

P.- 42.929

No EP-69-111



373890

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE	C-07
SUBCLASE	C

para solicitar **PATENTE DE INVENCION** por **20 años**

a nombre de **EL PASO PRODUCTS COMPANY**

entidad / de nacionalidad **norteamericana**

con domicilio en **7th Street and North Grant Street, Odessa,
Tejas, Estados Unidos de América**

por: **"UN PROCESO PARA LA PREPARACION Y RECUPERACION DE
LOS COMPONENTES DE UNA MEZCLA"**

(Clase Internacional C07c)

20.11.69



Este invento se relaciona a un proceso para la formación, recuperación y separación de ácidos orgánicos y particularmente, se relaciona a un proceso para separar ácidos carboxílicos intermezclados los cuáles están contaminados con materiales catalíticos, materiales de alquitrán, cuerpos de color o productos de degradación. Este invento se relaciona específicamente a un proceso en el cual los co-productos volátiles, no extraíbles del agua, de la oxidación de aire de ciclohexano son sometidos a una oxidación ulterior bajo condiciones hidrolíticas, esterificados en una solución acuosa, extraídos y separados en componentes biésteres de ácidos policarboxílicos, por los cuales los ésteres o ácidos son recuperados separadamente.

Descripción del Arte Anterior

El ácido adípico, por supuesto, es usado en grandes cantidades para la producción de nylon por reacción con diaminas de alquileno para producir poliamidas capaces de ser hiladas en fibras teniendo una cantidad de características deseables. Como resultados se han desarrollado una cantidad de procesos para la preparación de ácido adípico. Uno de los procesos más preferidos para hacer ácidos adípicos en cantidades comerciales es la oxidación de dos etapas del ciclohexano, siendo la primera etapa un paso parcial de oxidación usando aire u oxígeno para producir productos parcialmente oxidados comprendiendo primeramente el ciclohexanol y la ciclohexanona, esta mezcla es frecuentemente llamada "anolona", también como cantidades pequeñas de ácidos bicarboxílicos y precursores de ácidos bicarboxílicos, y una cantidad sustancial de ciclohexano no reaccionado el cual es reciclado en un proceso continuo. En la

373890



segunda etapa de esta reacción, el ciclohexanol y ciclohexanona, que están contenidas en una fase orgánica después de la separación de la fase acuosa, son oxidados con ácido nítrico a una temperatura elevada para producir una mezcla
5 de oxidato resultante comprendiendo una cantidad mayor de ácido adípico y cantidades más pequeñas de otros materiales incluyendo otros ácidos bicarboxílicos tales como el ácido glutárico y el ácido succínico también como componentes catalíticos y ácido nítrico agotado. La profesión conoce
10 bien una cantidad de procesos para la recuperación del producto del deseado ácido adípico también como los componentes de los co-productos. Los procesos, y diferentes mejoras de éstos, han sido descubiertos, por ejemplo, en las U.S. Patent Nos. 2.439.513; 2.557.282; 2.791.566; 2.840.607; 2.971.010; y 3.338.959.

15 En este proceso de oxidación de dos etapas, se ha descubierto de que la en la primera, ó etapa de oxidación de aire, se obtiene, además de los productos de oxidación parcial comprendiendo ciclohexanol y ciclohexanona,
20 una cantidad de co-productos que no son ideales para usarse en el paso de oxidación de ácido nítrico. De esta forma, en esta reacción de oxidación de aire, se obtiene una fase orgánica conteniendo el ciclohexanol deseado y los productos de ciclohexanona también como el material inicial
25 de ciclohexano y una fase acuosa de materiales de co-producto indeseables comprendiendo cantidades pequeñas de ácidos monobásicos, una cantidad más grande de ácidos bibásicos, tales como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, también como una cantidad considerable
30 de ácidos monobásicos oxigenados tales como ácido



-Hidroxihexanóico y cantidades mayores de lactones, ésteres y ésteres poliméricos.

5 Como indicado anteriormente, una cantidad grande de esta fracción de co-producto acuoso es normalmente sacada del producto de oxidación de aire y éste último, después de una purificación ulterior, es pasado al paso de la oxidación de ácido nítrico. Una técnica preferida para sacar una porción de esta fracción de co-producto acuoso del efluente del reactor de oxidación de aire consiste esencialmente de llevar a cabo una extracción de agua en el efluente del reactor o en el efluente del reactor del cual una porción del ciclohexano no convertido ha sido sacada. La fase acuosa, después de llevar a cabo esta extracción, contiene una cantidad pequeña de ciclohexanol y ciclohexanona y cantidades mayores de compuestos solubles en agua y parcialmente solubles en agua. La concentración de éste extracto de agua o mejor dicho de este extracto acuoso por volatilización resulta en la supresión de una porción grande de agua que puede ser vuelta a usar en el proceso de extracción, y en la supresión de casi todo el ciclohexanol y ciclohexanona también como otros compuestos volátiles. Estos pueden luego ser devueltos al tren de purificación del proceso de oxidación de aire,

10

15

20

25 La incorporación de la mezcla no-volátil resultante, la cual, como indicado, contiene ácidos monobásico y bibásicos también como ácidos monobásicos oxigenados, lactones, ésteres y ésteres poliméricos, directamente al alimentador del paso de oxidación de ácido nítrico del proceso del ácido adípico, resultará en un aumento en la producción de ácido adípico por unidad de ciclohexano consumida.

