de la válvula (18). Cuando el aparato se encuentra en régimen, la mezcla reaccional es extraída progresivamente por (15), (16), y recogida en el tercer aparato. Se saca así una muestra de 2246 g y se pasa a continuación a 55°C durante 5 horas. El producto así tratado se enfría a continuación a 20°C.
- 10.
- 15.
- 20.
25. El balance de la reacción se establece de la manera siguiente:
- grado de conversión del propileno ..... 100 %
  - rendimiento en ácido oxálico con respecto al propileno utilizado ..... 70,2%

338147

-14-



Ejemplo 5 -

5. En un equipo que comprende dos reactores idénticos a los reactores (1) y (9) de la figura 1 y, en lugar del frasco (13), un autoclave de acero inoxidable de 2,5 l, que comprende un sistema de agitación que gira a razón de 280 vueltas por minuto, una llegada de líquido, una llegada de gas por un tubo de inmersión y una salida de gas con válvula para regulación de la presión, se efectúan 3 pruebas en las condiciones definidas a continuación:
- 10.

15. El primer reactor es alimentado con ácido nítrico al 75%, a razón de 110 g/h y en propileno en la proporción de 0,86 mol por kilo de ácido nítrico al 75%. El líquido que sale del segundo reactor es recogido en primer lugar en una reserva, y después, cuando se ha constituido una reserva suficiente, se envía este producto, a razón de 800 g/hora, al autoclave previamente cargado con 500 g de ácido nítrico al 50%, cuyo contenido es agitado y mantenido a 60°C por circulación de agua caliente por la doble envoltura del autoclave.
- 20.

Las condiciones de tratamiento del producto en el autoclave en cada una de las pruebas son las siguientes:

25. Prueba A -

30. En el autoclave comunicado con un dispositivo de recuperación de vapores nitrosos que opera bajo la presión atmosférica, estando completamente abierta la válvula de desgasificación, se recoge durante 3 h 30 mn la mezcla procedente de la



reserva, y se prosigue después durante 4 horas el calentamiento de la masa así recogida (60°C). Se enfría a continuación y se trata la masa obtenida como se ha indicado en los ejemplos precedentes.

5. Prueba B -

El producto del segundo reactor se carga mediante bomba en el autoclave cuya válvula se regula para mantener una presión de 7 bares absolutos. Las demás condiciones operativas (duración, temperatura, son las de la prueba A).

10.

Prueba C -

Se opera como en la prueba B, pero haciendo entrar además oxígeno en la carga del autoclave (a razón de 190 l/h), en burbujas.

15.

Los balances correspondientes a estas 3 pruebas son los siguientes:

Prueba	Consumo nítrico en kg. de $\text{NO}_2\text{H}$ 100 % por kg. de ácido oxálico dihidratado	Rendimiento en ácido oxálico sobre propileno utilizado
A	0,93	7,8%
B	2,5	60,5%
C	1,27	78,3%

N O T A

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 modifi-

20.

338 147



-16-

- caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 53 888 de 17 de marzo de 1966 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 LA OBTENCION DE ACIDO OXALICO POR OXIDACION NITRICA DE PROPILENO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª - Procedimiento para la obtención de ácido oxálico por oxidación nítrica de propileno, caracterizado porque se hace llegar propileno a una solución nítrica que posee una concentración, de preferencia, igual por lo menos a un 50%, terminándose a continuación la reacción de oxidación por un procedimiento que comprende un calentamiento del producto sin otra intervención de reactivo que el eventual empleo de oxígeno, al mismo tiempo que se procede a una eliminación de los óxidos de nitrógeno.
- 2ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hace reaccionar propileno finamente dividido con ácido nítrico, operando bajo presión normal o bajo una presión más elevada, a una temperatura de 10 a 40°C, de preferencia de 25 a 35°C, después, se hace pasar por la masa reaccional resultante de la primera fase y mantenida entre 10 y 40°C, de preferencia 2-35°C, oxígeno o un gas oxi-

338141



-17-

5. genado bajo forma dividida, a presión atmosférica o bajo presión, se eleva finalmente la temperatura de la masa reaccional procedente de la segunda fase a una temperatura de 45-100°C, de preferencia 50-65°C y se eliminan los óxidos de nitrógeno a medida de su formación, por cualquier medio apropiado, operando eventualmente bajo entrada de oxígeno en burbujas.

