



340638

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN POLINITRILLO AROMATICO", a favor de la firma estadounidense THE LUMMUS COMPANY residente en 385 Madison Avenue, New York, EE.UU.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se relaciona con un procedimiento para recuperar polinitrilo aromáticos, y para convertir los polinitrilos a los ácidos policarboxílicos aromáticos, correspondientes. Más específicamente, la

5. invención se refiere a la conversión de ciertos hidrocarburos aromáticos a los polinitrilos aromáticos correspondientes, a la recuperación de los polinitrilos a partir de los productos de reacción en los cuales se encuentran contenidos, y con la conversión de los polinitrilos a los ácidos policarboxílicos aromáticos, correspondientes.

340638



- Se ha encontrado que los benzodinitrilos se hidrolizan a los ácidos benzodicarboxílicos correspondientes, según se ilustra por la producción de ácido tereftálico a partir de tereftalonitrilo. Sin embargo, aunque
5. estas conversiones individuales han sido desarrolladas, la recuperación de los polinitrilos a partir de los productos de reacción en los cuales se encuentran presentes, ha sido insatisfactoria. Esto constituye una limitación substancial de los procedimientos para manufacturar los
10. polinitrilos a partir de hidrocarburos aromáticos, y, también, a un procedimiento integrado para manufacturar ácidos policarboxílicos aromáticos a partir de hidrocarburos aromáticos, con la producción intermedia de los polinitrilos. Esta invención se dirige a un procedimiento para
15. mejorar la recuperación de los polinitrilos, y al procedimiento integrado relacionado.

- Existe una necesidad para proveer un procedimiento para recuperar polinitrilos aromáticos a partir de productos de reacción que los contienen. Es otra necesidad proveer un procedimiento integrado para preparar
20. ácidos policarboxílicos aromáticos de alta calidad, mediante conversión de ciertos hidrocarburos aromáticos a polinitrilos aromáticos, seguidos por conversión de los polinitrilos a ácidos policarboxílicos aromáticos.

25. De conformidad con la presente invención, un procedimiento para la producción de un polinitrilo aromá-

340638



- tico, en donde se hace reaccionar un hidrocarburo aromático con amoníaco a una temperatura elevada, en presencia de un catalizador de óxido, y en donde se forma por lo menos un primer producto de reacción que contiene polinitrilo aromático, mononitrilo aromático, hidrocarburo aromático sin reaccionar, vapor de agua, hidrógeno y amoníaco sin reaccionar, comprende el paso de enfriar rápidamente el primer producto de reacción con agua, a una temperatura substancialmente menor que la temperatura de dicho primer producto de reacción.
- 5.
- 10.

El procedimiento es preferiblemente un procedimiento continuo.

- La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de un ácido policarboxílico aromático, que comprende los pasos de poner en contacto un hidrocarburo aromático que contiene por lo menos dos grupos alquilo, cada uno teniendo de 1 a 3 átomos de carbono, con amoníaco, en fase gaseosa, a una escala de temperatura comprendida entre 371.1 y 537.8°C., en presencia de un catalizador de óxido, mediante lo cual se forma un primer producto de reacción que contiene polinitrilo aromático, enfriar rápidamente dicho primer producto de reacción con agua, a una temperatura substancialmente más fría de dichos primeros productos de reacción, separar polinitrilo aromático crudo de dicha agua, lavar
- 15.
- 20.
- 25.



340638

- dicho polinitrilo recuperado con un primer solvente, en donde el polinitrilo es escasamente soluble, cristalizar dichos polinitrilos a partir de un segundo solvente para dicho polinitrilo, lavar dicho polinitrilo cristalizado
5. con agua, hidrolizar dicho polinitrilo lavado, cristalizado con álcali acuoso, para formar la sal alcalina del ácido policarboxílico correspondiente, acidificar dicha sal alcalina a un valor de pH de 2 a 5, para precipitar el ácido policarboxílico correspondiente, lavar dicho
10. ácido policarboxílico con agua, y recuperar dicho ácido policarboxílico.

- En la producción de un polinitrilo aromático en donde se hace reaccionar un hidrocarburo aromático con amoníaco a una temperatura elevada, en presencia de
15. un catalizador de óxido, se forma un primer producto de reacción que contiene polinitrilo aromático, mononitrilo aromático, hidrocarburo aromático sin reaccionar, vapor de agua, hidrógeno y amoníaco sin reaccionar, por lo menos un primer producto de reacción se enfría rápidamente con un segundo producto de reacción previamente
20. formado, que contiene agua, del mismo procedimiento. El segundo producto de reacción se mantiene a una temperatura substancialmente menor que la temperatura del primer producto de reacción. Preferiblemente, el primer producto de reacción se enfría rápidamente a una temperatura
25. por debajo de 37.7°C., particularmente cuando el poli-



340638

nitrito es tereftalonitrilo.

- La presente invención describe un procedimiento integrado para convertir un hidrocarburo aromático que contiene por lo menos dos grupos alquilo, cada uno teniendo de 1 a 3 átomos de carbono, al ácido policarboxílico aromático correspondiente. El hidrocarburo se pone en contacto con amoníaco, en fase gaseosa, a una temperatura de aproximadamente 371.1 a 537.8°C., en presencia de un catalizador de óxido, mediante lo cual se forma por lo menos un primer producto de reacción. Este primer producto de reacción se enfría rápidamente con un segundo producto de reacción previamente formado, que contiene agua. El polinitrilo se recupera del producto de reacción enfriado rápidamente, resultante, en una forma substancialmente sin contaminar por otros componentes del primer producto de reacción. El polinitrilo recuperado se hidroliza con álcali acuoso, para formar una sal alcalina del ácido policarboxílico correspondiente. La sal alcalina se acidifica a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, para precipitar al ácido policarboxílico correspondiente, y el ácido mencionado se recupera del producto de reacción acidificado, resultante.

En los dibujos que se acompañan se proveen ilustraciones de la invención, en los cuales:

- La Figura 1 es un diagrama de flujo simplifica-

340638



do, que muestra la conversión de p-xileno a tereftalonitrilo, y la conversión del último ácido tereftálico.

5. La figura 2 es un diagrama de flujo simplificado de esa porción del sistema modificado, para la purificación de tereftalonitrilo empleando un solo solvente.

La Figura 3 muestra una porción del sistema de la Figura 1, con un primer calentador encendido incluido para precalentar los materiales de carga.

10. En la ilustración mostrada en las Figuras 1 y 2, excepto según se especifique otra cosa, todas las cantidades de materiales se expresan en moles por 100 moles de tereftalonitrilo (TFN) en el primer producto de reacción, y se muestran entre paréntesis, y las presiones se expresan en kilogramos por centímetro cuadrado absolutos (Kg./cm²).
15. absolutos).