30



Pero, hay desventajas prácticas para hacer ésto. De este modo, hay aumentos desordenados en la consunción de ácido nítrico, en la producción de espuma dentro de la mezcla de reacción, en formaciones sin gas y en la producción de ácido succínico y glutárico. Estas desventajas causan una reducción significativa en la capacidad de producción de una planta de ácido adípico de un tamaño dado y de este modo gana en peso al aumento de la producción de ácido adípico. Por otro lado, la purificación del ácido adípico y otros compuestos valiosos presentes en la solución acuosa concentrada de co-productos no-volátiles extraíbles es también impráctico debido a la compleja naturaleza de la mezcla. Por lo tanto, como un resultado de las dificultades mencionadas, esta mezcla de coproducto es generalmente tratada como desperdicio, la disposición de la cual en si misma es un proceso caro.

Una patente reciente, U.S. Patent No. 3.365.490, está relacionada con este problema y descubre un proceso para la oxidación de ácido nítrico de este material de coproducto aparte de la oxidación de ácido nítrico del producto principal resultante del proceso de oxidación de aire y usando condiciones de reacción diferentes de las usadas en el paso de oxidación de ácido nítrico. Mientras que este procedimiento de patente anterior provee producciones aumentadas de ácido adípico relativas a las producciones de los otros ácidos bibásicos, no obstante, los ácidos bibásicos producidos por este proceso son difíciles de separar, ambas de la mezcla de reacción como de una de otra, debido a la presencia de relativamente grandes cantidades de ácido succínico y ácido glutárico que son producidos en el



proceso. Básicamente, esta patente provee una mejora que comprende la concentración del efluente del oxidador de aire a más o menos 60-80% ciclohexano, extrayendo una porción útil de los co-productos no volátiles de la fase orgánica con agua, concentrando el extracto acuoso y empleando el vapor resultante para destilar por vapor de ciclohexanol y la ciclohexanona fuera de la porción inútil del residuo no-volátil restante en la fase orgánica y oxidando el residuo del extracto acuoso a ácido adípico con ácido nítrico acuoso de 30-70% a una baja temperatura (35-60°C) en presencia del agregado No. 2. El producto resultante es una mezcla de ácidos bicarboxílicos, los cuales, como señalado anteriormente, es aún difícil para separar. Bastante obviamente, por lo tanto, esta patente no provee medios por los cuales los otros ácidos presentes pueden ser recuperados y la producción de los productos deseables puede ser llevada al máximo.

También hay procesos conocidos en el arte por los cuales una mezcla de ácidos bicarboxílicos puede ser tratada para separación de los ácidos unos de otros. Así, la U.S. Patent 2.824.123 describe un proceso para la separación de ácidos bicarboxílicos formando los biésteres de éstos en una manera convencional y destilando los ésteres por técnicas convencionales para efectuar separación parcial y enfriando las fracciones destiladas para cristalizar los ésteres de los ácidos. Así, esta patente describe un proceso para la separación de ácidos bicarboxílicos unos de otros pero no donde tales ácidos son contenidos en una corriente de oxidatos. Similarmente, la compañera U.S. Patent 2.824.122 describe un proceso para la supersión selec-



5 tiva de ácidos bibásicos de las corrientes acuosas convirti-
tiendo los ácidos en derivados de éster con un alcohol no
miscible en agua y sacando el agua de éstas durante el pa-
so de esterificación. En este último proceso un agente azeo-
trópico es frecuentemente agregado a la mezcla para aumen-
tar la eficiencia de la supresión de agua. Ninguna de es-
tas patentes sin embargo, descubre procesos por los cuales
los ácidos policarboxílicos resultantes de la oxidación
de ácido nítrico pueden ser separados de la corriente acuo-
10 sa y unos de otros de modo de recuperar todos los produc-
tos deseables y útiles.

Estamos de acuerdo de que aún queda una necesi-
dad en el arte de procesos por los cuales los productos va-
liosos puedan ser recuperados efectivamente del extracto
15 de co-productos acuoso obtenido de la oxidación de aire del
ciclohexano que puede ser empleado para producir el máximo
de ácido adípico y resulte en una aumentada eficacia del
proceso en general.

Resumen del Invento

20 Estamos de acuerdo que es un objetivo de este in-
vento el proveer un proceso para aislar ácidos bibásicos
orgánicos de una composición acuoso heterogénea obtenidos
de la oxidación de aire del ciclohexano.

Otro objeto de este invento es proveer un proce-
25 so para formar, recuperar y aislar ácidos policarboxílicos
orgánicos difícilmente separables de una corriente de purga
que ha sido aislada de la oxidación de aire del ciclohexano
por la cual los ácidos son convertidos en ésteres y los
ésteres son obtenidos como una mezcla o separados unos de
30 otros.

373890



Otro objetivo ulterior de este invento es proveer un proceso para tratar el extracto acuoso concentrado de co-productos resultante de la oxidación de aire del ciclohexano con ácido nítrico, tratando la mezcla resultante con un alcohol no miscibles en agua para formar los ésteres de los ácidos contenidos en ésta mientras que se extrae simultáneamente los ésteres con un solvente no miscible en agua y recuperando los ésteres resultantes separadamente o como una mezcla de éstos.

Otros objetos y ventajas del invento serán aparentes al continuar con la descripción de éste.

En satisfacción de los objetivos siguientes y las ventajas el proceso de este invento provee un procedimiento para la recuperación y aislamiento de los productos valiosos obtenidos de la solución extrayente de agua concentrada de co-productos de la oxidación de aire del ciclohexano, el cual comprende el tratamiento de la solución acuosa con ácido nítrico para hidrolizar lactones, ésteres y ésteres poliméricos presentes y completar la oxidación de componentes oxidizables, tratando la mezcla con un alcohol no miscible en agua para esterificar los ésteres presentes, tratando la mezcla en esterificación con un solvente no miscible en agua, preferiblemente simultáneamente, para extraer los ésteres formados de la mezcla acuosa, separando las resultantes capas acuosa y orgánica y recuperando los ésteres del extracto orgánico. El proceso de este invento también provee un procedimiento continuo para efectuar estas separaciones por las cuales los componentes oxidizables son oxidados en componentes deseables y la mezcla oxidada resultante es tratada por formación y separa-



ción de ésteres, preferiblemente por extracción simultánea, por la cual los ésteres son sacados y separados unos de otros y el solvente extractor no miscible en agua es recuperado para volverse a usar en el proceso continuo.

