



342096

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

CHEMICAL PROCESS CORPORATION

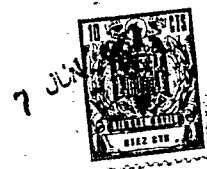
entidad norteamericana, domiciliada en
142 Hamilton Avenue, Stamford, Connecticut,
U.S.A., relativa a:

"MÉTODO PARA LA RECUPERACION DEL ACTIVADOR
A BASE DE BROMO DEL ANHIDRIDO FTALICO CRUDO"

= = = = =

Inventor: Robert Baldwin Egbert

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº
555.900 de fecha 7 junio 1966.



MEMORIA DESCRIPTIVA 342096

5. La presente invención se refiere a un método único para extraer, recuperar y reciclar el activador o promotor a base de bromo del anhídrido ftálico crudo (denominado en lo sucesivo PAA) obtenido por oxidación en fase o estado vapor del o-xileno en presencia de un promotor de bromo. -

10. Un método comercialmente atrayente para obtener PAA es por oxidación catalítica en lecho flúido, en fase vapor, del o-xileno con gas que contenga oxígeno, por ejemplo aire. El catalizador de lecho flúido usado es catalizador de óxido de vanadio fluidificado con un compuesto de SO_3 y un óxido metálico alcalino en una relación molar sustancialmente mayor que uno, y soportado por un soporte del gel de sílice poroso. El PAA crudo se condensa del gas producido en la zona de
15. reacción en condensadores de líquidos y sólidos, y el producto PAA final se obtiene a partir de los condensados por tratamiento térmico y destilación. No obstante, para lograr rendimientos comercialmente competitivos con este método de producción del PAA, es necesario un promotor de bromo, como
20. el bromo elemental o el HBr, en la fase vapor de la zona de reacción. - - - - -

25. Aunque el uso de un tal promotor hace posibles excelentes rendimientos de PAA, introduce también serios problemas que deben solucionarse a fin de que el procedimiento sea comercialmente factible. Dichos problemas son los siguientes:

1. Algunos de los compuestos de bromo en los gases

342096



producto procedentes de la zona de reacción y condensados con el PAA crudo son altamente corrosivos para el equipo de refinado convencional del PAA, incluso en cantidades muy pequeñas, y pueden originar contaminación y decoloración del

5. producto final PAA. Según ello, es un propósito de esta invención separar dichos compuestos de bromo perjudiciales del PAA crudo recogido de los condensadores. Al intentar hacerlo, se encontró que la separación sustancialmente completa de dichos compuestos de bromo perjudiciales era muy

10. difícil de lograr sin sacrificar el rendimiento de PAA, y que la presencia de sólo pequeñas cantidades residuales de los mismos en el PAA era perjudicial. Según ello, es un propósito de la invención proporcionar un método para separar, sin ningún sacrificio sustancial en el rendimiento de PAA,

15. sustancialmente todos dichos compuestos de bromo perjudiciales. - - - - -

2. Es necesario establecer un rendimiento de PAA sustancialmente inferior al máximo, ya que el costo del promotor de bromo adicional para lograr el rendimiento máximo

20. (el rendimiento aumenta al aumentar las concentraciones de promotor de bromo hasta un punto de inversión) sobrepasa el valor de dicho rendimiento adicional, es decir que el óptimo económico se logra a un rendimiento sustancialmente inferior al máximo, siendo necesario, como con la mayoría de procesos

25. químicos, compensar el aumento de rendimiento con el coste de su logro. Por ello, es un propósito de esta invención lograr un óptimo económico en el método antes mencionado con

342096



rendimientos sustancialmente más elevados, que se acercan mucho al rendimiento máximo. Dicho de otro modo, un propósito es lograr altos rendimientos sin aumentar sustancialmente el costo, y - - - - -

- 5. 3. La distribución o evacuación de compuestos de bromo perjudiciales, eliminados o separados del PAA crudo, como se ha dicho, presenta un problema ya que son tóxicos y corrosivos, y por tanto pueden originar un problema de contaminación del agua y del aire. Según ello, es un propósito de la presente invención dar solución a dicho problema de evacuación. - - - - -

- 15. El logro de un óptimo económico con altos rendimientos, como queda dicho, y la mencionada solución al problema de evacuación, se proporcionan según esta invención recuperando dichos compuestos perjudiciales de bromo separados del PAA crudo en forma química adecuada para funcionar, como lo hace, en el reactor como promotor, y reciclando dichos compuestos de bromo recuperados nuevamente a la zona de reacción de oxidación del o-xileno. De esta forma, la concentración del promotor de bromo en la zona de reacción puede mantenerse a una cantidad óptima para lograr más aproximadamente el rendimiento máximo con la adición de menos promotor de bromo nuevo para lograr así rendimientos más altos proporcionados con el óptimo económico del proceso. Al mismo tiempo, se resuelve el mencionado problema de evacuación, así como los problemas de corrosión y contaminación, originados por los compuestos de bromo en el PAA crudo si no se separan del mismo. - - -



342096

Afortunadamente se ha descubierto que los compuestos de bromo en el condensado de PAA crudo que producen los efectos más perjudiciales son el ácido bromhídrico o bromuro de hidrógeno (HBr) disuelto en el PAA crudo y ciertos compuestos o aductos de bromo que se forman en el proceso y que se descomponen por el calor o son lábiles al mismo, es decir inestables al calor dentro del HBr. Estos compuestos de bromo son aquéllos en que el bromo no va unido directamente a un anillo aromático. Por lo tanto, según la presente invención el PAA

5. crudo procedente de los condensadores se somete a una etapa de tratamiento térmico en la cual se lleva a una elevada temperatura muy próxima al punto de ebullición del PAA, es decir a una temperatura de entre aproximadamente 500 y 600°F (aproximadamente 260 y 316°C) preferiblemente entre los 520 y

10. 550°F (aproximadamente, entre 271 y 288°C) y se mantiene a dicha temperatura hasta que cesa el desprendimiento de HBr de modo sustancial, para así extraer el bromo disuelto en forma de HBr, vapor de agua y materias orgánicas de bajo punto de ebullición, y descomponer los compuestos o aductos del

15. bromo que pueden descomponerse por el calor, es decir aquellos compuestos en que el bromo no está unido directamente a un anillo aromático, en el HBr, que se extrae en forma de vapor. A medida que el PAA crudo se calienta y se mantiene a temperatura elevada, aumentará la velocidad o régimen de desprendimiento del HBr. Finalmente comenzará a disminuir

20. hasta que cesará sustancialmente. Ello es una indicación de que se ha extraído sustancialmente todo el HBr que puede extraerse por el calor y de que se han descompuesto todos los productos de bromo que pueden descomponerse por el calor en

25.