PRODUCCION DE POLINITRILLO

20. Se carga p-xileno (106) a 32.2°C. y a 2.10 kg/cm². absolutos a la línea 10. El p-xileno de recirculación (98.6) y el tolunitrilo (23.8), la fuente de la cual recirculación se indica más adelante, en la línea 11, pueden combinarse con p-xileno en la línea 10. Se hace pasar material en la línea 10 a través del intercambiador de calor 12, en donde se calienta a aproximadamen-

340638



te 460°C., después se hace pasar a través de la línea 13 a la línea 14. También hecho pasar a la línea 14 se encuentra amoníaco (29.2). que se carga al sistema a 32.2°C. y a 2.10 kg./cm². absolutos a través de la línea 15, después

5. se hace pasar a través del intercambiador de calor 16, en donde se calienta a aproximadamente 460°C., y línea 17 a línea 14. El amoníaco de recirculación (781) y el vapor (2,080) a aproximadamente 460°C. y a 2.10 kg./cm². absolutos en la línea 75, pueden combinarse con el amoníaco en

10. la línea 17; la fuente de amoníaco de recirculación se indica más adelante.

Cargado también a la línea 14 se encuentra un óxido adecuado de tamaño de partícula fina a aproximadamente 460°C. en la línea 19. El catalizador se fluidiza

15. por medio de los materiales en la línea 14. Todos los materiales en la línea 14 se hacen pasar al reactor 20, en donde se encuentran en contacto durante un tiempo de contacto de aproximadamente 0.01 segundo a aproximadamente 30 segundos. El catalizador se separa después del reactor 20,

20. haciéndolo pasar a través de la línea 21 a 22 en donde se combina con aire (3,106). El intercambiador de calor 23 se sitúa en la línea 22, a fin de suplir las pérdidas de calor y proveer la temperatura necesaria del aire para regeneración, cuando el aire se combina con el catalizador caliente a aproximadamente 460°C. El catalizador fluidizado por medio del aire en la línea 22 se hace pasar al

25.

340638



regenerador 24, en donde se regenera el catalizador. Los gases formados en 24 se expulsan del mismo a través de la línea 25.

RECUPERACION DE POLINITRILLO

5. Regresando al reactor 20, el producto de reacción formado en el mismo se remueve a través de la línea 26. Este producto comprende tereftalonitrilo (100), tolnitrilo (25), amoníaco (600), p-xileno (100), hidrógeno (200) y vapor (2480). El producto de reacción se encuentra a una temperatura de aproximadamente 460°C. y 1.8 kg./cm². absolutos en la línea 26. Se enfría después al pasar a través del intercambiador de calor 27 a una temperatura un poco por arriba de su punto de rocío, a saber, a una temperatura de aproximadamente 260°C. El producto de reacción se hace pasar a partir del intercambiador 27 a través de la línea 28, y hacia el recipiente 29 de enfriamiento rápido. En el recipiente 29, el producto de reacción se pone en contacto con una aspersión de licor de enfriamiento rápido de recirculación (descrito más adelante) en la línea 30, a una temperatura de aproximadamente 37.7°C. Preferiblemente, el licor de enfriamiento se rocía directamente sobre el producto de reacción gaseoso, caliente. El licor de enfriamiento rápido de recirculación comprende tereftalonitrilo (1062), tolnitrilo (217),

340638



amoníaco (912) y agua (25,400). En esta forma, la temperatura del producto de reacción se reduce en el recipiente 29 de aproximadamente 260°C. a aproximadamente 82.2°C. El producto enfriado rápidamente se separa del recipiente 5. 29 a través de la línea 31. Se utiliza una porción del producto enfriado para el licor de enfriamiento rápido de recirculación, y se hace pasar a través de la línea 32 a la bomba 33, línea 34, enfriador 35, y de ahí a la línea 30. El resto del producto enfriado rápidamente que comprende tereftalonitrilo (86.1), tolunitrilo (17.6), amoníaco (74) y agua (2.060), se hace pasar de la línea 31 a la línea 36. 10.

Debe entenderse que el agua sola puede emplearse en la línea 30 como licor de enfriamiento rápido, en cuyo caso puede omitirse la tubería de recirculación 32 - 15. 35.

Al resto del producto enfriado rápidamente puede añadirsele material en la línea 51, que comprende tereftalonitrilo (13.4), amoníaco (136) y agua (408). Todo el material en la línea 36 se hace pasar al filtro 52, en donde se separa tereftalonitrilo, y a partir del cual se separa a través de la línea 53. El filtrado del filtro 52 se hace pasar a través de la línea 54 hacia el asentador 55, a partir del cual se separa el tolunitrilo (16.6) a 20. 25. través de la línea 56.

El producto de reacción no enfriado rápidamente



340638

- en el recipiente 29 de enfriamiento rápido, puede hacerse pasar a través de la línea 37 a un segundo recipiente 38 de enfriamiento rápido. El producto en la línea 37 comprende tereftalonitrilo (13.9), tolunitrilo (7.4),
5. p-xileno (100), amoníaco (526), hidrógeno (200), y vapor de agua (420) a 82.2°C. y a 1.8 kg/cm². absolutos. En el recipiente 38, este producto se rocía con licor de enfriamiento rápido de recirculación a 15.6°C. a partir de la línea 39. El producto resultante que sale del recipiente 38 se encuentra a 29.4°C. y a 1.68 kg./cm². absolutos y se separa a través de la línea 40. De esta
10. manera, se emplea enfriamiento a una temperatura por debajo de aproximadamente 37.7°C. para reducir la cantidad de tereftalonitrilo en el vapor superior del recipiente 38. Una porción del producto resultante se hace pasar a
15. través de la línea 41, bomba 42, línea 43 y enfriador 44 a la línea 39; esta porción comprende tereftalonitrilo (578), tolunitrilo (315), p-xileno (4,085), amoníaco (5,867) y agua (17,600). Así nuevamente, debe entenderse
20. que puede emplearse agua sola como el licor de enfriamiento rápido en la línea 39; la tubería de recirculación 41 - 44 se omite en tal caso.

- El resto del producto enfriado rápidamente en la línea 40, se mezcla con la capa superior del asentador 55, y la mezcla, que comprende tereftalonitrilo
25. (13.4), tolunitrilo, (23.8), p-xileno (94.7), amoníaco



340638

(136) y agua (408), se hace pasar a través de las líneas 45 al decantador 46. En el decantador 46, se forma una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica se separa a través de la línea 47 y se bombea a través de la bomba 48 y la línea 11 para regresar al reactor 20. La capa acuosa en el decantador 46 se separa a través de la línea 49, bomba 50 y línea 51, para combinarse con el producto rápidamente en la línea 36. El material acuoso en la línea 51 comprende tereftalonitrilo (13.4), amoníaco (136) y agua (408).