5

Breve Descripción del Dibujo

Ahora se hace referencia al dibujo adjunto a este invento el cual describe en forma esquemática un proceso continuo para llevar a cabo el proceso de este invento.

Descripción de las Incorporaciones Preferidas

10

Como indicado anteriormente, el proceso de este invento se relaciona con el tratamiento de una mezcla recuperada de la oxidación de aire del ciclohexano, cuya oxidación es bien conocida en el arte anterior y no necesita de una mayor descripción para propósitos de ilustración del presente invento.

15

Al terminar el paso de esta oxidación de aire, se recupera una mezcla de los productos de oxidación parcial deseados comprendiendo ciclohexanol y ciclohexanona en mezcla con ciclohexano no reaccionado y una fase acuosa de co-productos indeseables. Como indicada antes, la técnica preferida para sacar esta fracción de co-producto del efluente del reactor de oxidación de aire de modo de no alimentarlo directamente al paso de la oxidación de ácido nítrico, es la de llevar a cabo una extracción de agua en el efluente del reactor o en el efluente del reactor del cual se ha sacado una porción de ciclohexano no convertido. La fase acuosa resultante, después de llevar a cabo esta extracción, contiene una pequeña cantidad de ciclohexanol y ciclohexanona y cantidades mayores de compuestos solubles en agua y parcialmente solubles en agua.

20

25

30



Después de la extracción la fase orgánica es purificada para recuperar el ciclohexano no convertido y para producir un alimento conteniendo primariamente el ciclohexanol y la ciclohexanona. Esto es llevado directamente al paso de oxidación de ácido nítrico para su conversión en ácido adípico. La concentración del extracto acuoso por volatilización resultará en la supresión de una gran porción de agua que puede volverse a usar en el paso de extracción y en la supresión de casi todo el ciclohexanol y la ciclohexanona también como otros compuestos volátiles. Estos materiales últimos pueden ser devueltos al tren de purificación del proceso de oxidación de aire.

La solución de extracto acuoso de co-productos concentrada resultante contiene pequeñas cantidades de ácidos monobásicos, principalmente ácido butírico, valérico y caprónico; cantidades más grandes de ácidos bibásicos, principalmente ácido oxálico, succínico, glutárico y adípico; cantidades considerables de ácidos monobásicos oxigenados, particularmente ácido -hidroxihexanóico, también como grandes cantidades de lactones, ésteres, y ésteres poliméricos. Como sugerido aquí anteriormente, la incorporación de esta mezcla directamente al alimento del paso de la oxidación de ácido nítrico del proceso del ácido adípico resulta en una cantidad de desventajas.

En el presente invento, la solución de extracto acuoso concentrado de co-productos es empleada para preparar biésteres de los ácidos oxálico, succínico, glutárico y adípico, ya sea como una mezcla o preferiblemente separados unos de otros, y si se desea, los ácidos bibásicos pueden ser recuperados de los biésteres correspondientes por

25 NOV 1969



5 cualquier técnica, tal como la hidrólisis. Así, el presente invento provee un proceso por el cual esta solución de extracto acuoso concentrado de co-productos es sometida a un tratamiento ulterior y separado para completar la conversión en ácidos bibásicos y para proveer una separación eficiente y económica de los ácidos bibásicos de la mezcla del producto así obtenida en la forma de sus ésteres.

10 Esta separación de los ácidos bibásicos es obtenida por tratamiento con un alcohol para formar una mezcla esterificadora, y en un aspecto altamente preferido, extrayendo simultáneamente los ésteres para promover una conversión de biácidos en biésteres, y luego separar fácilmente uno de otro por procedimientos convencionales de destilación.

15 En el tratamiento de esterificación, la solución biácida puede ser tratada con el alcohol, y luego extraída con el solvente no miscible en agua. Sin embargo, como la esterificación es una reacción de equilibrio, una incorporación altamente preferida de este invento es extraer ésteres de la mezcla con el solvente no miscible en agua simultáneamente o mientras están siendo esterificados ya que

20 sirve para alterar el equilibrio y formar más ésteres los cuales son extraídos luego simultáneamente.

25 Al practicar el proceso, la solución de extracto acuoso concentrado de co-productos es sometida a oxidación de ácido nítrico bajo condiciones hidrolíticas. De este modo, en este paso, la solución de extracto acuoso es alimentada a la vasija de reacción, o pre-reactor, para mezclarla con ácido nítrico acuoso a temperaturas moderadas. El ácido nítrico está en una concentración de más o menos

30 30 á 60% preferiblemente más o menos 40 a 60% de fuerza.

21.11.69

373890



Se agrega suficiente ácido nítrico para teoreticamente oxidar todos los componentes oxidizables presentes, con una cantidad igual por volúmen usualmente más que suficiente. En este pre-reactor la temperatura es mantenida de más
5 menos 30 a 60°C bajo tales condiciones alguna oxidación bajo condiciones hidrolíticas toma lugar y los lactones, y esterres y esterres poliméricos presentes en la mezcla son hidrolizados.

