

370050

P.- 42.538

Kg/Hub.
OZ 68138 Span.



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION N.º
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de~~ nacionalidad alemana

con domicilio en Troisdorf, Bez. Köln, República Federal
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REALIZACION DE REACCIONES QUI-
MICAS EXOTERMICAS EN MEZCLAS HETEROGENEAS DE GAS-LI-
QUIDO", (Clase Internacional C07c)

27 SEP



El invento concierne a un procedimiento mejorado para la realización de reacciones químicas exotérmicas en mezclas heterogéneas de gas-líquido, especialmente a un procedimiento mejorado para la oxidación de una mezcla de para-xileno y de ester metílico de ácido para-tolúlico mediante oxígeno o gases que contienen oxígeno en la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico.

Aunque el invento se describe con este ejemplo especial, sus reglas de funcionamiento pueden transferirse también a otros procedimientos con reacciones exotérmicas en la fase gas-líquido, en los cuales son de importancia.

Es conocido producir éster dimetílico de ácido tereftálico oxidando para-xileno con aire en fase líquida. En este caso se oxida en primer lugar un grupo metilo del para-xileno en presencia de catalizadores de metales pesados, especialmente de sales de cobalto de ácidos orgánicos, con formación de ácido para-tolúlico, se esterifica éste con metanol para formar éster metílico de ácido para-tolúlico, que a continuación se sigue oxidando para formar éster monometílico de ácido tereftálico, y se transforma con metanol en el éster dimetílico de ácido tereftálico. En la realización técnica se oxidan y esterifican conjuntamente mezclas de para-xileno y de éster metílico de ácido para-tolúlico, y se separa el éster dimetílico de ácido tereftálico resultante desde la mezcla de reacción; a continuación el éster metílico de ácido toluílico es devuelto y sometido nuevamente, con xileno de nueva aportación, a la oxidación con aire.

A grán escala técnica se trabaja en este pro-



cedimiento de modo discontinuo o continuo, con una presión entre 7 y 11 atmósferas absolutas y a temperaturas entre 140 y 160°C. Se pretende en este caso lograr altos rendimientos de material y de espacio-tiempo con un grado de reacción con oxígeno lo más cuantitativo que sea posible, y simultaneamente a temperatura constante evacuar de la zona de oxidación el considerable calor de reacción. Con el fin de satisfacer estas exigencias, ya se ha intentado realizar la conducción de la oxidación, por un lado, y la evacuación del calor de reacción, por otro lado, en aparatos separados, siendo sustraído calor del producto por disminución de la temperatura en refrigeradores dispuestos fuera del aparato de oxidación. Las desventajas de este procedimiento consisten, en primer lugar, en que incluso con altas velocidades de circulación del producto oxidado aparece en el sistema de refrigeración una intensa formación de incrustaciones, y además de ésto son inevitables en el espacio de reacción diferencias de temperatura, que afectan desfavorablemente el posterior curso de la reacción.

También es conocido realizar el procedimiento de oxidación y la eliminación del calor de reacción en un único y mismo aparato, estando dispuesto dentro del aparato de oxidación un sistema de refrigeración, que es hecho funcionar con agua de alimentación de caldera que se evapora. En este caso, el calor de reacción de la oxidación es aprovechado para la producción de vapor de agua. Sin embargo, también dichos sistemas de refrigeración se hacen inactivos gradualmente por la deposición de productos difícilmente solubles e infusibles, tal como por ejemplo de sa



les de cobalto del ácido tereftálico, de modo que para -
conservar la capacidad de producción del sistema son nece-
sarios, a intervalos periodicos, molestos trabajos de lim-
pieza, que exigen costosos equipos, de reserva o pérdidas
5 de producción causadas por detenciones del funcionamiento.