Se hace pasar material en la línea 36 a filtro 52, a partir del cual se elimina a través de la línea 53 tereftalonitrilo. El filtrado se hace pasar a través de la línea 54 al asentador 55, en donde se forma una capa orgánica y una capa acuosa. La capa orgánica, que comprende tolunitrilo (16.6), se hace pasar a través de la línea 56 a la línea 45. La capa acuosa en el asentador 55 se bombea a través de la línea 57 y bomba 58 a la línea 59. El material acuoso en la línea 59 comprende amoníaco (207) y agua (2,378); ésta puede pasarse a través de la línea 60 para combinarse en la línea 34 con el licor de enfriamiento rápido de recirculación en la línea 33, en la alternativa explicada más adelante. Preferiblemente, el material acuoso en la línea 59 se hace pasar a través de la línea 61, para emplearse según se explica más adelante.

Como una alternativa en la cual se emplea la lí-



340638

nea 60, el licor enfriado rápidamente completo en la línea 31, puede hacerse pasar a través de la línea 36 y filtrarse en el filtro 52. El filtrado de 52 se hace pasar después vía 54 - 60 a la línea 34.

5. El empleo del decantador 46 además del asentador 55, reduce la contaminación de la torta del filtro (tereftalonitrilo crudo) en el filtro 52, ya que la mayoría de los componentes orgánicos se condensa en el segundo enfriamiento rápido en el recipiente 38.
10. El material no enfriado rápidamente en el recipiente 38, comprende tereftalonitrilo (0.5), tolunitrilo (0.2), p-xileno (5.3), amoníaco (390), hidrógeno (200) y agua (12). Este material se hace pasar a 29.4°C. y a 1.68 kg./cm². absolutos a través de la línea 62, a una zona inferior del absorbedor 63. El material se eleva en el absorbedor 63 a través de una zona que contiene un serpentín 64 de enfriamiento. A medida que el material se eleva en el absorbedor 63, el material se encuentra en contacto con un flujo descendente de agua, que se encuentra esencialmente libre de amoníaco a 37.7°C. a partir de la línea 65. No se absorbe hidrógeno en el material introducido en el absorbedor 63, y se expulsa a través de la línea 65 de vapores salientes de la parte alta a 37.7°C. y a 1.55 kg./cm². absolutos, una presión menor que aquella empleada en el reactor 20. Los vapores salientes de la parte alta llevados con hidrógeno son cantidades menores de tereftalonitri-

340638



10 (0.5), toluenitrilo (0.2), p-xileno (1.4), amoníaco (3.3) y agua (9.3).

- A fin de disminuir a un mínimo la pérdida de material orgánico en la línea 66, puede incluirse un absorbedor (no mostrado) a fin de depurar los vapores salientes de la parte alta en la línea 66 con p-xileno de alimentación. El material orgánico se absorbe por medio de p-xileno, y el último se carga después al reactor 20 por ejemplo a través de la línea 10.
- 5.
10. El material orgánico recuperado en el absorbedor 63 se separa del mismo, y se hace pasar a través de la línea 67, y se combina con el producto de enfriamiento rápido en la línea 45. El resto del licor amoniacal a 60°C. y a 1.68 kg./cm². absolutos, y que comprende amoníaco (389) y agua (1,555), se hace pasar a través de la línea 68, y se combina con material acuoso en la línea 61. El material combinado se bombea a través de la línea 69 por medio de la bomba 70, línea 71, intercambiador de calor 72, en donde se calienta a 115.6°C., y línea 73 al
15. separador 74. Se separa amoníaco en el separador 74, y se hacen pasar vapores calientes de la parte alta a 121°C. y a 4.5 kg./cm². absolutos a través de la línea 75 a la línea 14 para recirculación al reactor 20. Los fondos del destilador, esencialmente libres de amoníaco, a 141°C.
20. y a 4.7 kg./cm². absolutos, se separan a través de la línea 76 e intercambiador de calor 72, en donde se en-
- 25.



- frían a 82°C., de ahí a través de la línea 77, enfriador 78, en donde se enfrían a 37.7°C., y después a la línea 65. Puede separarse una porción de los fondos del separador que comprenden amoníaco (2.7) y agua (1,770) a partir del
5. sistema a través de la línea 79, para mantener un equilibrio de agua. Además, se recircula una porción de los fondos del separador a través de la línea 80, calentador 81, y línea 82, para regresar como vapor a una zona inferior del separador 74. Según se muestra, parte de los
 10. fondos en la línea 82 pueden hacerse pasar a la línea 83 para combinación con los vapores salientes de la parte alta del separador en la línea 75, que se hacen pasar después a la línea 14. En esta última forma, el contenido de agua de la línea 14 puede regularse. Según se muestra,
 15. el intercambiador de calor 84 se sitúa en la línea 75 a fin de que el material en la línea 75 pueda calentarse apropiadamente, por ejemplo a aproximadamente 460°C., cuando se carga a la línea 14. La presión en los gases salientes de la parte alta del separador en la línea 75,
 20. se reduce y se regula por medio de una válvula de control adecuada (no mostrada) colocada en la línea 75.

25. El tereftalonitrilo crudo en la línea 53 comprende tereftalonitrilo (99.5), toluenitrilo (1.0), amoníaco (3.05 y agua (90). Se vuelve a hacer pulpa con un solvente adecuado a partir de la línea 85 en el lavador 86 equipado con dispositivos de agitación (no mostrado).

340638



- Un solvente adecuado, como hexano, es uno en donde el tereftalonitrilo es escasamente soluble a temperaturas empleadas en la presente. Es también menos volátil que la acetona y, cuando se mezcla con acetona no forma un azeótropo como benceno, o forma un azeótropo que es fácilmente de compuesto, como hexano. La mezcla de tereftalonitrilo solvente formada en el lavador 86, se hace pasar a través de la línea 87 a la centrífuga 88. En la centrífuga 88, la torta resultante se lava con solvente adicional a partir de
5. la línea 89. El líquido arrojado en la centrífuga 88, se hace pasar a través de la línea 90 al decantador 91. Se forma una capa acuosa en el decantador 91; esta comprende agua (78.7) y amoníaco (3.0). La capa acuosa se separa a través de la línea 92. Se bombea una capa orgánica formada en el decantador 91 a través de la línea 93, por medio de la bomba 94 a la columna 95 de destilación del solvente. El producto de gases saliente de la parte alta de la columna 95 es solvente (como hexano), el cual se hace pasar a través de la línea 96 y condensador 97 a la línea
10. 98. Se recircula una porción del solvente como reflujo a la columna 95 a través de la línea 99, el resto se hace pasar a las líneas 85 y 89 para emplearse en el lavador 86 y centrífuga 88, respectivamente.
- 15.
- 20.