Luego, la mezcla de este pre-reactor entra en
10 el reactor de oxidación primaria donde se completa la oxidación a una temperatura de 75 a 125°C, preferiblemente 90 a 100°C. En este reactor el aire es también preferiblemente agregado en cantidades suficientes para oxidar el co-producto óxido nítrico formado en la reacción a dióxido
15 nitrogeno. Los gases del reactor son separados de la mezcla y dejados salir para recuperación convencional o descartados. Como resultado de la pre-reacción y los pasos de reacción de oxidación, el producto de oxidación del reactor comprende una solución acuosa conteniendo ácido nítrico
20 no usado con pequeñas cantidades de ácidos monobásicos y grandes cantidades de ácidos bibásicos.

Este producto de reacción o producto de oxidación viniendo del reactor es enfriado hasta abajo de más o menos 60°C y alimentado a un contenido para mezclarse con
25 un alcohol miscible en agua. Preferiblemente se agrega el alcohol en más o menos las mismas cantidades por volúmen pero por lo menos se debe agregar suficiente alcohol para esterificar todos los ácidos orgánicos presentes en el área de mezcla. Se puede emplear cualquier alcohol en este paso
30 para efectuar la esterificación pero, preferiblemente, se



utilizan los alcoholes de bajo alkil tales como los que
contienen de 1 a 10 átomos de carbón e incluyendo por ejem-
plo, metanol, etanol, alcohol propil, alcohol isopropil,
alcohol butil, alcohol s-butil y los símiles. Obviamente,
5 los polioles también podrían emplearse si efectuaran la es-
terificación de la mezcla. Sin embargo, los alcoholes de
bajo alkil, y preferiblemente metanol, representan alcoho-
les especialmente preferidos para su uso en este paso de
esterificación debido a su bajo costo, fácil reactividad
10 y mayor facilidad de fraccionamiento de los ésteres.
Obviamente, las mezclas de alcoholes también pueden usarse.

Después de la adición del alcohol la mezcla re-
sultante es agitada vigorosamente para mezclar el producto
de oxidación y las corrientes de alcohol, preferiblemente
15 a una temperatura mayor a la de ambiente o a más o menos 40
-60°C preferible 50°C, con un promedio de tiempo de sus-
pensión de menos de 1 hora, Estas condiciones son conside-
radas como suficientes para establecer un equilibrio entre
los ácidos orgánicos, el alcohol y los ésteres de los áci-
dos orgánicos que son formados.
20

Después que los reactores han sido bien conecta-
dos, la solución acuosa homogénea resultante conteniendo
el alcohol es alimentada a un extractor que puede ser un
extractor simple, una serie de mezcladores-acomodadores,
25 una torre o una columna designada para extracción contraco-
rriente o con la corriente. Obviamente, cualquier tipo de
extractor puede ser usado en este paso. En el extractor se
provee íntimo contacto entre la solución acuosa y un sol-
vente extractor no miscible en agua que se agrega al extrac-
tor simultáneamente con la solución acuosa homogénea. El
30



solvente extractor no miscible en agua que es agregado pue-
de ser cualquier solvente que no sea miscible con agua y
que operará para extraer los ésteres presentes de la solu-
ción acuosa. Los solventes no miscibles adecuados que son
5 particularmente adecuados para este aspecto del proceso
incluyen los hidrocarburos aromáticos, materiales polari-
zables y solventes polares como opuesto a materiales que
no muestran estas características. En general los hidro-
carburos aromáticos tales como el benceno, tolueno, xile-
10 no, etilenbenceno y los similares también como los hidro-
carburos alifáticos alogenados y los aromáticos tales como
el cloroformo, clorobenceno, biclorobenceno y los similares
son más adecuados. También en ciertos casos los materiales
no miscibles en agua tal como los ácidos pelargónicos, y
15 los similares también se pueden usar. En general, sin em-
bargo, cualquier material que es sustancialmente no misci-
ble en agua y que extraerá una buena porción de los éste-
res puede ser empleada en este aspecto del proceso. De es-
tos solventes extractivos varios, el benceno es especial-
20 mente adecuado como solvente no miscible ya que se puede
conseguir fácilmente, químicamente inerte, fácil para recu-
perar y proveer resultados buenos y consistentes.

En el extractor, es necesario un contacto íntimo
entre el líquido y el solvente extractivo no-miscible en
25 agua, que debe mantenerse, Preferiblemente el solvente no
miscible es alimentado al extractor de modo de elevarse
a través de la solución acuosa mientras fluye hacia abajo
de modo de proveer contacto contracorriente en el extrac-
tor y por lo tanto efectuar un buen contacto. Mientras és-
30 to ocurre los ésteres de los ácidos orgánicos en la solución



acuosa conteniendo el alcohol se transfieren al solvente no miscible. Simultáneamente, una vez que se ha establecido un buen contacto, el equilibrio en la fase acuosa es alterado por la supresión de los ésteres, proveyendo de este modo una fuerza de dirección para la formación de más ésteres al continuar la extracción. De esta forma, por reacción continua, prácticamente todos los ácidos en la corriente que sale del reactor son transformados en ésteres que dejan el extractor en la solución extractora no miscible en agua. Por lo tanto, un aspecto importante del invento es la extracción simultánea de los ésteres al ser formados de modo que se obtenga una conversión completa sustancial a biésteres.

Durante el proceso de extracción, el agua de lavado es alimentada preferiblemente por la parte de arriba del extractor de modo de lavar al extracto, sacando así cualquier rastro del alcohol y el ácido nítrico.