Además, se ha intentado evacuar el calor de
reacción de la etapa de oxidación mediante refrigeración
por evaporación, separándose por evaporación desde el pro-
ducto oxidado una parte de los componentes volátiles, con-
10 densándola y devolviéndola nuevamente al reactor. Este pro-
cedimiento tiene la desventaja de que en la zona de reac-
ción, a causa de la diferencia de presión hidrostática en
la columna de oxidación resultan forzosamente diferencias
de temperatura de casi 10°C. Sin embargo, las experiencias
15 industriales han mostrado que la oxidación de mezclas de
xileno y de éster metílico de ácido toluílico transcurre
con rendimientos especialmente buenos de ácido toluílico
y de éster monometílico de ácido tereftálico a temperatu-
ras entre 140 y 145°C. En el caso de temperaturas que se
20 encuentran sobre el margen citado, incluso solo localmen-
te, aparecen pérdidas de rendimiento por la formación de
dióxido de carbono, de ácidos alifáticos inferiores y de
productos de oxidación de alto peso molecular.

En este punto se incorpora el invento y mues-
25 tra un nuevo camino de evitar de modo eficaz las dificul-
tades de los procedimientos realizados hasta ahora. Se
basa en el hecho, de por sí conocido, de que los proce-
sos de circulación en un reactor químico no solo influyen
sobre la reacción propiamente dicha sino también sobre
30 su velocidad y rendimiento, pero también simultaneamente



sobre el transporte de calor y el rendimiento volumétrico específico, a saber de modo director o incluso indirecto. En efecto, en el caso de reacciones en sistemas heterogéneos de gas-líquido se pueden gobernar ahora de acuerdo -
5 con el invento el tipo y la acción de la circulación de dos fases que aparece, con ayuda del componente de reacción gaseoso, de modo que con una distribución uniforme de temperatura y de concentración en el reactor se pueden elevar el grado de reacción de sustancias y los índices de -
10 transmisión de calor, y al mismo tiempo se puede evitar la deposición de sustancias sólidas sobre las superficies de intercambio de calor del aparato de oxidación.

El nuevo procedimiento para la realización de reacciones químicas exotérmicas en mezclas heterogeneas de
15 gas-líquido, especialmente para la oxidación de una mezcla de para-xileno y de éster metílico del ácido para-tolúilico mediante oxígeno o gases que contienen oxígeno, en la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, en presencia de catalizadores de oxidación que contienen me-
20 tales pesados, está caracterizado porque se hace reaccionar la mezcla de reacción líquida, en al menos una columna de oxidación, que contiene el sistema de refrigeración, preferiblemente de trayectoria larga, que está conectada con al menos una columna de retorno dispuesta paralelamente,
25 con el gas de reacción con una carga específica de la columna de oxidación de $0,3$ a $0,6 \text{ m}^3$ en condiciones normales de gas/m^2 y segundo, introduciéndose 60 a 80% de este gas directamente en la columna de oxidación (para la producción de un circuito de líquido) y el resto a la columna
30 de retorno (para regular la velocidad de circulación). Es



especialmente ventajosa una carga específica de la columna de oxidación hasta de $0,4 \text{ m}^3$ en condiciones normales de gas/ m^2 y segundo.

5 Con estas medidas de acuerdo con el invento se pueden acomodar los procesos de circulación en el aparato de oxidación ampliamente a las exigencias especiales de grado de reacción de sustancias, de transporte de calor y de velocidad de reacción de la reacción de oxidación.

10 Según la experiencia, especialmente la oxidación de xileno precisa una distribución uniforme de temperatura y de concentración en el sistema de reacción y, para lograr altos índices de transmisión de calor y de sustancia así como para impedir incrustaciones, prevé una buena puesta en turbulencia de la corriente, es decir se busca un movimiento de circulación lo más intenso que sea posible. Sin embargo, cuanta mayor sea la rapidez con que se hace circular el contenido del reactor, tanto más corto es el tiempo de contacto entre la fase gaseosa y la fase líquida, y tanto menos uniforme se hace el tiempo de permanencia de los componentes de reacción líquidos al aumentar la proporción de cantidad en circulación a cantidad cargada.