- El agua puede pasar hacia una sección inferior de destilación 95, intermitentemente a través de la línea 237, a fin de inundar cualesquiera depósitos de tereftalonitrilo en la misma.
- 25.

340638



- Los fondos de la columna 95 se separan a través de la línea 100. Se recircula una porción de los fondos a través de la línea 101, calentador 102 y línea 103 como vapor rehervidor, a una sección inferior de columna 95.
5. El resto de los fondos que comprenden tereftalonitrilo (0.9) y tolunitrilo (1.0), se hace pasar a través de la línea 104 al recipiente de recolección 105. Puede pasarse material recogido en el recipiente 105 a través de la línea 106 a la línea 11, para emplearse en el reactor 20.
 10. Se hace pasar tereftalonitrilo en forma de torta de la centrifuga 88 a través de la línea 107, a un disolvente 108 equipado con un agitador (no mostrado). Se hace pasar acetona caliente a 43 - 54°C. en la línea 109, al recipiente 108, a fin de disolver el tereftalonitrilo.
 15. Alternativamente, puede emplearse acetonitrilo caliente a 65 - 76°C, en lugar de acetona en la línea 109. La acetona cargada (4,677) a través de la línea 109, contiene una pequeña cantidad de tereftalonitrilo (36.1). Los contenidos del recipiente 108 que salen en la línea 110, comprenden
 20. tereftalonitrilo (135), acetona (4,677), solvente como hexano (132) y agua (112). Los contenidos se bombean a través de la línea 110 por medio de la bomba 111 a la línea 112, de ahí a través del enfriador 113 y línea 114 a un recipiente de cristalización 115. La solución de tereftalonitrilo-acetona en la línea 112, se sobresatura cuando se enfría a una temperatura comprendida entre 4.4°C. y -28.8°C.,
 - 25.

340638



- preferiblemente entre -3.89 y -12.2°C . Se forman cristales de tereftalonitrilo en el recipiente 115. Los cristales y el licor madre en el recipiente 115 se bombean a través de la línea 116 por medio de la bomba 117 a la línea 118, y se cargan a la centrífuga 119. En la centrífuga 119, el licor madre se separa y se remueve a través de la línea 120. Se calienta una porción mayor del licor madre en el calentador 121, a una temperatura comprendida entre aproximadamente 43.3°C . y aproximadamente 54.4°C .
5. para regresar al recipiente 108 de disolución. Se hace pasar una porción menor de licor madre a través de la línea 122, bomba 123 y línea 124, a la destiladora 125 de acetona. Esta proporción menor comprende acetona (489) solvente como hexano (14.1) y tereftalonitrilo (3.8).
- 10.
15. A partir de la centrífuga 119, se toma a través de la línea 126 una torta que contiene acetona de tereftalonitrilo. Esta se vuelve a hacer pulpa en el lavador 127, equipado con un agitador (no mostrado) con agua introducido en el mismo a través de la línea 128.
20. La mezcla resultante se hace pasar después a través de la línea 129 a la centrífuga 130. El líquido lanzado por la centrífuga 130, comprende agua (3,419) y acetona (20.9) que contiene una pequeña cantidad de tereftalonitrilo (0.9). Este líquido se bombea a través de la línea 131
25. por medio de la bomba 132 a la línea 133, y de ahí a la columna 134 de fraccionación de agua. La acetona se separa



340638

- por la parte superior de la columna 134 a través de la línea 135, condensador 136 y línea 137. El destilado de acetona (20.9) se hace pasar a través de la línea 138 a la centrífuga 119, para emplearse en el lavado de la
5. torta del filtro en la misma. Se separa el agua de la columna 134 a través de la línea 128. Se regresa a la columna 134 a través de la línea 139, calentador 140 y línea 141, como vapor rehervidor, una porción del agua. El resto del agua se toma a través de la línea 128 al
10. lavador 127, y también a través de la línea 142 a la centrífuga 130. Una purga continua, vía la línea 143, evita la acumulación de impurezas. El agua separada a través de la línea de purga 143 se suministra con agua desionizada introducida al sistema a través de la línea
15. 144.

- Regresando a la destiladora de acetona 125, la acetona se separa a través de la línea 145 de vapores salientes de la parte alta y condensador 146. Una porción de la acetona se regresa a la destiladora 125 a
20. través de la línea 147 como reflujo. La acetona de destilado (489) se hace pasar a través de la línea 148 para combinación con acetona en la línea 138. Se hace pasar agua a una sección inferior de la destiladora 125 a través de la línea 149; empleada sobre una base intermitente,
25. reducirá el ensuciamiento provocado por la deposición de tereftalonitrilo sólido. Se toma una corriente retrógrada a través de la línea 150 a la línea 133, para la separación de agua en la columna 134. Los fondos de la



340638

destiladera 125 se separan a través de la línea 151. Se recircula una porción de los fondos a la destiladera 125 a través de la línea 152 y calentador 153 como vapor rehervidor. El resto de los fondos se hace pasar a través de la línea 154 al recipiente de recolección 105. Los solventes de hidrocarburo contenidos en la línea 154, pueden tratarse en un separador (no mostrado) para evitar su admisión al reactor.

HIDROLISIS DE POLINITRILLO

10. La torta de tereftalonitrilo tomada de la centrífuga 130 a través de la línea 155, se mezcla con agua desionizada de la línea 156, y solución de sosa cáustica (237 NaOH), preferiblemente en exceso, de la línea 157 para formar un lodo en el recipiente 158. El exceso preferido de sosa cáustica es de 0.125 a 0.25 moles por mol de tereftalonitrilo. El lodo resultante se bombea a través de la línea 159 por medio de la bomba 160 a uno o más recipientes 161 hidrolizadores, los cuales se mantienen a una temperatura, por ejemplo de aproximadamente 138°C.,
15. suficiente para acumular una presión de vapor en la línea 162 de vapores salientes de la parte alta mayor que la presión en el reactor 20. El amoníaco (190) y el agua (1,470) desprendidos durante la hidrólisis, pueden tomarse del hidrolizador 161 a través de la línea 162, a la
- 20.

340638



línea 75.