Cuando se emplea una columna, esta agua continúa hacia abajo de la columna y es finalmente mezclada con la solución de alcohol ahora despojada de los ácidos orgánicos salen del extractor y son alimentadas a un removedor de alcohol que puede ser meramente una columna de destilación operada para sacar el alcohol no reaccionado de la solución acuosa. Este alcohol es destilado por arriba y reciclado al tanque de mezcla. La solución acuosa conteniendo el ácido nítrico deja el fondo de esta columna y se devuelve al pre-reactor para volverse a usar en el proceso continuo. El removedor de alcohol también puede operarse con un tirón lateral para sacar el agua, aumentando de este modo la concentración de ácido nítrico fuera del fondo de la columna



o reactor. Si se desea, este tirón lateral de agua puede ser usado en parte como el agua de lavado en el extractor.

5 El extracto no miscible conteniendo los ésteres deja el extractor y es alimentada a un removedor no miscible en agua. Esto es preferiblemente una columna de destilación operada para recuperar el solvente no miscible en agua de la mezcla cruda de biésteres. El solvente no miscible recuperado es luego, preferiblemente, alimentado de nuevo al extractor para propósitos de extracción ulterior, El removedor no miscible en agua es preferiblemente 10 equipado con un tirón lateral para sacar las pequeñas cantidades de cualquier éster de ácidos monobásicos que puedan estar presentes en la mezcla. Estos productos pueden luego ser dispuestos como se desee, tal como por destilación para efectuar la separación y recuperación basadas en la 15 diferencia de los puntos de ebullición, o pueden ser hidrolizados para formar los ácidos monobásicos para la recuperación.

20 La fracción cruda de biéster, despojada del solvente no miscible y los ésteres de los ácidos monobásicos y comprendiendo los biésteres de los ácidos bibásicos presentes, es sacada del removedor no miscible en agua y alimentada a un refinador, siendo el refinador una columna de destilación operada para destilar el biéster de más bajo 25 punto de ebullición presente, por ejemplo, el biéster de ácido oxálico. Simultáneamente el biéster del ácido succínico es sacado del costado de la columna y los ésteres más pesados y las impurezas son sacadas del refinador y pasadas a un segundo refinador que es operado para destilar el biéster del ácido glutárico por arriba y el biéster del ácido 30



adípico como un tirón lateral dejando los terminales pesados al fondo del segundo refinador, Estos terminales pesados, aunque una pequeña fracción del original se alimenta al primer refinador, contienen además de los materiales alquitranosos altamente ebullidores, una porción de los monoésteres de los ácidos bibásicos y algunos anhídridos succínicos y glutárico producidos en el tren de purificación. Si se desea estos materiales recuperables pueden ser volatili-
5
10
15
20
25
30

Se habrá notado por lo anterior que el proceso provee medios por los cuales los biésteres de cada uno de los ácidos bicarboxílicos presentes en la mezcla son recuperados separados unos de otros, del agua y del ácido nítrico presente y los monoésteres de éstos ácidos bibásicos también como los ésteres de los ácidos monobásicos. Si se desea estos biésteres pueden ser tratados ulteriormente como por hidrólisis para recuperar los ácidos bibásicos o los biésteres pueden ser usados como se desee.

Se notará al considerar el proceso anterior, que se provee un medio efectivo por el cual el extracto de agua considerado aquí anteriormente como un desperdicio es tratado efectivamente por una serie de operaciones que proveen la máxima utilización de los ácidos bibásicos valiosos y los componentes del precursor del ácido bibásico contenidos en el extracto de agua y así provee un medio por el cual el proceso de ácido adípico de dos pasos descrito aquí anteriormente gana aumentada eficacia.

Ahora se hace referencia al dibujo adjunto a esta



5 aplicación don de una incorporación trabajadora específica
de un proceso continuo es iniciada usando metanol como el
alcohol y benceno como el extractor. En el dibujo se verá
que una solución acuosa concentrada de la mezcla de co-
10 productos, recuperada de la oxidación de aire del ciclo-
hexano, es alimentada a través de la línea 31 al pre-reactor
12 donde es mezclada a una temperatura baja de más o
menos 30°C con ácido nítrico acuoso de 50% entrando por
la línea 33. En el pre-reactor 12, en presencia del ácido
15 nítrico y agua, los lactones, ésteres y ésteres poliméri-
cos se hidrolizan, y se efectúa algo de oxidación. La mez-
cla de pre-reactor 12 entre luego al reactor 13 donde se
completa la oxidación a una temperatura de más o menos
95°C. También se agrega aire al reactor 13 a través de la
20 línea 37 en cantidad suficiente como para oxidar el óxido
de nitrógeno formado en la reacción de dióxido de nitróge-
no. Los gases son separados de la reacción en mezcla y de-
sahogados por la línea 32 para recuperación convencional
o son descartados.

20 El producto de oxidación del reactor 13 consiste
de una solución conteniendo ácido nítrico no usado; peque-
ñas cantidades de los ácidos monobásicos, principalmente
ácidos butírico, valérico y caprónico, y grandes cantidades
de ácidos dibásicos: oxálico, succínico, glutárico y adí-
25 pico. Este producto de oxidación, después de enfriarse has-
ta 50°C, es alimentado a un tanque de mezcla 14 a través
de la línea 38 y allí se mezcla con más o menos igual vo-
lúmen de metanol, el cual entra a través de la línea 39.
El tanque de mezcla 14 es diseñado para mezclar muy bien
30 las dos corrientes de metanol y el producto de oxidación,



mantenga la mezcla a más o menos 50°C, y provea un tiempo de suspensión de más o menos 30 minutos. Las condiciones establecen un equilibrio entre los ácidos orgánicos, el metanol, y los ésteres de metil de los ácidos orgánicos.