10. 3ª - Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción molar propileno /  $\text{NO}_3\text{H}$  es de 0,01 a 0,5, de preferencia 0,025 a 0,1.

15. 4ª - Procedimiento para la obtención de ácido oxálico por oxidación nítrica de propileno, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

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

Madrid, 17 MAR 1967

RHONE-POULENC S.A.,

GOMEZ GONZALEZ Y MODI  
Méndez Ruly

FIG 1

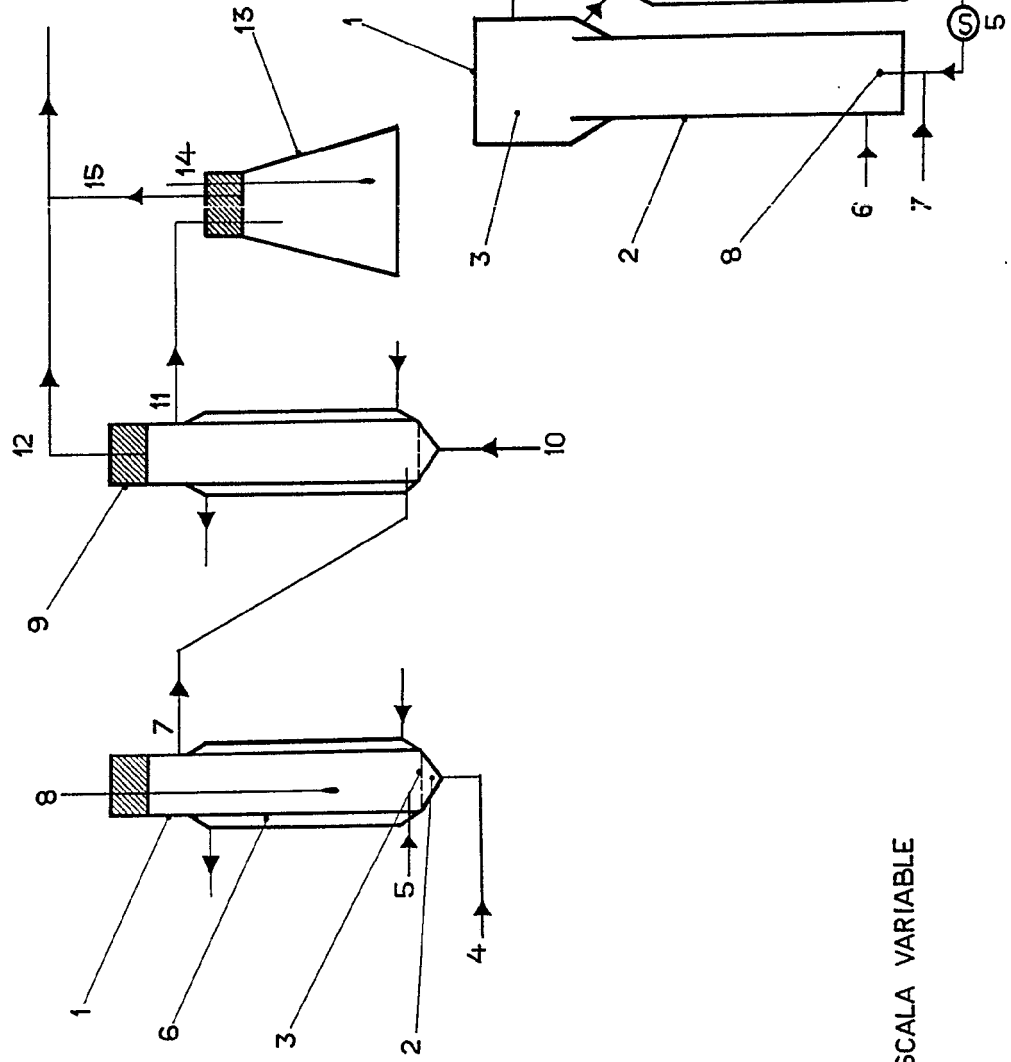
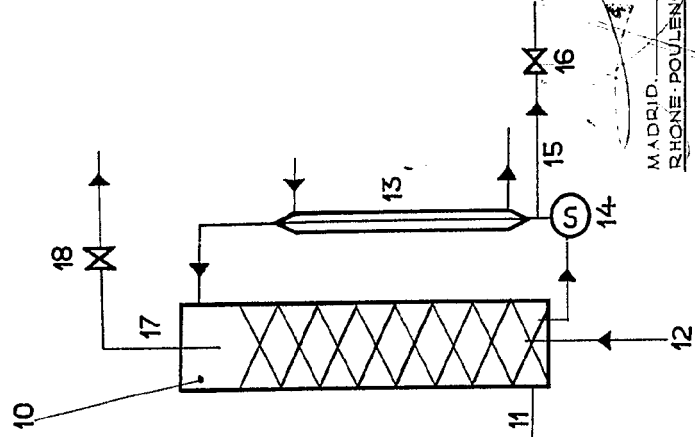