- El producto de hidrólisis comprende tereftalato disódico (94.9), hidróxido de sodio (47.6), agua (562) y tereftalonitrilo (1.9). Esto se separa del hidrolizador 161 a través de la línea 163 al filtro 164. El tereftalonitrilo sin reaccionar, (1,9), se separa en el filtro 164, y se regresa al hidrolizador 161 a través de la línea 165, y esa porción del sistema se muestra por 155 - 160. El filtrado del filtro 164 se toma a través de la línea 166 al acidificador 167, en donde se añade lentamente ácido clorhídrico como una solución a 31% (237 HCl; 1072 H₂O a partir de la línea 168, hasta que se alcanza un pH de 2 a 5. En esta forma, se precipita ácido tereftálico. La adición de ácido se regula para disminuir a un mínimo la oclusión de hidróxido de sodio y/o cloruro de sodio. La adición de agua desionizada (877) a través de las líneas 169 y 168, reduce el contenido de sólidos del lodo de ácido tereftálico formado en el acidificador 167, de manera que pueda separarse fácilmente a través de la línea 170 a la centrífuga 171. Se separa ácido tereftálico en la centrífuga 171, y se lava con agua desionizada a las líneas 169 y 172, a fin de reducir su contenido de cloruro de sodio.

- La torta de ácido tereftálico en la centrífuga 171, se toma a través de la línea 173 al lavador 174,

340638



- de acetona, se contempla que la acetona puede emplearse para volver a hacer pulpa del tereftalonitrilo en la línea 53, así como también se usa como el solvente en el cristizador 115. De una manera similar el acetonitrilo es también adecuado como el solvente. Esto se ilustra en la figura 2. El material en la línea 53 comprende tereftalonitrilo (99.5), tolunitrilo (1.0), amoníaco (3.0) y agua (90). Este material se carga al lavador 200 equipado con un agitador (no mostrado) al cual se carga también acetona (698) y tereftalonitrilo (5.4) a -6.7°C a partir de la línea 201. La mezcla resultante formada en el lavador 200, se hace pasar a través de la línea 202 a la centrífuga 203. La torta de tereftalonitrilo formada en la centrífuga 203, se lava con acetona (859) a -6.7°C . a partir de la línea 204. La torta se hace pasar a través de la línea 205 al disolver 206, equipado con un agitador (no mostrado), en donde se disuelve en acetona (4677) que contiene tereftalonitrilo (36.1) a 48.9°C ., a partir de la línea 207 que contiene el calentador 208.
20. La solución, a $48,9^{\circ}\text{C}$, formada en el disolvedor 206, se bombea a partir del mismo a través de la línea 209 por medio de la bomba 210 a la línea 211, enfriador 212 y línea 213 al cristizador 214, La solución comprende acetona (4698) y tereftalonitrilo (128). La solución de tereftalonitrilo-acetona en el cristizador 214, se sobresatura a una temperatura comprendida entre

340638



- 4.4 y -28.9°C , de manera que se formen cristales de tereftalonitrilo. Los cristales y el licor madre a -6.7°C , se bombean a través de la línea 215 por medio de la bomba 216 y línea 217 a la centrífuga 218. En la centrífuga 218,
5. se forma una torta que comprende tereftalonitrilo (86.8) y acetona (20.9). Esta se lava con acetona fría (698) a -6.7°C . a partir de la línea 219. El líquido lanzado a partir de la centrífuga 218, comprende acetona (5375) que contiene una pequeña cantidad de tereftalonitrilo
10. (41.4); éste se hace pasar al lavador 200 vía las líneas 220 y 201, y al disolvedor 206 vía las líneas 220 y 207.

- La torta formada en la centrífuga 218 comprende tereftalonitrilo (86.8) y acetona (20.9). La torta se separa a través de la línea 221 al lavador 127, mostrado en la figura 1.
- 15.

- Regresando a la centrífuga 203, el licor separado de la misma comprende acetona (1536) y agua (89.9) que contiene amoníaco (2.4), tereftalonitrilo (12.8) y tolunitrilo (1.0). Este líquido se separa a través de la
20. línea 222 por medio de la bomba 223 a la línea 224, y de ahí a la destiladera 225 de acetona. Se añade material en la línea 11 de la figura 1, que comprende p-xileno (98.6) y tolunitrilo (23.8) al material en la línea 224, antes de que se cargue a la destiladera 225. La adición
25. de los materiales orgánicos de la línea 11 sirve para eli-

340638



minar el ensuciamiento de la sección de separación de la destiladora 225, de otra manera provocado por la deposición de tereftalonitrilo sólido en la misma.

El producto de fondos por residuos de la des-

5. tiladora 225, comprende una pequeña cantidad de toluinitrilo (24.8) junto con p-xileno (98.6) y TFN (12.8). Este se separa a través de la línea 226, y puede ser regresado al reactor 20 vía la línea 106, según se muestra en la figura 1. Una porción de los fondos por residuos de
10. la destiladora se recircula a la destiladora 225 a través de la línea 227, que contiene el calentador 228 como vapor rehervidor.

- Los vapores salientes de la parte alta de la destiladora 225 se hacen pasar a través de la línea 229
15. que contiene condensador 230. Una porción de los vapores salientes de la parte alta puede regresarse a la destiladora 225 a través de la línea 231 para reflujo. El destilado comprende acetona (1536), agua (89.9) y amoníaco (2.4). Una porción o todo el destilado puede enviar-
 20. se a través de la línea 232 a la destiladora 134 de agua de la figura 1, para separar el agua y la acetona. Puede hacerse pasar cualquier destilado restante a través de la línea 233 y enfriador 234, y recombinarse con el destilado de la destiladora de agua 134 vía la línea 235,
 25. para emplearse para lavar las tortas del filtro en la centrífuga 203 y 218. El enfriador 234 se opera para

340638

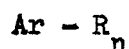


enfriar el destilado en la línea 233 a la temperatura más baja, mantenida en el cristalizador 214.

Según se muestra, puede extraerse una porción del material en el cristalizador 214 a través de la línea 5. 236, para combinarse con material en la línea 209.

DISCUSION GENERAL

Aunque la invención se ha ilustrado anteriormente mediante la conversión de p-xileno a tereftalonitrilo, y del último a ácido tereftálico, debe entenderse que la invención es de aplicabilidad más amplia. De esta manera, son hidrocarburos aromáticos aquellos que son estables a la descomposición térmica, en la fase de vapor en las condiciones de reacción empleadas, y se representan por la fórmula general:



en donde Ar es un grupo arileno, R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y n es un número entero pequeño, por lo menos de 2. Incluyen hidrocarburos aromáticos típicos: xilenos; tri-, tetra-, penta- y hexa- metilbencenos; dietil y polietilbencenos relacionados; polipropilbencenos; naftalenos, antracenos, etc. di- y anteriormente metilados, etilados y propilados. Según se in-

340638

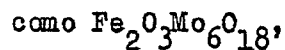
dica, el grupo arileno incluye fenileno y naftaleno.