342096



el HBr que ha sido extraído. - - - - -

No obstante se ha observado que, aunque esto separaba una gran parte de los productos de bromo perjudiciales en el PAA crudo, sin embargo permanecía una pequeña cantidad

5. residual, especialmente en forma de HBr disuelto. La separación de dicha cantidad residual sin sacrificio del rendimiento de PAA y sin aumentar excesivamente el costo del equipo era un problema que quedaba sin solucionar. Se ha resuelto, según la presente invención, haciendo pasar el PAA líquido
10. crudo, térmicamente tratado, a través de una columna de destilación fraccionada en circulación a contracorriente con vapores de PAA generados por PAA líquido en ebullición, preferiblemente algo más de 550°F (aproximadamente, 288°C) en una columna de destilación continua asociada a la de destilación
15. fraccionada. El PAA líquido alimentado a la columna de destilación continua para proporcionar vapores de PAA a la de fraccionamiento es preferiblemente el PAA fraccionado térmicamente tratado que procede del PAA líquido que sale del fraccionador y del que se han destilado por fraccionamiento
20. los productos residuales de bromo perjudiciales. Según ello, los vapores de PAA son vapores de PAA tratados térmicamente y destilados por fraccionamiento. - - - - -

- Preferiblemente el PAA líquido tratado térmicamente se suministra a la parte superior de la columna de destilación
25. fraccionada y se desplaza hacia abajo a través de la columna fraccionadora por la fuerza de gravedad, mientras que los vapores de PAA se desplazan hacia arriba a través de la columna.

342096



La columna de destilación fraccionada está preferiblemente dotada o provista de placas de tipo convencional o cubetas perforadas para lograr un contacto íntimo entre los vapores de PAA ascendentes y el PAA líquido crudo descendente. - - -

5. Los vapores de PAA procedentes de la columna de destilación fraccionada que contiene el HBr residual fraccionado, junto con el HBr y vapores de agua extraídos del PAA crudo por tratamiento térmico (estos vapores procedentes del tratamiento térmico contienen también algunos vapores de PAA así como otras materias orgánicas volátiles) se hacen pasar a través de un condensador o condensadores de reflujo para condensar el PAA que es refluído nuevamente a la parte superior de la columna de destilación fraccionada. - - - - -
- 10.

15. Los vapores de HBr y de agua del condensador de reflujo pueden rechazarse pero preferiblemente, según un importante aspecto de la presente invención, son reciclados a la zona de reacción de oxidación del o-xileno para suministrar parte de la óptima concentración de promotor de bromo en la zona de reacción para lograr aproximarse a los rendimientos máximos. Preferiblemente, se añaden al fondo de la zona de reacción, es decir el lecho catalizador flúido, algo por encima de la rejilla de soporte del catalizador. - - - - -
- 20.

25. Preferiblemente las etapas de tratamiento térmico y destilación se llevan a cabo a presión superatmosférica, por ejemplo entre 15 y 20 psig y 100 psig (aproximadamente, entre 1,05-1,40 y 7,05 Kg/cm²) de forma que el HBr reciclado del condensador de reflujo puede introducirse en la zona de



342096

- reacción de oxidación del o-xileno bajo presión superatmosférica. A este respecto, se hace observar que el o-xileno, el aire y el promotor suministrados al reactor suelen serlo a presión superatmosférica para vencer la caída de presión, por ejemplo 20-35 psig (aproximadamente 1,40-2,45 Kg/cm²) en el sistema, y preferiblemente los vapores de HBr y de agua del condensador de reflujo están a 5 ó 10 psig (aproximadamente, 0,35 ó 0,70 Kg/cm²) por encima de la presión de entrada del reactor. - - - - -
- 5.
10. Naturalmente, la reacción puede realizarse a presiones más altas, y en este caso el HBr reciclado puede recuperarse y realimentarse a la zona del reactor a presiones correspondientemente más altas. - - - - -
- Particularmente cuando la operación de destilación fraccionada se realiza a presión superatmosférica, se inyecta un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, en la base de la columna de destilación fraccionada para reducir la requerida presión parcial del PAA en la columna y permitir con ello que el PAA se vaporice a presión superatmosférica a temperaturas iguales o algo superiores a su punto de ebullición a presión atmosférica, es decir entre 540 y 600°F (aproximadamente, 282 y 316°C) y preferiblemente entre 540-560°F (aproximadamente, 282 y 293°C). Desde luego pueden usarse temperaturas más elevadas a condición que no sean tan altas que se produzcan indeseables reacciones colaterales, por ejemplo descomposición del PAA. Lo mismo es válido para la temperatura máxima de la etapa de tratamiento térmico.
- 15.
- 20.
- 25.

342096



Cuando se usa gas inerte, se mueve hacia arriba en la columna destiladora con el vapor de PAA a contracorriente de la circulación hacia abajo del PAA líquido tratado térmicamente.-

5. Si bien el vapor destilador de PAA se ha descrito como generado en una columna de destilación continua tubular calentada por aceite caliente, puede generarse sin dicha columna usando calor sensible añadido a la entrada de gas inerte suministrado elevando su temperatura por encima de la de la base de la columna de destilación fraccionada, conjuntamente
10. con el calor sensible en el PAA líquido alimentado a la columna de destilación fraccionada, es decir el calor desarrollado al caer la temperatura de líquido en la fraccionadora, para proporcionar el calor latente de vaporización requerido. No obstante, en la mayoría de los casos, se prefiere añadir el
15. calor latente requerido para generar el vapor de destilación del PAA usando una columna de destilación continua sola o ésta en conjunción con calor sensible en el gas inerte debido a que es preferible que la temperatura del líquido alimentado a la fraccionadora sea inferior a la temperatura de la base
20. de la misma. - - - - -

25. Las ventajas de usar vapores de PAA destilados tratados térmicamente para dicha destilación fraccionada son: 1) no hay contaminación del PAA; 2) los vapores de PAA usados para destilar pueden refluirse nuevamente al sistema junto con los vapores de PAA de la etapa de tratamiento térmico; y 3) cualquier cantidad pequeña residual de PAA no condensado se devuelve con el HBr a la zona de reacción de modo que no hay

