

376413

376413

1er. CERTIFICADO DE ADICION

Clas. C 07
SUBCLAS. C

Ref: SC 3500.



Memoria Descriptiva

sobre:

Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.147 concedida el 10 de octubre de 1967, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO OXALICO POR OXIDACION NITRICA DE PROPILENO.

=====

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

=====

En la patente principal se ha descrito un procedimiento para la preparación de ácido oxálico por oxidación nítrica del propileno caracterizado porque se hace llegar propileno a una solución nítrica que

5. tiene una concentración de preferencia al menos igual

- 2 376418



5. al 50 % en peso, mantenida a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C y de preferencia entre 25 y 35°C, bajo una presión de 1 a 20 bares, después se termina la reacción de oxidación por un proceso que comprende un calentamiento de la masa reaccional obtenida, sin otra intervención de reactivo que el empleo eventual de oxígeno, al mismo tiempo que se procede a una eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes.

10. Según una variante del procedimiento descrito en la patente principal, la masa reaccional resultante de la primera fase, se somete, antes del calentamiento, a un tratamiento por una corriente de oxígeno o de un gas oxigenado, bajo una presión atmosférica o a presión mas elevada con el fin de asegurar la oxidación de los vapores nitrosos y eliminación de los óxidos de nitrógeno presentes en el seno del medio reaccional.

15. La omisión de las operaciones por las cuales son eliminados los óxidos de nitrógeno provoca la disminución, variable por otra parte, del rendimiento en ácido oxálico.

20. Se ha comprobado ahora que, si de acuerdo a la patente principal los vapores nitrosos presentes en la masa reaccional ejercen un efecto desfavorable sobre el rendimiento en ácido oxálico, este efecto se vuelve sin embargo despreciable para concentraciones en estos vapores expresadas en NO₂, inferiores al 9 % en peso. Se ha comprobado además que por debajo de esta concentración la velocidad de reacción de oxidación de los intermedios en ácido oxálico varía como el contenido del medio en vapores nitrosos. Ahora bien es particularmente importante estar en presencia de una reacción rápida para asegurar una pro

25.

30.

ductividad elevada de la instalación.

Como consecuencia la presente edición tiene por objeto un perfeccionamiento del procedimiento de obtención de ácido oxálico descrito en la patente principal, perfeccionamiento según el cual los vapores nitrosos se eliminan del medio reaccional en la última fase del procedimiento con el fin de mantener su concentración expresada en peso de NO_2 , entre 1 y 10 % y de preferencia entre 2 y 8 %.

5. Las condiciones generales del procedimiento son las definidas en la patente principal. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como puede llevarse a la práctica.

EJEMPLOS 1 a 6

10. La absorción del propileno por el ácido nítrico se efectúa en las condiciones del ejemplo 5 de la patente principal, pero bajo presión autógena de los reactivos. Para esto se utiliza un autoclave de acero inoxidable de 3,6 l equipado con un agitador que gira a 250 vueltas/mn, una entrada de propileno por tubo sumergido y una entrada de nitrógeno en el vértice. La presión en el autoclave puede regularse por medio de una válvula dispuesta sobre el conducto de evacuación de los gases de la reacción. Para realizar la absorción del propileno, se cargan en el autoclave 2.200 g de ácido nítrico al 75 %, después se introducen progresivamente en 30 mn, 83,5 g de propileno al 95 % manteniendo la temperatura a 25-28°C. Se abandona a continuación el medio reaccional durante 5 minutos en las condiciones de temperatura y de presión alcanzadas al final de la carga del propileno. La presión en el auto

clave es entonces de 8 bares.

376418



La oxidación de los productos intermedios se efectúa después de la forma siguiente:

- se cargan en el autoclave 390 g de ácido nítrico al 50 % con el fin de llevar el contenido nítrico del medio reaccional al 60,5 % en peso. El contenido del autoclave se lleva a 60°C y se le mantiene calentándole, a esta temperatura, durante 4 horas, regulando al mismo tiempo la presión en el autoclave por medio de la válvula de evacuación de gas, con el fin de hacer variar para cada ensayo el contenido en vapores nitrosos de la solución al valor deseado. Este contenido en vapores nitrosos así como la cantidad de ácido oxálico están controlados en el transcurso de esta operación por dosificaciones periódicas según los métodos usuales de dosificación de estos productos. Para los vapores nitrosos se procede de la forma siguiente: una muestra de masa reaccional se somete a un barrido por paso de una corriente de nitrógeno con el fin de arrastrar los vapores nitrosos; la corriente gaseosa pasa después a un absorbedor de agua oxigenada. Se valora a continuación el ácido nítrico en el absorbedor por acidimetría. El resultado se expresa después en % en peso de NO₂. Operando de esta forma se han obtenido los resultados consignados en la tabla siguiente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Comparando los ejemplos 1 y 3 se comprueba que con contenidos en vapores nitrosos respectivamente de 1 a 6,2 % los resultados máximos en ácido oxálico son sensiblemente los mismos: respectivamente 69 y 70,5 %, pero que el rendimiento del 69 %, que no se alcanza mas que al cabo