- Incluyen catalizadores empleados, aquellos conocidos como catalizadores de amoniación, esto es, catalizadores empleados en la conversión de hidrocarburos y amoniaco a nitrilos, sin adición substancial de oxígeno a la carga a nitrilos, sin adición substancial de oxígeno a la carga de reacción. Tales catalizadores incluyen asociaciones u óxidos mezclados de molibdeno y/o tungsteno, y de vanadio, fierro y/o cobalto. Son particularmente adecuados catalizadores de óxido de molibdeno/óxido de vanadio.
- 5.
- 10.

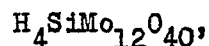
- Pueden también emplearse catalizadores de amonoxidación en el presente procedimiento, aunque no se utiliza un gas que contiene oxígeno libre como un material de carga. Típicos de tales catalizadores son los catalizadores de óxido de bismuto-óxido de molibdeno.
- 15.

Además de tales catalizadores, pueden emplearse los siguientes:

- asociaciones de óxido de molibdeno y óxido férrico,
- 20.

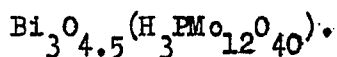
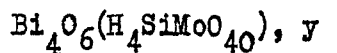


asociaciones de óxido estánico y óxido de vanadio,





340638



- El catalizador puede emplearse per se, o puede soportarse en o mezclarse con un soporte inerte tal como carborundo, piedra pómez, arcilla o similares, en cuyo caso puede controlarse adecuadamente la textura, el área superficial y el diámetro de los poros. El soporte inerte puede servir para proveer resistencia mecánica y resistencia a la abrasión al catalizador. El catalizador, con o sin soporte, puede estar en forma de partículas finas tales que sean adecuadas para emplearse en una así llamada cama de reactor "fluidizada", pastillas, gránulos, etc.

15. En presencia de amoníaco e hidrocarburo, se reducen catalizadores de óxido mixtos de metales de transición. La forma reducida es considerablemente menos activa que una forma más oxidada, que no necesita necesariamente ser el nivel más elevado de oxidación del catalizador de óxido.

20. En el presente procedimiento, se emplea generalmente un exceso de amoníaco en relación con la cantidad estequiométrica de hidrocarburo aromático. Sin embargo, pueden emplearse de aproximadamente 0.5:1 a aproximadamente 12:1 volúmenes de amoníaco por volumen de xileno, especialmente relaciones de aproximadamente

340638



- 1:1 a 6:1. Se entenderá que se emplean relaciones mayores de amoníaco a hidrocarburo, ya que un grupo Ar está más substituido con grupos R que como lo está el anillo bencénico substituido con grupos metilo, para formar xilenos. Es económico, sin embargo, no emplear un gran exceso de amoníaco o de un hidrocarburo aromático, particularmente en una operación continua tal como se describe, a fin de simplificar la recirculación de un reactivo.
5. El reactivo de hidrocarburo aromático puede emplearse por se, o puede estar presente en mezcla con otros hidrocarburos inertes en la reacción, tales como una parafina o benceno, preferiblemente, el sistema de reacción se diluye con un gas inerte tal como nitrógeno, vapor o vapor de agua. De esta manera, se ha encontrado que el empleo de vapor o vapor de agua tiene la ventaja de retener el oxígeno catalizador durante un período mayor de tiempo, que cuando se convierte el hidrocarburo aromático en la ausencia substancial de vapor agregado o vapor de agua. Preferiblemente, se emplea de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, y especialmente de aproximadamente 2 a aproximadamente cinco volúmenes de vapor por volumen de reactivos totales, a saber, hidrocarburo aromático y amoníaco.
- 10.
- 15.
- 20.

El empleo de un diluyente en el procedimiento de esta invención, es ventajoso en varios aspectos. Con un diluyente, el proceso se opera con una producción neta

25.

340638



de hidrógeno y sin generación neta de calor. El diluyente también sirve para: expulsar el calor del proceso, obviando de esta manera la necesidad de la superficie de transferencia de calor, interna, y disminuir las presio-

5. nes parciales de los compuestos reductores cargados y formados.

Las temperaturas de reacción pueden variarse de aproximadamente 371 a aproximadamente 538°C, sin embargo, se prefieren temperaturas de la escala aproximada de 427 a 482°C. Las presiones varían de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, y preferiblemente de 1 a 4 atmósferas absolutas.

10.

A fin de precalentar materiales a las temperaturas deseadas empleadas en el reactor 20, se prefiere que se emplea también como se indica en la figura 3, un calentador encendido. De esta manera, como en la ilustración dada anteriormente, en relación con la figura 1, los materiales para emplearse en el reactor 20 se encuentran en las líneas 13 y 14. Ahora, según se ilustra en la figura 3, las líneas 13 y 14 pasan a través del calentador 240 encendido, de manera que los materiales en el mismo se calienten a una temperatura de aproximadamente 460°C.

15.

20.

El tiempo de contacto y el tiempo en operación del catalizador pueden ser aquellos convencionalmente empleados en la producción de nitrilos aromáticos. Son par-

25.

340638



5. ticularmente ventajosos tiempos de contacto de aproximadamente 0.01 segundo a aproximadamente 30 segundos, particularmente de 0.1 a 10 segundos, y un tiempo en operación del catalizador de menos de aproximadamente 30 minutos, particularmente menos de 10 minutos.

10. En lugar de un reactor de cama fluidizada y un regenerador, la reacción de amoniación y regeneración puede lograrse también en un reactor de cama móvil y regenerador, según se ilustra por la técnica TCC bien conocida. Similarmente, pueden emplearse reactores de cama fija con operación cíclica que involucra períodos de en operación y regeneración con purga intermedia apropiada.

15. Según se indicó anteriormente, pueden emplearse solventes para polinitrilos aromáticos tales como tereftalonitrilo, para purificar los polinitrilos mediante pasos adecuados de lavado y cristalización. Son solventes adecuados para lavado, aquellos en los cuales los nitrilos son escasamente solubles a las temperaturas empleadas en la presente. Incluidos entre tales solventes se encuentran benceno, hexano, ciclohexano, heptano y acetona. El acetonitrilo, la acetona, el alcohol metílico y la metiletilcetona poseen características de solubilidad adecuadas para los pasos de cristalización.

20. En la hidrólisis de tereftalonitrilo para formar una sal del ácido policarboxílico correspondiente, es

340638



ventajoso el hidróxido de sodio acuoso. Sin embargo, pueden también emplearse otros materiales alcalinos incluyendo: hidróxidos de potasio y litio; hidróxidos de magnesio, bario y calcio; amoníaco acuoso e hidróxido de amonio.

5. Según se indicó, es ventajoso un exceso de álcali. Las temperaturas empleadas para la hidrólisis se encuentran comprendidas entre 54.4 y 176.7°C particularmente entre 104.4 y 143.3°C. Puede emplearse hidrólisis ácida, pero puede no ser tan ventajosa como un sistema alcalino.