342096



- reducción significativa en el rendimiento de PAA. Además la misma operación condensadora de reflujo requerida para recuperar los vapores de PAA de la etapa de tratamiento térmico puede usarse para condensar los vapores de PAA usados para el fraccionado. Así, con el uso del fraccionamiento por vapor de PAA, sustancialmente todos los compuestos perjudiciales de bromo disueltos y que pueden descomponerse por el calor pueden separarse del PAA crudo y recuperarse y reutilizarse con sólo un pequeño costo adicional de instalación y sin disminuir el rendimiento de PAA. Además, con el uso de la mencionada etapa de tratamiento térmico y vapores de PAA y gas inerte para destilación fraccionada bajo presión del PAA crudo tratado térmicamente, el bromo se recupera en una forma en que puede reciclarse directamente de nuevo a la zona del reactor sin nuevo tratamiento excepto condensación del PAA y reflujo del mismo a la destiladora de fraccionamiento. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

La separación de sustancialmente todos los mencionados compuestos perjudiciales de bromo, del PAA crudo, protege el sistema de refinado del PAA, es decir la instalación de destilación y aparatos relacionados con la misma, incluidos conductos, tanques, válvulas, etc. contra la corrosión y decoloración resultante del PAA debido a dichos compuestos de bromo. - - - - -

25. Preferiblemente se añade ácido sulfúrico u otro ácido mineral fuerte, como ácido nítrico, al PAA crudo antes o durante la etapa de tratamiento térmico a fin de, entre otros objetivos, descomponer durante dicha etapa cualesquiera

342096



ra aductos del bromo que puedan descomponerse o sean lábiles para con los ácidos, por ejemplo los bromuros inorgánicos, en el PAA crudo dentro del HBr que se separa del sistema durante la etapa térmica. Dichos bromuros lábiles al ácido se

5. forman a veces durante el proceso. Cuando se usa ácido sulfúrico, los vapores de HBr y de agua y otros volátiles separados del tanque de tratamiento térmico contienen también SO₂. - - -

El PAA crudo contiene asimismo cantidades relativamente pequeñas de compuestos bromurados que se forman en la zona de

10. reacción y que no pueden descomponerse por calor o ácido, y de ahí que no se separen durante las etapas de tratamiento térmico y destilación fraccionada. Dichos compuestos son aquéllos en que el bromo va unido a un anillo aromático. Afortunadamente se ha visto que estos compuestos de bromo no son

15. perjudiciales debido a su estabilidad inherente. Pueden separarse del PAA en la siguiente etapa de destilación. - - - -

La figura 1 anexa es un plano esquemático de un aparato para realizar el método de la presente invención. También sirve como diagrama de proceso para indicar el flujo de los

20. materiales. - - - - -

EJEMPLO

Con referencia a la figura 1, se introdujo PAA líquido crudo a unos 300°F (aproximadamente, 149°C) obtenido por oxidación catalítica al aire del o-xileno, con promotor de bromo,

25. en lecho flúido, en fase vapor, como se menciona con mayor detalle luego, a través de una tubería 2 en un tanque de tratamiento térmico 4 que estaba dotado de una unidad calenta-

342096



dora 6 por ejemplo un calentador de aceite con entrada 8 y salida 10, para calentar el PAA crudo a una temperatura próxima a su punto de ebullición, es decir a una temperatura de entre unos 520-550°F (aproximadamente, 271 - 288°C) si bien puede calentarse a una temperatura de entre 500 y 600°F (aproximadamente, 260 y 316°C). - - - - -

10. El PAA crudo, introducido en el tanque 4 a través del tubo 2 se obtuvo, como se ha dicho, por oxidación al aire, en fase vapor, de o-xileno en una zona de reacción en lecho catalítico flúido (no indicada) y en presencia en la fase vapor de un promotor de bromo, a saber HBr. El catalizador flúido era un catalizador de óxido de vanadio que estaba soportado sobre un gel de sílice altamente poroso y finamente dividido, y que estaba fluidificado con un compuesto de SO₃ y un óxido de metal alcalino (potasio), en el cual la relación molar de SO₃ respecto al óxido metálico alcalino era mayor que uno (por ejemplo 1,9 a 2,0 en el catalizador en equilibrio). - - - - -

20. La relación de aire respecto a o-xileno era entre aproximadamente 9/1 y 13/1 (puede ser de entre 7,5/1 y 20/1). La cantidad de HBr (incluido el HBr de nueva adición y el HBr reciclado) era de entre un 0,5 y 2,0% (puede ser de entre 0,1 y 5%) en peso de o-xileno, y la temperatura de reacción era de entre 670-690°F (aproximadamente, 354-366°C) si bien puede ser de entre 550°F y 750°F (aproximadamente, 288 y 399°C), preferiblemente entre 620-700°F (aproximadamente, 327 y 371°C). En vez de HBr pueden usarse bromo elemental u otros compuestos de bromo que tengan la propiedad

342096



- de disociarse en bromo o HBr en las condiciones del reactor, por ejemplo bromuros inorgánicos, tales como bromuro de nitrosilo o bromuro amónico, y bromuros orgánicos tales como bromuros de etilo u otros alquilbromuros más bajos, bromuro de bencilo, acetilo o xililo, dibromuro de etileno, tetrabromuro de carbono, etc. El aire calentado (que contenía el HBr de nueva adición) y el o-xileno (en forma de vapor o de dispersión líquida) se introdujeron separadamente a presión por el fondo del reactor de lecho flúido, siendo introducido el
5. aire a través de la rejilla e introduciéndose el o-xileno en el lecho flúido justamente encima de la rejilla. El caudal y presión de alimentación eran adecuados para mantener el lecho catalítico flúido y compensar la caída de presión en el sistema, por ejemplo 20-35 psig (aproximadamente, 1,40-2,45 Kg/cm²) o mayor. El HBr reciclado a una presión de 5 ó 10 psig (aproximadamente, 0,35 ó 0,70 Kg/cm²) por encima de la presión de alimentación se introdujo en el fondo del reactor justamente encima de la rejilla de soporte del catalizador. - - - - -
- 10.
- 15.
20. Los gases producto procedentes de la parte superior del reactor (no indicada), después de eliminación del catalizador arrastrado, se hicieron pasar a través de un condensador en líquido (no indicado) en que el PAA del gas producto se condensaba en líquido, y luego a través de una pluralidad de condensadores en sólido (no indicados) en que sustancialmente todo el PAA restante en el gas producido se condensaba en sólido. El PAA crudo sólido depositado en los condensadores en sólido se fundió y combinó con el PAA crudo líquido precedente
- 25.