5 DEL tanque de mezcla 14, la solución acuosa homogénea conteniendo el metanol entra en el extractor 15 a través de la línea 41. El extractor 15 puede ser una serie de mezcladores-acomodadores, una torre o columna diseñada para extracción continua contracorriente o con la corriente, o cualquier otro tipo de extractor. El extractor 15 en esta incorporación provee contacto contracorriente entre la solución acuosa y el solvente extractivo no miscible en agua, el cual en este caso es benceno.

15 Tipicamente, el extractor 15 es una columna rellena a la cual se alimenta con el solvente extractor: benceno, a través de la línea 45 cerca del fondo y se eleva a través de la solución acuosa que fluye hacia abajo en forma contracorriente de una posición de entrada debajo de la parte superior de la columna. Cuando ocurre este flujo contracorriente, los ésteres de metil de los ácidos orgánicos en la solución acuosa conteniendo metanol se transfieren al solvente de benceno. El equilibrio en la fase acuosa es alterado por la supresión de los ésteres de metil, proveyendo así una fuerza de dirección para la formación de más ésteres de metil. Debido a este cambio, inducido por el solvente, del equilibrio a través de continua extracción y continua reacción, prácticamente todos los ácidos en la corriente acuosa que sale del reactor 13 son transformados en ésteres de metil que son disueltos por el benceno y salen del extractor 15 en el extracto de benceno a través de



la línea 52.

En esta incorporación, agua de lavado es alimentada a la parte superior del extractor 15 durante la operación de extracción a través de la línea 47 de modo de lavar el extracto de benceno y por lo tanto borrar rastros de metanol y ácido nítrico de allí. Este extracto de agua continúa fluyendo hacia abajo de la columna en contracorriente al extracto de benceno, y es mezclado finalmente con la solución acuosa conteniendo metanol al salir del extractor 15 a través de la línea 51.

El agua de lavado y la solución de metanol acuoso, ahora despojadas de los ácidos orgánicos, salen del extractor 15 a través de la línea 51 y son alimentadas al removedor de metanol 16. Típicamente esta es una columna de destilación que es operada para sacar el metanol no reaccionado de la solución acuosa. El metanol es destilado en la parte superior y es reciclado para mezclarse en el tanque de mezcla 14 para propósitos ulteriores de esterificación a través de la línea 40 vía la línea 39 donde es combinado con cualquier arreglo de metanol necesario.

Durante este proceso, la solución acuosa conteniendo el ácido nítrico sale por el fondo del removedor de metanol 16 y se regresa al pre-reactor 12 para un uso posterior con un arreglo de ácido nítrico a través de la línea 34. El removedor de metanol 16 es también operado con un tirón lateral 53 para sacar el agua separadamente y por lo tanto aumentar la concentración del ácido nítrico que sale por el fondo de la columna. Si se desea, esta agua del lado lateral puede ser usada, en parte, como el agua de lavado juntando las líneas 53 y 47.

373890



5 El extracto de benceno que sale del extractor
15 a través de la línea 52 es alimentado al removedor de
benceno 17. Este removedor es preferiblemente una columna
de destilación que es operada de modo de recuperar el ben-
ceno de la mezcla de éster de dimetil cruda. El benceno
recuperado es sacado a través de la línea 45 y alimentado
de nuevo al extractor 15 para extracción posterior. El re-
removedor de benceno 17 es equipado posteriormente con una
gaveta lateral 55 para la supresión de la pequeña cantidad
10 de ésteres de metil de los ácidos monobásicos que están
presentes y se consideran como terminales ligeros. La frac-
ción de éster de dimetil cruda, despojada de benceno y és-
teres de metil de ácidos monobásicos, es sacada de la por-
ción inferior del removedor de benceno 17 y alimentada a
15 una Refinador número 1 (18).

El Refinador Número 1 es una columna de destila-
ción que es operada para destilar dimetil oxalato por la
parte superior a través de la línea 62 para almacenamiento
y/o recuperación de ácido oxálico y metanol, para producir
20 dimetil succinato a través de la gaveta lateral 63 para al-
macenamiento y/o recuperación de ácido succínico y metanol,
y para aislar los ésteres más pesados y las impurezas del
fondo para transmitirlo al Refinador Número 2 a través de
la línea 64.

25 El Refinador Número 2 es operado para destilar
dimetil glutarato por la parte superior a través de la lí-
nea 66 para almacenamiento y/o recuperación de ácido glutá-
rico y metanol, para producir dimetil adipato a través de
la gaveta lateral 67 para almacenamiento y/o recuperación
30 de ácido adípico y metanol, y para aislar los terminales

373890



5 pesados del fondo para disponer de éstos como desperdicios
a través de la línea 68. Estos terminales pesados, aunque
una pequeña fracción del original alimenta al Refinador
Número 1, contienen, además de los materiales alquitranos-
10 sos, una porción de los ésteres monometil de los ácidos bi-
básicos y unos anhídridos succínicos y glutáricos que son
formados en el tren de purificación del invento, definido
aquí como consistente del removedor de benceno 17, del Re-
finador número 1 (18), y del Refinador número 2 (19). Si
15 se desea, estos materiales recuperables saliendo por la lí-
nea 68 pueden ser volatilizados fuera de los materiales al-
quitranosos altamente coloreados y devueltos al tanque de
mezcla para ser reciclados y para la última recuperación.
Este paso opcional no es mostrado en el dibujo.

15 El siguiente ejemplo ilustra un método batch para
conducir el proceso del invento. En el ejemplo, las partes
son por peso a no ser que se indique de otra manera.

EJEMPLO 1`

20 Un ejemplo o muestra de los co-productos concen-
trados extractables del agua, aislados del efluente del
reactor de la oxidación de aire del ciclohexano fue obteni-
da de una planta comercial. El análisis de este material
es dado en la Tabla I.