10. La acidificación de una sal de un ácido policarboxílico se logra fácilmente con ácido clorhídrico acuoso según se describió anteriormente. Se contempla, sin embargo, que pueden utilizarse otros ácidos. Preferiblemente el ácido empleado es uno que forma una sal soluble en

15. agua con el catión de la sal de ácido policarboxílico. A modo de ilustración, otros ácidos incluyen ácido sulfúrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico y ácido acético. Las temperaturas empleadas para acidificación se encuentran comprendidas entre 15.6 y 121.1°C, particularmente entre

20. 37.7 y 71.1°C.

Será evidente a partir de lo anterior, que se encuentra ahora disponible un procedimiento efectivo para la producción y recuperación de polinitrilos aromáticos, y para la producción de los ácidos policarboxílicos aromá-

25. ticos, relacionados. Puede formarse ftalonitrilo a partir de o-xileno, y puede emplearse en la formación de colo-



340638

rantes de ftalocianina. Puede formarse tereftalonitrilo a partir de p-xileno y, según se muestra, puede emplearse para la formación de ácido tereftálico, que es de importancia en la manufactura de fibras sintéticas. Otros usos serán evidentes para aquellos expertos en el arte.

5.

Pueden hacerse muchas modificaciones y variaciones de la invención según se estableció anteriormente, sin salirse del espíritu y alcance de la misma. Consecuentemente, se pretende que las cláusulas anexas incluyan tales modificaciones y variaciones.

10.

= . =

340638



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente estadounidense serial nº 551.013 del 18 de Mayo de 1966.

5. 1. Un procedimiento para la producción de un polinitrilo aromático, en donde se hace reaccionar un hidrocarburo aromático con amoníaco a una temperatura elevada, en presencia de un catalizador de óxido, y en donde por lo menos se forma un primer producto de reacción que contiene polinitrilo aromático, mononitrilo aromático, hidrocarburo aromático sin reaccionar, vapor de agua, hidrógeno y amoníaco sin reaccionar, caracterizado por el paso de enfriar rápidamente el primer producto de reacción con agua, a una temperatura substancialmente menor que la temperatura de dicho primer producto de reacción.
10. 2. Un procedimiento de conformidad con la cláusula 1, caracterizado por el hecho de que el primer producto de reacción se enfría rápidamente con agua, y un segundo producto de reacción previamente formado.
15. 3. Un procedimiento de conformidad con la cláusula 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el primer producto de reacción se enfría rápidamente para reducir su temperatura a menos de aproximadamente 37.7°C.

340638



4. Un procedimiento de conformidad con la cláusula 2, caracterizado por el hecho de que el primer producto de reacción se somete a enfriamiento de etapas múltiples con agua y con el segundo producto de reacción.
5. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas precedentes, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo aromático es p-xilenc, y se hace reaccionar con amoníaco a una temperatura comprendida entre aproximadamente 371°C. y aproximadamente 538°C, en presencia de una asociación de óxido de molibdeno y óxido de vanadio, y en donde el polinitrilo de dicho primer producto de reacción es tereftalonitrilo.
10. Un procedimiento de conformidad con las cláusulas 2, 3, 4 o 5, caracterizado por el hecho de que el primer producto de reacción a una temperatura comprendida entre aproximadamente 260°C y aproximadamente 538°C, se enfría rápidamente con agua y un segundo producto de reacción previamente formado que tiene una temperatura comprendida entre aproximadamente 10°C y aproximadamente 37.7°C.
20. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas precedentes, caracterizado por el hecho de que el primer producto de reacción se enfría a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 149°C, por arriba del punto de rocío del mismo, antes de que se enfríe rápidamente.
- 25.

340638



8. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas precedentes, caracterizado por el hecho de que el primer producto de reacción se somete a enfriamiento rápido de etapas múltiples con el segundo
5. producto de reacción, el agua y el segundo producto de reacción manteniéndose a una temperatura inferior en cada etapa sucesiva.
9. Un procedimiento de conformidad con la cláusula 8, caracterizado por el hecho de que los pasos del
10. proceso son continuos.
10. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas precedentes, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo aromático contiene por lo menos dos grupos alquilo, cada uno teniendo de 1, a 3 átomos
15. de carbono, y por los pasos de separar polinitrilo aromático, crudo del agua, lavar dicho polinitrilo recuperado con un primer solvente, en donde el polinitrilo es escasamente soluble, cristalizar el polinitrilo de un segundo solvente para dicho polinitrilo, lavar el polinitrilo
20. cristalizado con agua, hidrolizar el polinitrilo lavado, cristalizado con álcali acuoso, para formar la sal alcalina del ácido policarboxílico correspondiente, acidificar la sal alcalina a un valor de pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, para precipitar el ácido policarboxílico
25. correspondiente, lavar el ácido policarboxílico

340638



con agua, y recuperar el ácido policarboxílico.

5. 11. Un procedimiento de conformidad con la cláusula 10, caracterizado por el hecho de que el primer solvente se selecciona del grupo que consiste de benceno, hexano, ciclohexano, acetona, heptano, alcohol metílico, metiletilcetona y acetonitrilo.
10. 12. Un procedimiento de conformidad con la cláusula 10 u 11, caracterizado por el hecho de que el segundo solvente se selecciona del grupo que consiste de acetona, acetonitrilo, alcohol metílico y metiletilcetona.
13. 13. Un procedimiento de conformidad con las cláusulas 10, 11 o 12, caracterizado por el hecho de que se emplea una pluralidad de pasos de cristalización.
15. 14. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas 10 a 13, caracterizado por el hecho de que se emplea una pluralidad de pasos de lavado con agua.
20. 15. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas 10 a 14, caracterizado por el hecho de que se recuperan reactivos y solventes, y recirculan.
16. 16. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas 10 a 15, caracterizado por el hecho de que el hidrocarburo aromático es p-xileno, el cata-



340638

lizador es una asociación de óxido de molibdeno y óxido de vanadio, el polinitrilo es tereftalonitrilo, el álcali acuoso es exceso de hidróxido de sodio, y la sal alcalina se acidifica con ácido clorhídrico acuoso.

5. 17. Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las cláusulas 10 a 16, caracterizado por el hecho de que el catalizador se regenera.

18. Un procedimiento para la producción de un polinitrilo aromático.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 37 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Mayo de 1967

xp.a.