342096



de los condensadores en líquido y se alimentó al tanque 4 de tratamiento térmico a través de la tubería 2 de la fig. 1 como se representa. - - - - -

5. Se añadió ácido sulfúrico (98%), en una cantidad del orden de entre aproximadamente 0,01 y 1,0% en peso del PAA crudo, al PAA crudo en la tubería 2 a través del tubo 12, como se representa en la fig. 1, antes de alimentarlo al tanque 4 de tratamiento térmico. No obstante, el ácido sulfúrico puede omitirse cuando la cantidad de aductos del bromo que pueden descomponerse en ácido y que se hallan en el PAA crudo es negligible. En la mayoría de los casos, la cantidad de aductos del bromo que pueden descomponerse en ácido presentes en el PAA crudo es muy pequeña comparada con la cantidad de aductos del bromo que pueden descomponerse por calor. - - - - -

10. El nivel de líquido 14 del PAA se mantuvo por debajo de la parte superior del tanque 4, como se representa, para dejar un espacio para el vapor sobre el PAA líquido. - - - - -

15. El tiempo que se tarda en calentar el PAA crudo en el tanque 4 hasta una temperatura de entre unos 520° y 550°F (aproximadamente, 271 y 288°C) depende de la capacidad del tanque y del tamaño del calentador de aceite 6. Se observó que a medida que aumentaba la temperatura, los vapores de HBr y de agua, así como el SO₂ cuando se usaba ácido sulfúrico, eran extraídos con un régimen creciente, y se separaban a través de la tubería 16. Una vez alcanzados entre 520° y 550°F (aproximadamente, 271 y 288°C) se mantenía esta temperatura un tiempo de maceración hasta que cesó sustancialmente

342096



- el desprendimiento de HBr. Durante el período de maceración, se presentaba alguna vaporización de PAA de modo que los vapores extraídos por 16 contenían PAA. El HBr desprendido era el HBr disuelto en el PAA crudo así como HBr generado por descomposición térmica de los productos o aductos de bromo orgánicos descomponibles térmicamente, y el HBr generado por descomposición en ácido de los bromuros inorgánicos por el ácido sulfúrico. Se supone que el HBr disuelto se desprendía primero. El calentamiento a dicha temperatura de maceración se prosiguió hasta que se extrajo sustancialmente todo el HBr disuelto que podía extraerse por calor y hasta que se descompusieron sustancialmente todos los compuestos de bromo que podían descomponerse en HBr por calor o por ácido y se hubo extraído dicho HBr. Este punto puede determinarse observando
5. el desprendimiento de HBr. El cese sustancial del desprendimiento de HBr indica que se ha alcanzado este punto. El tiempo total de calentamiento para alcanzar este punto en equipo a escala comercial puede variar en amplios límites, por ejemplo, ha demostrado ser satisfactorio un tiempo de 15 a 30 horas
10. - aproximadamente de 5 a 8 horas para calentar hasta 520-550°F (aproximadamente, 271-288°C) y el resto de tiempo para el período de maceración a 520-550°F (aproximadamente, 271-288°C) -.
15. La temperatura de maceración en el tanque de tratamiento térmico puede ser superior a 550°F (aproximadamente, 288°C) a
20. condición de que no sea tan elevada que origine reacciones colaterales indeseables, por ejemplo la descomposición del PAA, pero es mejor no usar temperaturas muy altas ya que ello aumenta la vaporización del PAA aumentando así innecesariamente la cantidad de vapores de PAA que deben ser condensados
- 25.



342096

por el condensador de reflujo. - - - - -

5. El vapor de agua eliminado a través del tubo 16 resultó de la conversión de ácido ftálico en PAA, y el SO_2 resultó de la reacción química del H_2SO_4 con ciertas impurezas del PAA crudo. Los vapores del tubo 16 contienen también productos secundarios orgánicos volátiles extraídos del PAA. - - - - -

10. Preferiblemente la presión del tanque de tratamiento térmico es superatmosférica, por ejemplo entre 15 ó 20 psig y 100 psig (aproximadamente, 1,05-1,40 y 7,05 kg/cm^2), particularmente cuando los vapores desprendidos son reciclados de nuevo a la zona de reacción como se ha dicho, pero no es preciso que sea así. En este ejemplo la presión del tanque de tratamiento térmico era de unas 40 psig (aproximadamente, 2,80 kg/cm^2). - - - - -

15. El tratamiento térmico puede ser del tipo intermitente o continuo. Cuando es continuo, el tanque es relativamente largo y se mantiene un gradiente creciente de temperatura entre los extremos de entrada y salida con una pluralidad de deflectores que se extienden hacia arriba desde el fondo del tanque y situados a intervalos por la longitud del tanque con circulación lenta y continua de PAA crudo alrededor de los deflectores desde el extremo de entrada al extremo de salida. La parte del extremo de salida está a unos 520-550°F (aproximadamente, 271-288°C). Cuando el PAA líquido crudo sale del extremo de salida ha estado retenido a una temperatura de unos 520-550°F (aproximadamente, 271-288°C) hasta que ha cesado sustancialmente el desprendimiento de HBr. En caso de calentamiento intermi-

20.

25.

342096



tente, se calienta la carga hasta 520-550°F (aproximadamente, 271-288°C) y se mantiene hasta que cesa sustancialmente el desprendimiento de HBr, y luego se saca el PAA crudo del tanque de fabricación hacia la etapa siguiente. - - - - -

5. El PAA crudo líquido tratado térmicamente sacado del tanque de tratamiento térmico por 18 y a una temperatura de 520-550°F (aproximadamente, 271-288°C) contenía todavía algunos compuestos residuales de bromo perjudiciales, por ejemplo el HBr disuelto en el PAA líquido que estaba en equilibrio con el del vapor en el tanque de tratamiento térmico.
10. Para sacar este HBr residual, dicho PAA crudo tratado térmicamente se introdujo desde el tubo 18 a la parte superior de la columna de destilación fraccionada 20, como se representa, y se hizo circular hacia abajo a través de dicha columna 20 a contracorriente con una corriente ascendente de vapores de PAA generados por la columna de destilación continua 22, separando los vapores de PAA ascendentes, del PAA líquido crudo y descendente, sustancialmente todo el HBr residual disuelto remanente, y productos de HBr que pueden descomponerse térmicamente del PAA crudo. Asimismo, si quedaba algo de ácido ftálico en el PAA tratado térmicamente, se convertía en PAA y vapor de agua en la fraccionadora, siendo separado el vapor de agua del PAA crudo por los vapores de PAA ascendentes. En efecto, los valores de PAA ascendentes se lavan con el PAA líquido descendente, enriqueciendo la fase vapor con los componentes más volátiles, especialmente HBr en la corriente de alimentación de líquido de PAA tratado térmicamente. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

El PAA líquido, tratado térmicamente, separado, se colectó en el fondo de la fraccionadora en 24 y se hizo circu-