TABLA I

<u>Co-producto de Oxidación del Ciclohexano</u>	
Agua	23,0%
Acido Succínico	0,4%
Acido Glutárico	1,8%
30 Acido Adípico	11,4%



Acido Hidroxihexanóico 5,9%

otros 57,5%

Este material fue alimentado a un pre-reactor agitado con camiseta de vidrio a un promedio de 4,44 gramos/minuto.

5 Acido nítrico (57% de fuerza) también fué alimentado a este pre-reactor a un promedio de 8,19 gramos/minuto. El pre-reactor tenía capacidad de 600 ml. y era mantenido a una temperatura de 57°C. Lo que se rebalsaba de este pre-reactor caía en el reactor que era una vasija de tamaño similar mantenida a 98°C. El gas extra de este arreglo contenía óxidos de nitrógeno recuperables como ácido nítrico los cuales fueron desahogados en este experimento de laboratorio. El exceso del reactor fué recolectado a un promedio de 9,32 gramos/minuto. Este material fué analizado como muestra la Tabla II.

TABLA II

Producto del Reactor

	Acido Nítrico	9,7%
	Acido Adípico	9,1%
20	Acido Glutárico	7,6%
	Acido Succínico	3,3%
	Acido Oxálico	1,2%

Este producto de reacción o del reactor fué mezclado con un volumen igual de metanol para producir una solución homogénea. Esta solución fué colocada luego en una vasija con camiseta de vidrio mantenida a 50°C, y de esta vasija se bombeó a la parte superior de una columna de 25 mm de diámetro x 900 mm de largo rellena con perlas de vidrio de 4 mm. Esta columna también fué mantenida a 50°C.

25

30 Se bombeó benceno al mismo promedio al fondo de esta columna



que fué usada como un extractor de contracorriente continúa. Los análisis del extracto de benceno y el refinado acuoso son dados en la Tabla III.

Tabla III

5 Extracción de Acidos Bibásicos

Composición del Extracto

Bimetil	Oxalato	0, 1%
	Succinato	1, 9%
	Glutarato	4, 4%
10	Adipato	3, 8%
	Monometil	
	Oxalato	0, 1%
	Succinato	0, 6%
	Glutarato	0, 9%
	Adipato	0, 1%

15 Composición del Refinado

Acido oxálico	0, 4%
Acido Succínico	0, 7%
Acido Glutárico	1, 1%
Acido Adípico	0, 6%

20 Este extracto de este paso fué destilado luego bajo presión atmosférica para recuperar el benceno. El residuo de esta operación fué destilado luego al vacío a 50 mm de mercurio usando una columna de destilación de veinte platos (Oldershaw) para fraccionar los ésteres de bimetil.

25 El refinado de la extracción fué destilado bajo presión atmosférica para recuperar el exceso de metanol. El residuo de esta operación fué destilado luego al vacío para sacar el agua y concentrar el ácido nítrico para volverse a usar en la reacción de oxidación.

30

373890



Este invento ha sido descrito aquí anteriormente con particular referencia a las incorporaciones preferidas mostradas como un adjunto al la oxidación de aire del ciclohexano al hacer ácido adípico. Sin embargo, se debe entender que el invento no debe limitarse a ésto, ya que serán aparentes modificaciones de éstas para los entendidos en la materia. De este modo, los límites de este invento deben ser construídos como definido aquí después en las reivindicaciones adjuntas.

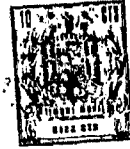
Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 18 de Julio de 1.969, bajo el número 843.028, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

45

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.- Un proceso para la preparación y recuperación de los componentes de una mezcla comprendiendo ácidos bi-básicos orgánicos y precursores de éstos los cuales están contenidos en una solución acuosa de un extracto de la oxidación de aire de ciclohexano después de la supresión de las fases orgánicas, la cual comprende la oxidación de la mezcla bajo condiciones hidrolíticas para completar la oxi-



dación de todos los componentes oxidizables presentes, conectando la oxidación resultante, o su producto, con un alcohol miscible en agua para esterificar los ácidos presentes en la reacción, conectando la mezcla acuosa, éster resultante con un solvente no miscible en agua y separando las fases acuosa y orgánica.

5
2.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el extracto es oxidizado en presencia de ácido nítrico a una temperatura de más o menos 75 a 125°C.

10
3.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, donde la solución oxidada resultante contiene principalmente ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico, y esta mezcla es tratada con un alcohol miscible en agua para formar los ésteres de éstos ácidos.

15
4.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, donde el alcohol es un alcohol de bajo alquil y se pone en contacto con la solución acuosa a una temperatura de más o menos 40 a 60°C.

20
5.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde el solvente no miscible es empleado para extraer los productos esterificados resultantes; es seleccionado del grupo consistente de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados y hidrocarburos aromáticos halogenados.

25
6.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, donde la extracción con el solvente no miscible en agua es simultánea con la reacción de esterificación.

30
7.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, donde una fase orgánica conteniendo los ésteres extraídos



en el solvente no miscible en agua es separada de una fase acuosa y sometida a destilación para sacar el solvente no miscible en agua y separar los biésteres individuales.