25 Aquí la idea del invento muestra un nuevo camino, logrando favorables proporciones de transmisión de calor y de sustancia con ayuda de una alta carga específica por sección transversal de gas de la columna de oxidación equipada con el sistema de refrigeración, ampliamente estrechada para este fin, y se evitan desfavorables deposiciones de sustancia sólida, pero además de esto, por regulación del índice de circulación mediante introducción de -

20 SEP 1969



aire en la columna de retorno, se logra un tiempo óptimo de permanencia de las dos fases, permaneciendo igual el alto rendimiento volumétrico específico.

La realización del procedimiento y los favorables resultados que se logran de este modo son explicados a continuación en relación con el reactor representado esquemáticamente en los dibujos.

El material de partida líquido es introducido por (A) en el reactor, que consta de la columna de oxidación (1) con el sistema de refrigeración, no dibujado para obtener una mayor claridad, y de la columna de retorno (2), en la parte inferior de la columna (1), introduciéndose por (B) también la mayor parte del oxígeno o de los gases que contienen oxígeno. La mezcla de reacción - atraviesa entonces, conjuntamente con el gas, la columna de oxidación hacia arriba hasta el espacio de desgasificación (3), en el cual el líquido (C) se separa de la fase gaseosa (D) que abandona el reactor, pasa por rebose a la columna de retorno y puede ser retirado en la parte inferior del reactor (4). El índice de circulación del líquido que se establece en este caso a causa de las leyes hidrodinámicas es regulado por introducción en la columna de retorno de una parte del aire de oxidación.

Para la comparación, se llevaron a cabo dos ensayos en un reactor de oxidación con un volumen nominal de 40 m^3 , que contenía un sistema de haz tubular de 240 m^2 de superficie de intercambio de calor, y tenía una proporción de altura a diámetro de aproximadamente 7:1 y en la parte inferior del reactor un tubo de circulación de líquido montado en el exterior. El diámetro característico



ó "diámetro hidráulico" de este reactor era $d_h = 358$ mm.,
y su altura de oxidación eficaz era $H = 31 \times d_h$.

En este reactor, la mezcla de reacción de para-xileno y de éster metílico de ácido para-tolúilico, en
5 la proporción de aproximadamente 1:1,5 fué oxidada con sal
de cobalto disuelta en calidad de catalizador de oxidación,
a una presión de 7 atmósferas absolutas y a una temperatura
de 150°C, mediante oxígeno del aire.

La carga específica de aire de la sección li-
10 bre transversal de oxidación era de $0,21 \text{ m}^3$ en condiciones
normales / m^2 de sección transversal de reactor y segundo.
Al comenzar el ensayo, es decir con el haz tubular limpio,
se comprobó una diferencia de temperaturas de 25°C entre
el producto y el agente refrigerante. Más tarde, a causa
15 de los productos de oxidación que se depositaban en el -
reactor, esta diferencia de temperatura aumentó a 40°C, de
manera que se debió reducir la carga específica de aire a
 $0,16 \text{ m}^3$ en condiciones normales/ m^2 de sección transversal
de reacción y segundo. Además, era necesario eliminar des-
20 de el reactor las deposiciones de sustancia sólida cada
tres meses, debiéndose parar totalmente esta parte de la
instalación.

Por el contrario, cuando se trabajó de acuer-
do con el invento en un aparato de oxidación con el mismo
25 volumen nominal, la misma proporción de altura a diámetro
y la misma superficie de intercambio de calor, el cual,
sin embargo, por estrechamiento del espacio de reacción,
contenía un espacio de retorno de la misma altura, con un
diámetro hidráulico reducido a $d_h = 200$ mm mediante este es-
30 trechamiento y una altura de oxidación eficaz referida a