342096



lar a través del tubo 26 hacia un refrigerador 27 (preferible-
mente un refrigerador de aceite). Parte del PAA líquido sepa-
rado fue alimentado desde el tubo 26 (antes del refrigerador
27) a la destiladora continua 22 para generar los vapores de
5. destilación de PAA que pasan a través del tubo 28 hacia el
fondo de la columna de destilación fraccionada 20 y de ahí
hacia arriba a través de la columna. El PAA líquido separado
era vaporizado en la destiladora continua 22 para proporcionar
los vapores de PAA por medio de una introducción de aceite ca-
liente en 30 y una salida en 32. Los vapores de PAA calientes
10. que se separan y ascienden por la columna 20 y que entran en
contacto con el PAA líquido tratado térmicamente descendente,
vaporizan los componentes más volátiles de la fase líquido,
que se unen a los vapores de PAA ascendentes. - - - - -

15. El PAA líquido, separado y enfriado, procedente
del refrigerador 27, exento ahora sustancialmente de HBr di-
suelto y de compuestos de bromo que pueden descomponerse por
ácido o calor, se colectó por el tubo 29 en el tanque 34, en
el que se ensayaba para cerciorarse de que había sido extraído
20. todo el HBr, y desde el que era pasado a una columna de des-
tilación (no indicada) para recuperar el producto final PAA
comercialmente puro del crudo tratado térmicamente y destila-
do. - - - - -

25. Se halló que los únicos compuestos de bromo que que-
daron en el PAA crudo en el tanque 34 eran aquéllos en que el
bromo está unido directamente a un anillo aromático y una sus-
tancial cantidad de ellos fue separada con la brea en la co-
lumna de destilación. Estas clases de compuestos bromurados



342096

no son corrosivos en las condiciones de proceso empleadas y no presentan ningún problema de decoloración o distribución del producto. - - - - -

- Los vapores de destilación de PAA, que contienen HBr destilado, salían de la parte superior de la columna de destilación fraccionada 20 a través del tubo 36, donde se juntaban a los vapores de HBr y de agua procedentes del tanque de tratamiento térmico en el tubo 16, siendo pasados todos dichos vapores a través de un condensador de reflujo 38 en el que la mayor parte del PAA se condensó en forma líquida y fue refluído de nuevo a la parte superior de la columna de destilación fraccionada 20 a través del tubo 40. La temperatura del condensador de reflujo se mantuvo muy por debajo del punto de ebullición del PAA, por ejemplo 400°F (aproximadamente, 204°C) para condensarlo por medio de aceite frío que entra en 42 y sale por 43. El HBr, los vapores de agua, el SO₂ y otros productos volátiles extraídos del tanque de tratamiento térmico a través del tubo 16 y de la columna fraccionadora por la acción de destilación fueron sacados del condensador de reflujo por 44 y reciclados de nuevo al fondo de la zona de reacción (no representada) de oxidación del o-xileno ligeramente por encima de la rejilla de soporte del catalizador. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- La temperatura en la columna destiladora 20 era ligeramente más alta que la temperatura de salida del PAA líquido crudo en el tanque de tratamiento térmico, por ejemplo entre aproximadamente 540 y 560°F (aproximadamente, 282 y 293°C). - -
- 25.

Especialmente cuando el HBr es reciclado de nuevo a la zona de reacción, la operación de destilación se realiza pre-

342096



- feriblemente a presión superatmosférica, preferiblemente la misma que se ha usado en el tanque de tratamiento térmico, es decir, entre unas 15 ó 20 psig y 100 psig (aproximadamente, 1,05-1,40 kg/cm² y 7,05 kg/cm²) (en este ejemplo, 40 psig, es decir unos 2,80 kg/cm²). En todo caso, cuando el vapor de HBr es reciclado nuevamente al reactor, la presión de los vapores que salen del condensador de reflujo 38 debe ser entre 5 ó 10 psig (aproximadamente, 0,35-0,70 kg/cm²) por encima de la presión de entrada del o-xileno, aire y promotor de bromo suministrados al fondo del reactor, que puede ser de 20 a 35 psig (aproximadamente, 1,40 a 2,45 kg/cm²) o más para evitar la necesidad de comprimir el vapor de reciclo a la zona de reacción. Preferiblemente se coloca un control en el tubo 16 de modo que la temperatura y presión mantenidas en el tanque de tratamiento térmico 4 pueden ser independientes de las de la columna destiladora 20. - - - - -

- Especialmente cuando la operación de destilación se efectúa a presión superatmosférica, se inyecta una corriente pequeña, controlada, de gas inerte caliente, como nitrógeno, al fondo de la columna de destilación fraccionada 20 por 46 para reducir la presión parcial de PAA requerida. El gas inerte asciende por la columna destiladora con los vapores de PAA y se lava con dichos vapores por el PAA líquido descendente. El gas inerte es efectivo, junto con los vapores de PAA, para destilar HBr residual del PAA líquido tratado térmicamente. Con el uso de dicho gas inerte, los vapores de PAA en la columna destiladora pueden generarse a una temperatura de 540-560°F (aproximadamente, 282-293°C) (aproximadamente, punto de ebullición de PAA a presión atmosférica) bajo presión superatmosférica. Si

342096



bien pueden usarse temperaturas de ebullición más altas para producir el vapor de PAA a elevadas presiones a condición de que no sean tan altas que originen indeseables reacciones colaterales, por ejemplo descomposición del PAA, es normalmente mejor para el PAA no sobrepasar la temperatura de unos 560-600°F (aproximadamente, 293-316°C). En vez de nitrógeno pueden usarse gases de combustión y otros gases inertes, como helio y CO₂, que pueden introducirse con el HBr reciclado en la zona de reacción. - - - - -

5.

10.

La cantidad de gas inerte introducido en el fondo de la columna de destilación fraccionada 20 depende de la temperatura y presión usadas en la columna y del régimen de ebullición del vapor de PAA en dicha columna. Así, la cantidad de gas inerte inyectado a la columna destiladora 20 en moles

15.

por hora es preferiblemente igual a: $(\frac{M}{1,15K P_A}) - M$, en la que M son libras (1 libra = 0,453 kg) por hora de ebullición de PAA en la columna de destilación fraccionada, P_A es igual a la presión absoluta en la fraccionadora en atmósferas, y K es la relación de presión de vapor de PAA (en la base de la fraccionadora) a la temperatura en la fraccionadora respecto

20.

a la presión de vapor de PAA a 550°F (aproximadamente, 288°C) en la fraccionadora. Así, cuando la temperatura de la fraccionadora es 550°F (aproximadamente, 288°C), K es igual a 1. Cuando la presión de la fraccionadora es de 40 psig (presión absoluta en atmósferas de aproximadamente 3,7) a esta temperatura (550°F, es decir unos 288°C), en este caso K P_A es igual

25.

a 3,7. M depende del tamaño de la instalación y diseño de la destiladora y según ello puede variar entre amplios límites. Normalmente será entre 0,2 y 2% del régimen de producción de