5 8.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, llevado a cabo en forma continua para el aislamiento y recuperación de ácidos de una mezcla comprendiendo ácidos orgánicos dibásicos y sus precursores contenidos en solución acuosa de un extracto de la oxidación de aire del ciclohexano después de la supresión de la fase orgánica, el
10 proceso que comprende conectar el extracto con ácido nítrico para oxidar todos los componentes oxidizables presentes, pasando el producto de mezcla de la oxidación resultante a una vasija de reacción donde es conectado con un alcohol miscible en agua para esterificar los ácidos presentes,
15 pasando la mezcla esterificada resultante a un extractor para conectarse con un solvente no miscible en agua, separando las fases orgánica y acuosa resultantes, pasando la fase acuosa a un removedor para la supresión del exceso de alcohol y la recuperación del ácido nítrico y sus valores
20 para reciclarlo al paso de oxidación, pasando la fase orgánica a un removedor donde el solvente no miscible es sacado y recuperando los ésteres de la mezcla de biéster crudo resultante.

25 9.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, donde la oxidación con ácido nítrico es conducida a una temperatura de más o menos 75 a 125°C en presencia del aire que oxidará el óxido nítrico a nitrógeno dióxido, los gases extras resultantes son sacados, y la mezcla oxidizada es pasada al paso de esterificación.

30 10.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, donde la mezcla oxidizada es esterificada con un alcohol



de bajo alkil miscible en agua por una buena mezcla a una temperatura de más o menos 40 a 60°C, donde se establecé un equilibrio entre los ácidos orgánicos, el alcohol y los ésteres de los ácidos orgánicos que se están formando.

5 11.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, donde la mezcla esterificada es conectada en el extractor con un solvente orgánico no miscible en agua seleccionado del grupo consistente de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos halogenados y hidrocarburos aromáticos halogenados.

10

12.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, donde la mezcla del producto de oxidación es conectado con un alcohol mientras que se conecta simultáneamente con un solvente no miscible.

15 13.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, donde el alcohol es sacado y reciclado a la vasija de esterificación, se saca el agua y el ácido nítrico es reciclado al paso de oxidación.

20 14.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, donde la solución extractora en la fase orgánica del extractor es pasada a un removedor donde los materiales volátiles son sacados por destilación y el solvente no miscible en agua es reciclado al extractor.

25 15.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde la mezcla de éster resultante es pasada a refinadores para la destilación y recuperación de los biésteres individuales.

30 16.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 14, donde los ésteres de los ácidos monobásicos son destilados del removedor para la separación de los biésteres.



17.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación
15, donde los biésteres son destilados en los refinadores
para separar los biésteres individuales del ácido oxálico,
ácido succínico, ácido glutárico, y ácido adípico por las
diferencias de puntos de ebullición.

18.- Un proceso para la preparación y recupera-
ción de los componentes de una mezcla.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en los dibujos que se acompañan y
para los fines que se han especificado.

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

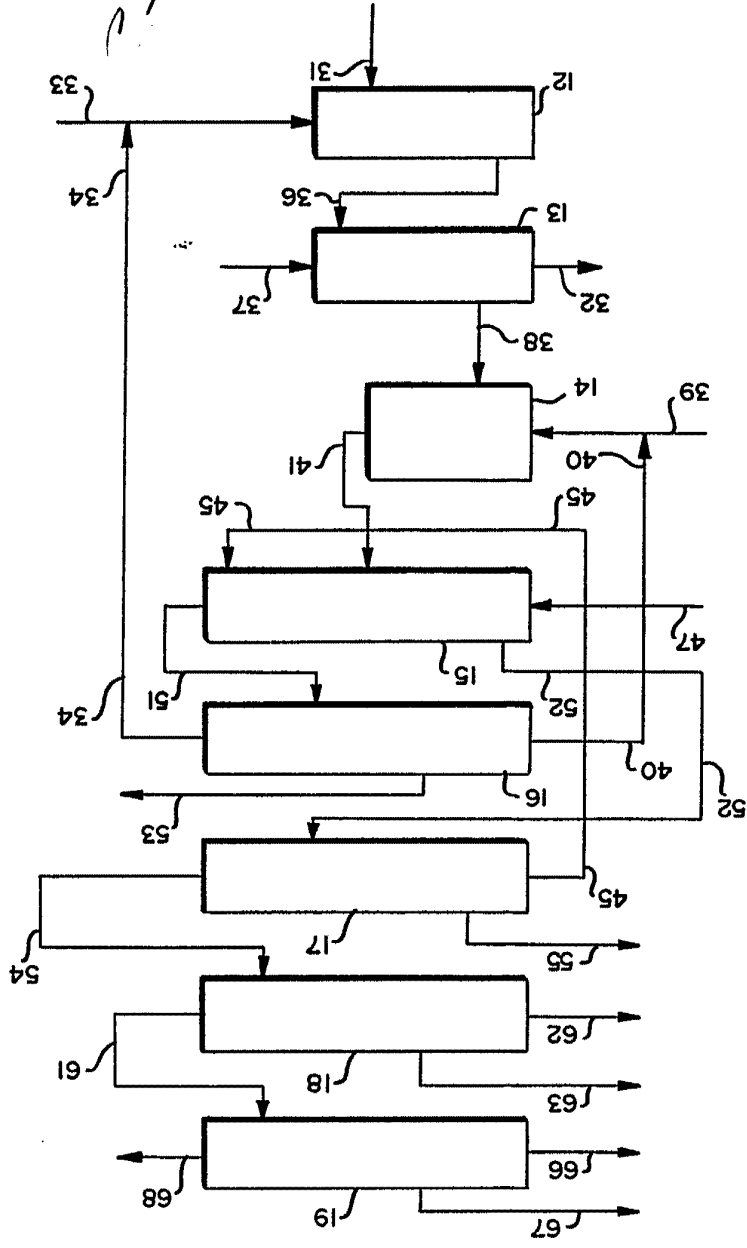
Madrid,

P.A.

25 NOV. 1969
Alberto
Por Poder

373890

ATB...
PER...
3/1/64



373890