20 SEP



ésto de $H=56 \times d_h$, se pudo oxidar la misma mezcla de reacción que en el ensayo comparativo con una carga de aire específica y constante de la sección transversal de la columna de oxidación, de $0,4 \text{ m}^3$ en condiciones normales/ m^2 y segundo, encontrándose en 19°C la diferencia de temperaturas entre producto y agente de refrigeración, en la sección. El transporte de calor fué mejorado por lo tanto de modo totalmente decisivo, y con ello se pudo reducir la temperatura de reacción a 140°C . El rendimiento y grado de reacción del reactor permanecen además de ello constantes sin limpieza, incluso después de un funcionamiento de 12 meses.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 29 de Agosto de 1.968, bajo el número P 17 92 402.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la realización de reac



2053

ciones químicas exotérmicas en mezclas heterogéneas de gas-líquido, especialmente para la oxidación de una mezcla de para-xileno y de éster metílico de ácido para-tolúlico mediante oxígeno o gases que contienen oxígeno en la
5 preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, en presencia de catalizadores de oxidación que contienen metales pesados, caracterizado porque se hace reaccionar la mezcla de reacción líquida en al menos una columna de oxidación que contiene el sistema de refrigeración, preferi-
10 blemente de trayectoria larga, que está en conexión con al menos una columna de retorno dispuesta paralelamente de la misma longitud, con el gas de reacción, con una carga específica de la columna de oxidación dentro del margen de 0,3 a 0,6 m³ en condiciones normales de gas/m² .segun-
15 do, siendo introducido 60 a 80% de este gas directamente en la columna de oxidación y el resto en la columna de re-
torno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la oxidación con una
20 carga específica de la columna de oxidación de 0,4 m³ en condiciones normales de gas/m² y segundo.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se utiliza una columna de oxidación cuyo diámetro hidráulico d_h se encuentra entre
25 190 y 210 mm y cuya altura de oxidación eficaz H es 50 a 60 veces mayor que éste diámetro hidráulico.

4.- Procedimiento para la realización de reacciones químicas exotérmicas en mezclas heterogéneas de gas-líquido.

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que



antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

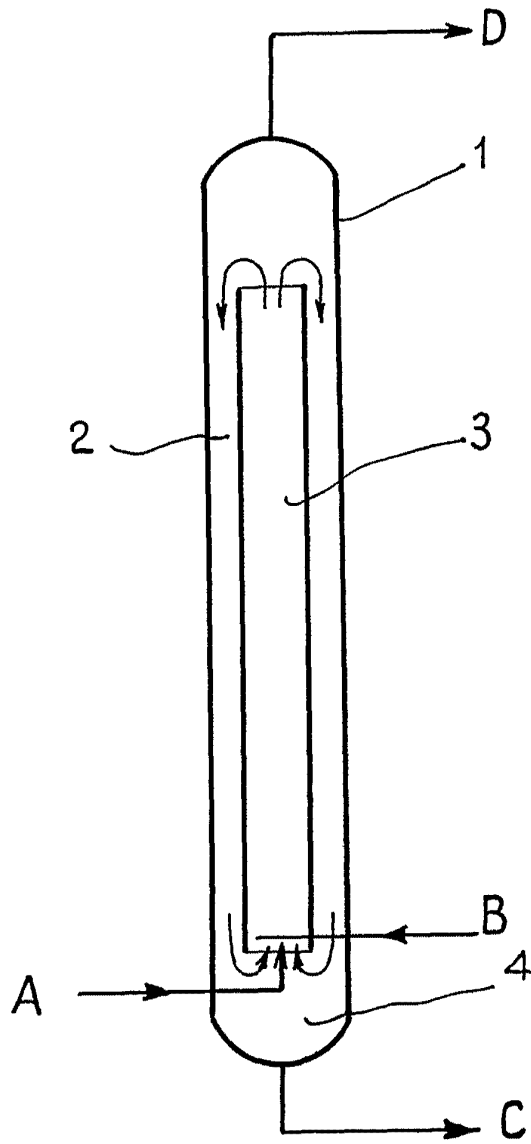
Madrid,

P.A.

Alfredo
Por medio de

17-9-69

PBG.



ESCALA VARIABLE

Q. U. U.