342096

5. PAA en libras de PAA por hora. En un diseño de planta comercial, un M de 7,5 se ha demostrado satisfactorio con una presión de destiladora de 40 psig (aproximadamente, 2,80 kg/cm²) y una temperatura de destiladora de 550°F (aproximadamente, 288°C). - - - - -

El régimen de alimentación de PAA a la fraccionadora depende, naturalmente, del régimen de producción de PAA. -

Si la operación de destilación se realiza a presión atmosférica no se precisan gases inertes. - - - - -

10. La columna destiladora fraccionadora 20 puede contener acondicionamiento convencional, por ejemplo silletas Berl, o estar dotada de placas tipo convencional o cubetas perforadas para lograr un íntimo contacto gas-líquido. - - -

15. Preferiblemente la columna 20 de destilación fraccionada está hecha de titanio o acero chapado de aluminio. Se prefiere el titanio por la alta temperatura implicada. La columna y piezas pueden estar chapadas de titanio. - - - - -

20. La operación de destilación es, naturalmente, continua y cuando la operación de tratamiento térmico es también continua toda la separación, recuperación y reciclado del promotor de bromo se realiza en continuo, así como la reacción en el reactor, la condensación del PAA crudo en el gas producido y la destilación del PAA crudo para recuperar el producto PAA. - - - - -

25. Usando a escala comercial las etapas combinadas de tratamiento térmico y destilación descritas antes, puede



342096

recuperarse entre 70 y 90% del promotor de bromo total introducido al reactor de oxidación de o-xileno, por ejemplo el HBr de nueva adición y el HBr reciclado, a partir del PAA crudo en el vapor que sale del condensador de reflujo 38. Así, reciclando este HBr recuperado, pueden mantenerse óptimas concentraciones de promotor de bromo en la zona de reacción para lograr acercarse al rendimiento máximo con entre 70 y 90% de promotor de bromo menos de nueva adición. - - - - -

El bromo remanente en el PAA crudo parece ser en forma de compuestos orgánicos estables al calor y al ácido, en que el HBr está directamente unido a un anillo aromático. Esta clase de compuestos de bromo no es perjudicial. Una cantidad sustancial de estos compuestos de bromo remanentes se extrae como brea durante la destilación del PAA crudo para recuperar el producto final PAA. Estos compuestos de bromo no son corrosivos y no decoloran el producto PAA. Por tanto, usando las etapas combinadas de tratamiento térmico y destilación, se evitan los problemas de corrosión en el sistema de refinado de PAA, o sea en equipo de destilación y aparatos asociados. - -

Una ventaja importante de la etapa de destilación de la presente invención es que toda la producción de la misma puede reciclarse, como lo es, directamente al reactor de nuevo sin ulterior tratamiento, excepto el condensador de reflujo para refluir el PAA para lograr la mencionada mejora de rendimiento en el reactor. - - - - -

Es altamente ventajoso que el tubo de reciclo 44 entre el condensador de reflujo 38 y el reactor esté calentado



342096

para mantener la temperatura de los vapores por encima de la temperatura de salida del condensador de reflujo, es decir muy por encima del punto de condensación o rocío del HBr y vapor de agua contenidos, para bloquear la conocida corrosividad del HBr y agua líquida. - - - - -

5.

Además de HBr, vapor de agua, SO₂ y productos orgánicos volátiles el gas de salida del condensador de reflujo 38 contiene también el gas inerte, nitrógeno así como trazas de oxígeno, CO₂ y CO. - - - - -

10.

No se considera que la presente invención quede limitada a o por la anterior descripción o planos anexos, sino sólo al método reivindicado en las reivindicaciones que siguen y sus equivalentes. - - - - -

N O T A

15.

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

20.

1.- Método para la recuperación del activador a base de bromo del anhídrido ftálico crudo, y más particularmente para recuperar promotor de bromo de anhídrido ftálico (PAA) crudo fabricado por oxidación por aire, catalítica, en fase vapor, de o-xileno en presencia de un promotor de bromo, caracterizado porque comprende el calentar el PAA crudo a una elevada temperatura y mantenerlo a dicha elevada temperatura hasta que cesa sustancialmente el desprendimiento de HBr, para así extraer el ácido bromhídrico, vapor de agua y otras

25.

342096



impurezas de bajo punto de ebullición, disueltos y descomponer los aductos de bromo que pueden descomponerse por calor en el ácido bromhídrico que se extrae como vapor, y luego destilar o separar el HBr residual de dicho PAA tratado térmicamente

5. haciéndolo pasar a través de una columna de destilación fraccionada a contracorriente con vapor de PAA, con lo que dicho vapor de PAA destila o separa dicho HBr residual de dicho PAA tratado térmicamente. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho vapor de destilación de PAA es generado vaporizando PAA destilado tratado térmicamente procedente de dicha columna destiladora. - - - - -

10.

3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el vapor de PAA que contiene HBr destilado es pasado a través de unos medios condensadores de reflujo para condensar dicho vapor de PAA, siendo refluído de nuevo dicho vapor de destilación de PAA condensado a dicha columna destiladora. - -

15.

4.- Método según la reivindicación 3, caracterizado porque los vapores desprendidos de dicha etapa de tratamiento térmico son pasados a través de dichos medios condensadores de reflujo para condensar el PAA contenido en los mismos. - - - -

20.

5.- Método según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho vapor de destilación de PAA es generado vaporizando el PAA tratado térmicamente destilado, procedente de dicha columna destiladora. - - - - -

25.

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado

342096



porque dicha elevada temperatura es de entre unos 500 y 600°F (aproximadamente, 260 y 316°C). - - - - -

5. 7.- Método según la reivindicación 6, caracterizado porque dicha elevada temperatura es de entre unos 520 y 550°F (aproximadamente, 271 y 288°C). - - - - -

8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa de destilación incluye la etapa de inyectar un gas inerte en la base de la columna destiladora. - - - - -

10. 9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque dicha etapa de destilación es efectuada a presión superatmosférica, siendo añadido dicho gas inerte para reducir la requerida presión parcial de vapor de PAA. - - - - -

15. 10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque incluye añadir ácido sulfúrico a dicho PAA crudo antes de someterlo a dicho tratamiento térmico. - - - - -

20. 11.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el PAA crudo sometido a dicha etapa de tratamiento térmico es PAA condensado de los gases producto de la zona de reacción de oxidación del o-xileno, siendo efectuada dicha etapa de tratamiento térmico a presión superatmosférica. - - - - -

12.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por incluir el reciclado del HBr procedente de dicha etapa de tratamiento térmico y de dicha etapa de destilación a la zona de reacción de oxidación del o-xileno. - - - - -

25. 13.- Método según la reivindicación 12, caracterizado



342096

porque el vapor de destilación de PAA que contiene HBr destilado se hace pasar a través de unos medios condensadores de reflujo para condensar dicho vapor de destilación de PAA, siendo refluído de nuevo el vapor de destilación de PAA condensado a dicha columna destiladora. - - - - -

5.