FIG 2



ESCALA VARIABLE

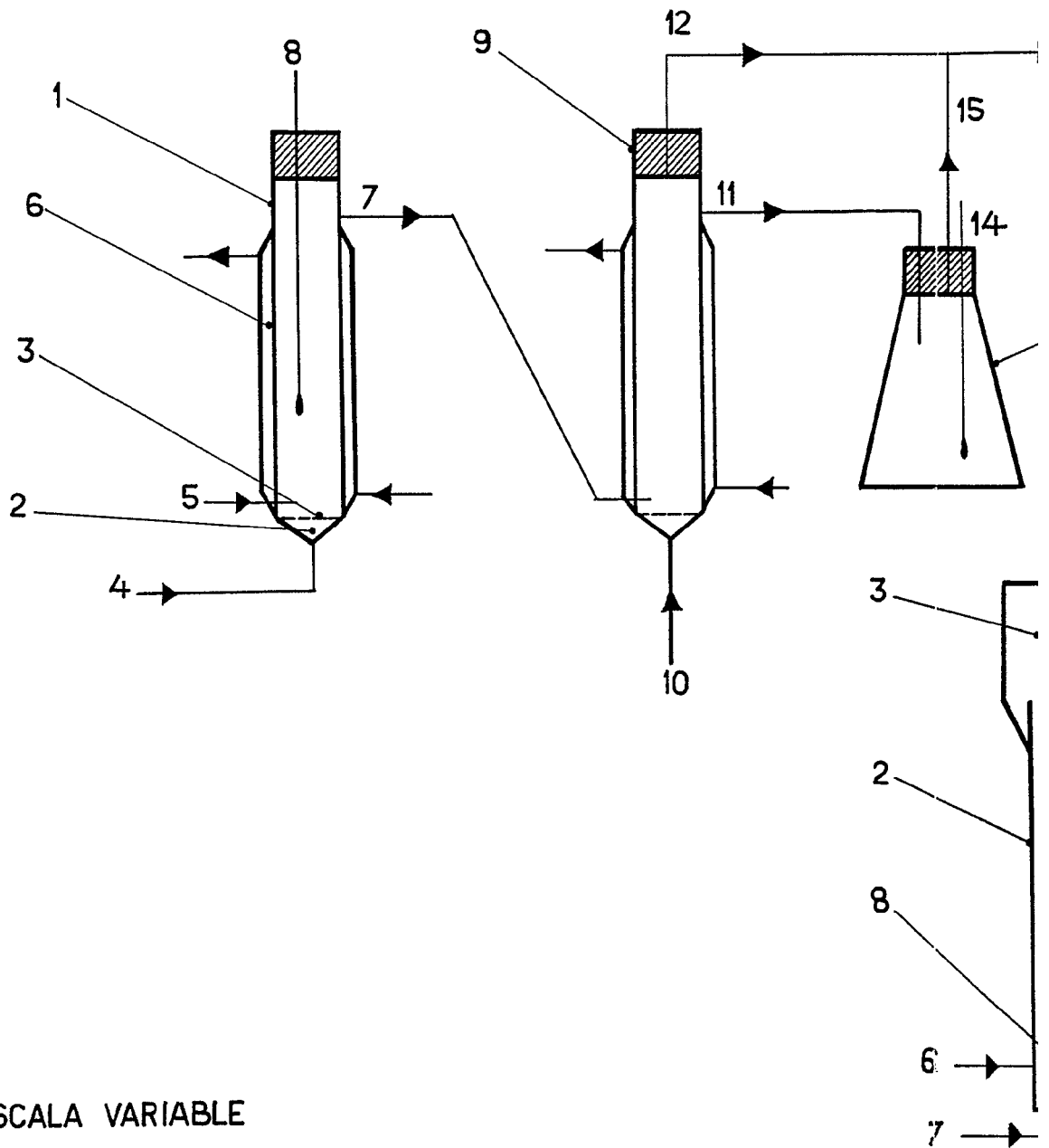


1964 MAR 15  
 33 47

MADRID.  
 RHONE-POULENC S.A.