JAIMÉ ISERN

J. P. Rodríguez

Firmado: J. P. RODRIGUEZ

THE LUMMUS COMPANY

340638

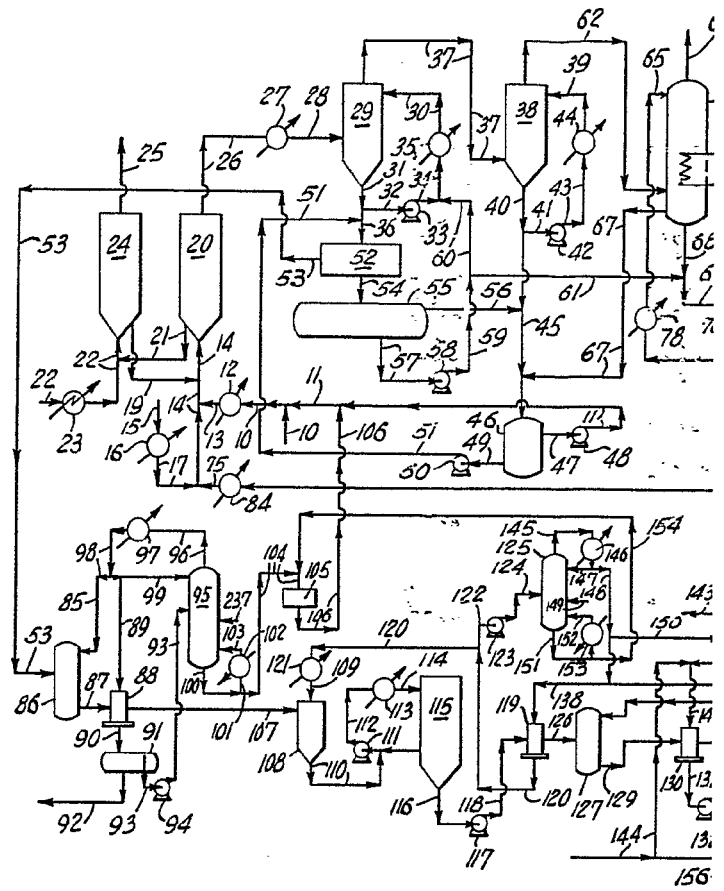
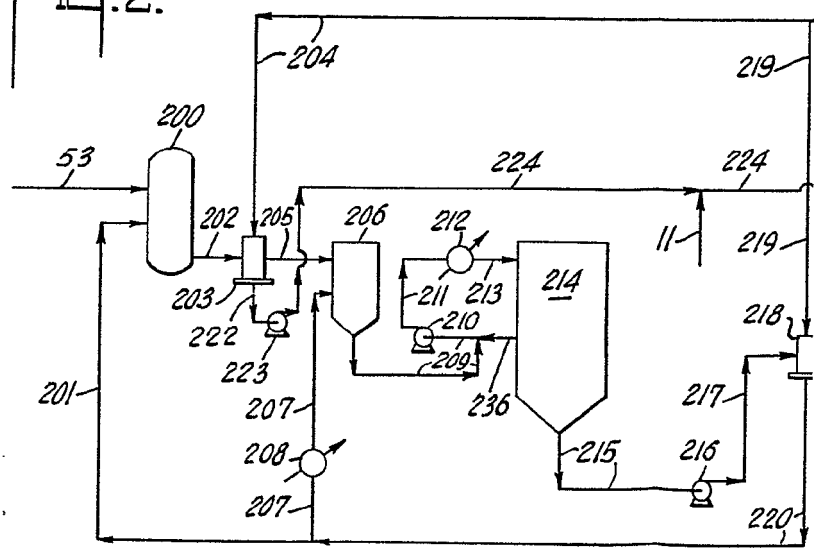


Fig. 2.



340638

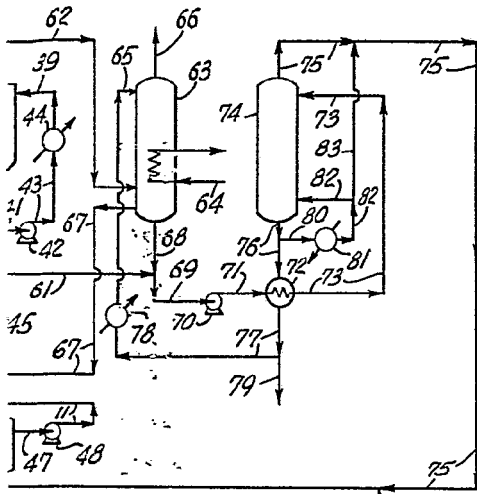
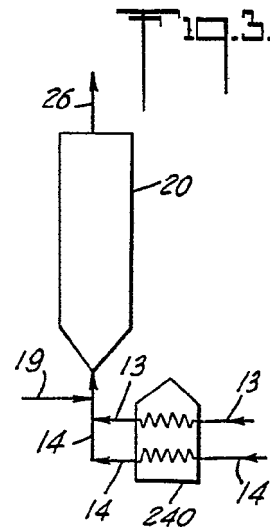
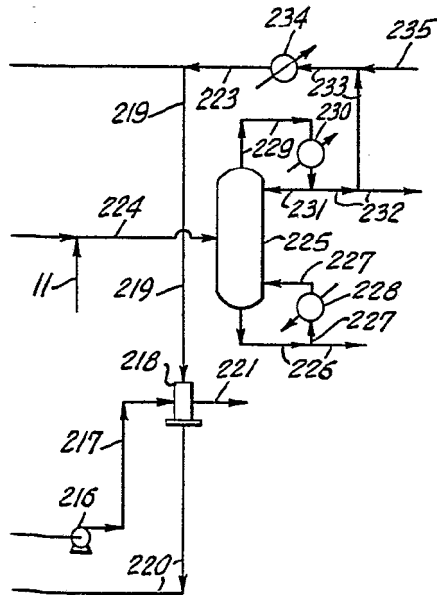
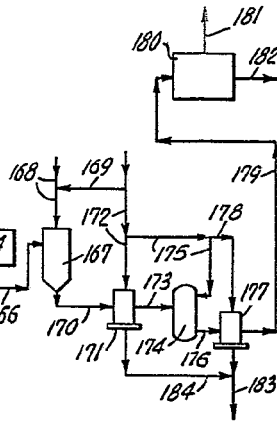
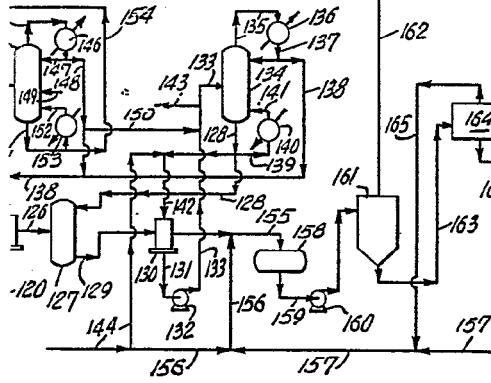


Fig. 1.



Madrid, 17 MAYO 1967.
Jaime Lleras

Firmado: JOSE RODRIGUEZ