14.- Método según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha etapa de destilación se realiza a presión superatmosférica e incluye la etapa de inyectar gas inerte a la base de dicha destiladora para reducir así la presión de vapor parcial del PAA. - - - - -

10.

15.- Método según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho vapor de PAA es generado vaporizando PAA térmicamente tratado destilado procedente de dicha columna destiladora. - - - - -

15.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque dicha temperatura elevada es de entre unos 500 y 600°F (aproximadamente, 260 y 316°C) y dicha etapa de tratamiento térmico se realiza a presión superatmosférica. - - - - -

20.

17.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque incluye el añadir ácido sulfúrico a dicho PAA crudo antes de someterlo a dicho tratamiento térmico. - - - - -

25.

18.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque dicha temperatura elevada es de entre unos 520 y 550°F (aproximadamente, 271 y 288°C) y porque el PAA crudo sometido a dicha etapa de tratamiento térmico es PAA condensado de los gases producidos de la zona de reacción de oxi-

342096



dación del o-xileno. - - - - -

5. 19.- Método según la reivindicación 16, caracterizado porque los vapores desprendidos durante dicha etapa de tratamiento térmico se hacen pasar a través de dichos medios condensadores de reflujo para condensar el PAA contenido en ellos. - -

20.- Método según la reivindicación 13, caracterizado porque los vapores desprendidos de dicha etapa de tratamiento térmico se hacen pasar a través de dichos medios condensadores de reflujo para condensar el PAA contenido en los mismos. - - -

10. 21.- Método según la reivindicación 20, caracterizado porque dicho vapor de destilación de PAA es generado vaporizando PAA térmicamente tratado destilado procedente de dicha columna destiladora. - - - - -

15. 22.- Método según la reivindicación 12, caracterizado porque dicha etapa de destilación incluyó la etapa de inyectar gas inerte en la base de dicha columna destiladora. - - - - -

20. 23.- Método según la reivindicación 22, caracterizado porque dicha etapa de destilación se realiza a presión superatmosférica, y dicho gas inerte es capaz de reducir la presión parcial de vapor de PAA requerida. - - - - -

24.- Método según la reivindicación 23, caracterizado porque dicha temperatura elevada es de entre unos 500 y 600°F (aproximadamente, 260 y 316°C) y dicha etapa de tratamiento térmico se realiza a presión superatmosférica. - - - - -

25. 25.- Método según la reivindicación 12, caracterizado porque dicho vapor de destilación de PAA es generado vaporizando



342096

el PAA térmicamente tratado destilado procedente de dicha columna destiladora. -----

26.- "METODO PARA LA RECUPERACION DEL ACTIVADOR A BASE DE BROMO DEL ANHIDRIDO FTALICO CRUDO".

5.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintinueve hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 7 JUN. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

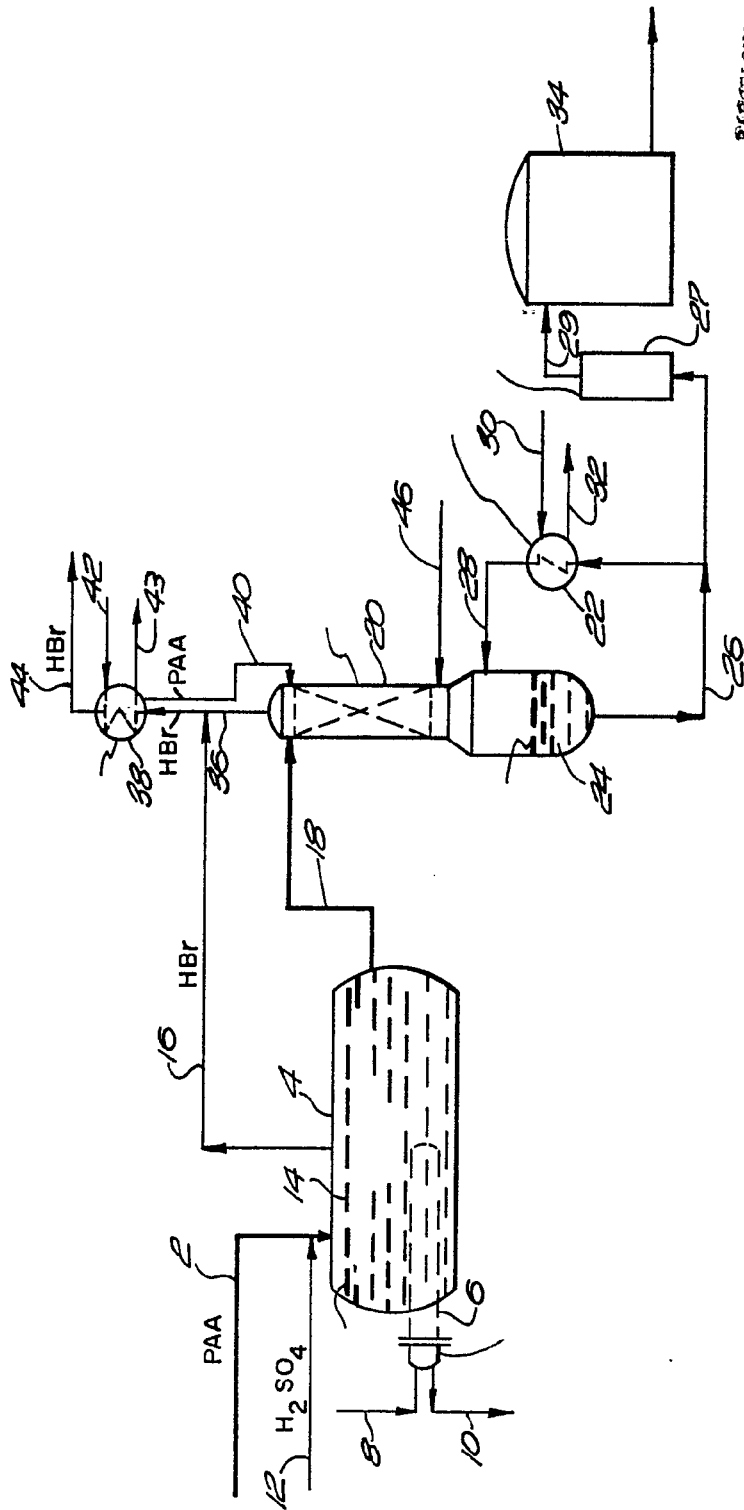
Por Poder
Firmado: J. Carbonell

ns/dv.