330/47  
167

FIG 1



ESCALA VARIABLE

33 81 47



1963 JUN 26

33 81 47

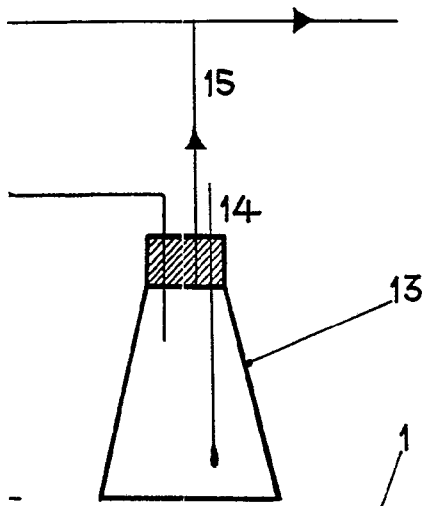
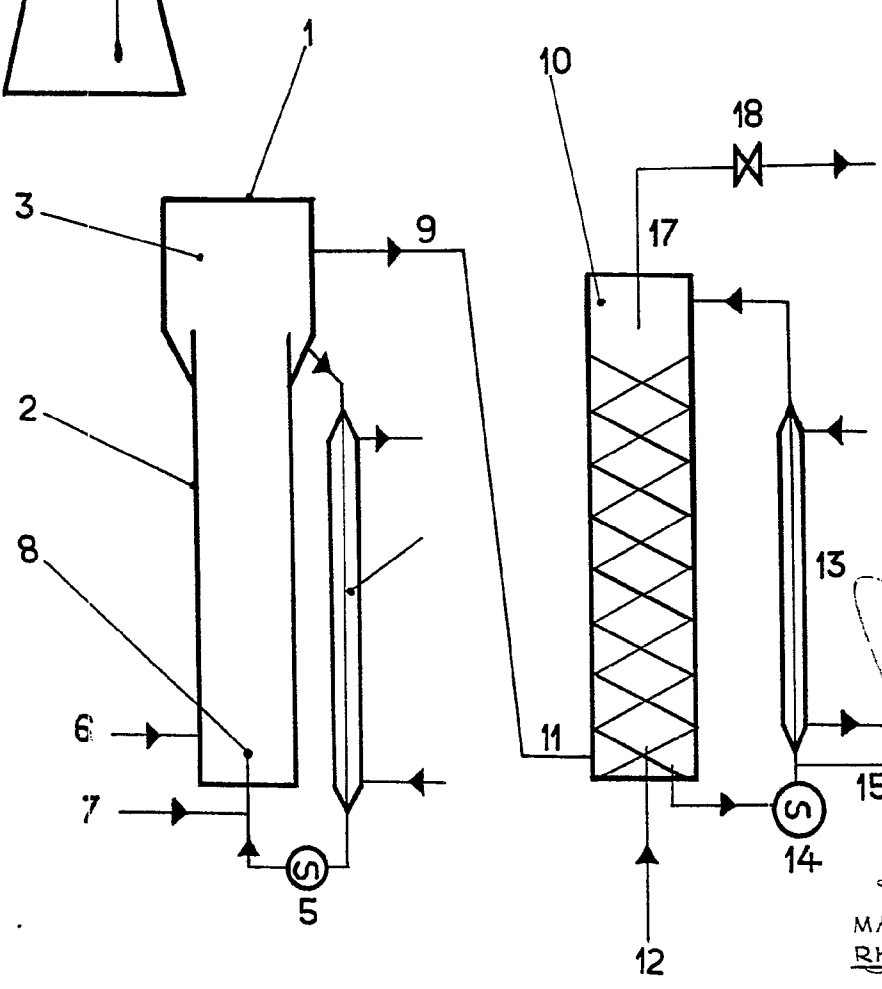


FIG 2



MADRID.  
RHONE-POULENCE, S.A.

17 MAR 1963