342096



342096

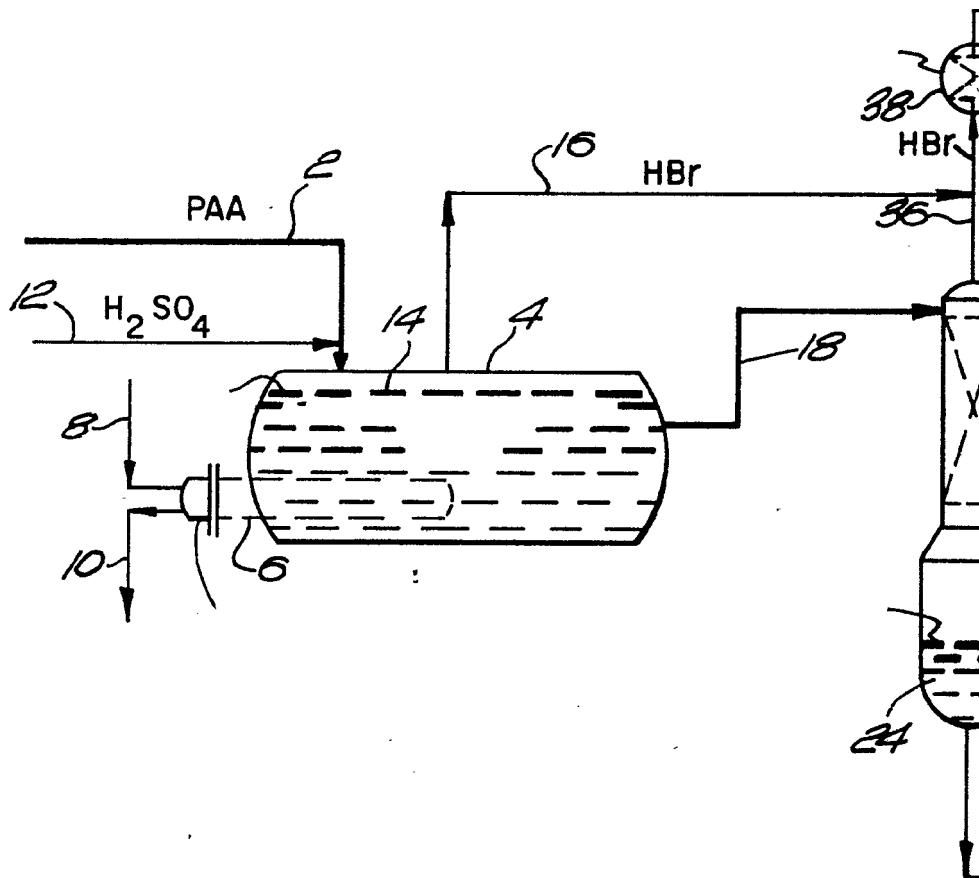


BARCELONA, 7 JUNI 1967
F. A. M. CURRI SURSE

Carbonyl

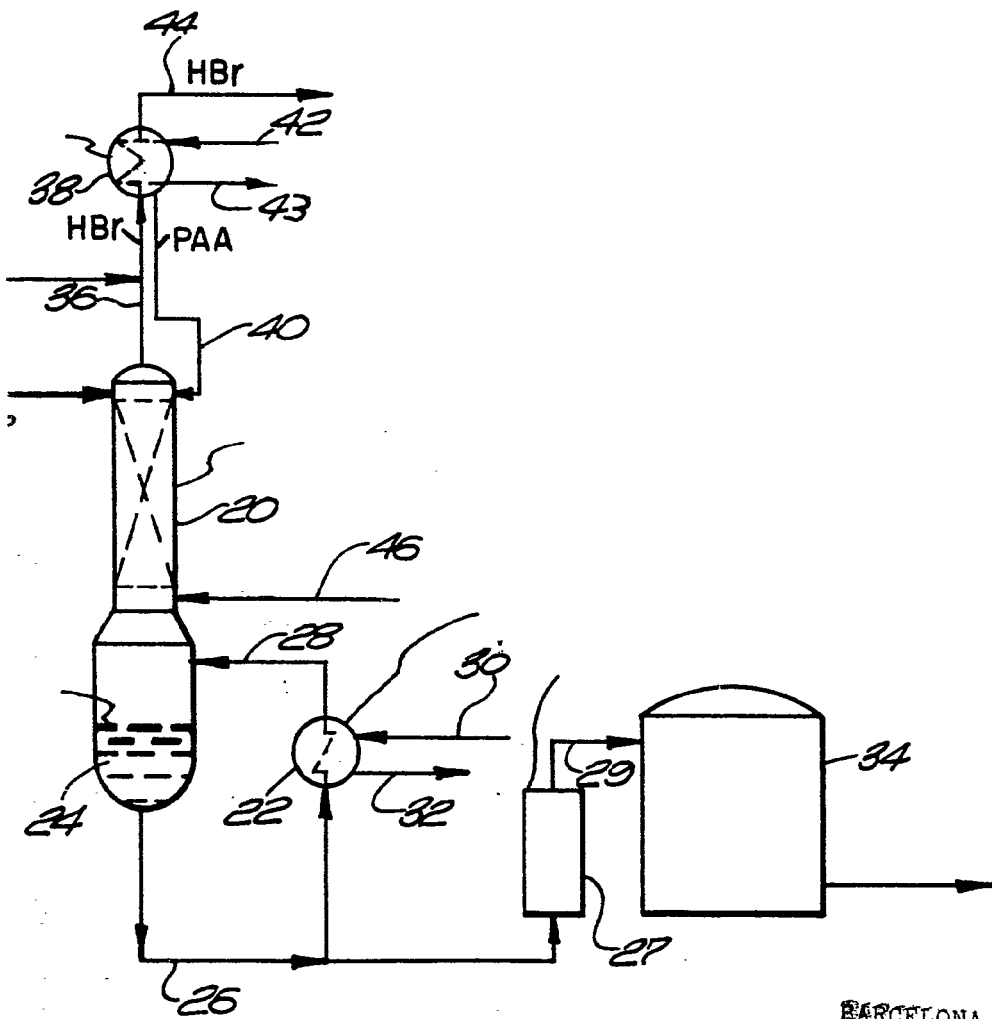
Per Positif
Emissor: J. Carbonyl

342096





342096



BARCELONA, 7 JUN. 1967

P. A. M. CURELL SUÑOL

Carbonell

Por Poder
Firmado: J. Carbonell