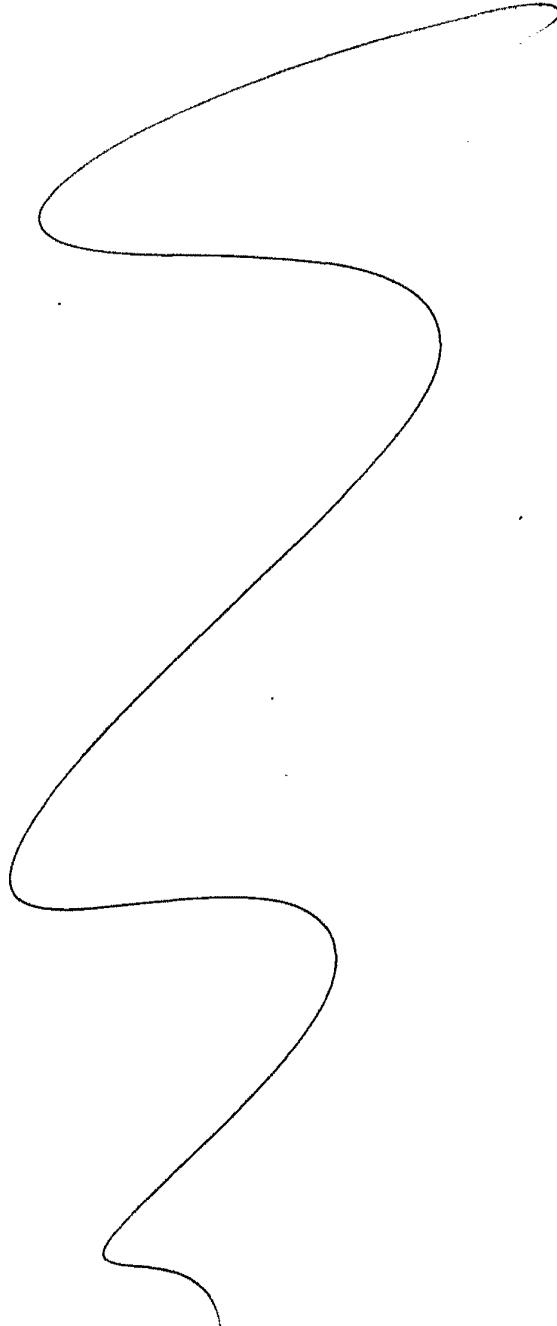
30.

376418

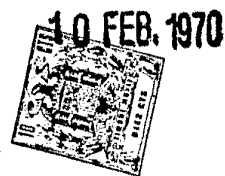


de 3 horas en el primer caso, se alcanza ya al cabo de una hora en el segundo caso. Se comprueba por otra parte que un contenido demasiado elevado en vapores nitrosos hace caer los rendimientos en ácido oxálico, de acuerdo con las enseñanzas de la patente principal.

5.



376418



Ejem plo.	P en bares	Contenido me- dio de la so- lución en va- pores nitro- sos en % en peso de NO ₂	Concentra- ción nítri- ca media en % en pe- so	Rendimiento en pilona		
				0	5 mn	10 mn
1	1	1	58,5	0	10	17
2	2	2,2	58,5	0	16	29,5
3	4	6,2	58,5	0	20	38,5
4	5	9	58,5	0	20	35
5	6	10	58,5	0	23,5	34,8
6	7	11		0	22,5	33

621

376418



Z

ácido oxálico en función del tiempo con relación al pro
utilizado en %

20 mn	30 mn	45 mn	1 h	1 h 30'	2 h	3 h	4 h
30,2	39,5	50,5	56,5	65	67	69	68,5
46	56	65	69	70,5	70,5	69,5	68,5
57	66		69,7	70,5	70	69,5	68
53	59,5	64	65	64,5	65	63,5	63
50	56	60,5	62,5	62	62	61,5	60
47,5	54	57,5	58	58,5	58,5	57,5	56,5

Z

376418



- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Adición, presentada en Francia, con fecha 10 de febrero de 1969, bajo el número 6903060, acogiéndose por
10. lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er CERTIFICADO DE ADICION en España, sobre: Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.147, concedida el 10 de octubre de 1967, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO OXALICO POR OXIDACION NITRICA DE PROPILENO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.147 concedida el 10 de octubre de 1967
20. por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO OXALICO POR OXIDACION NITRICA DE PROPILENO, caracterizadas porque comprende introducir propileno en una solución de ácido nítrico de concentración al menos igual al 50 % en peso, mantenido a una temperatura comprendida entre 10 y 40°C,
25. bajo una presión de 1 a 20 bares, calentar a continuación la masa reaccional así obtenida, sin otra intervención de reactivo que el empleo eventual de oxígeno, con eliminación concomitante de los óxidos de nitrógeno presentes, de modo que su concentración en el medio reaccional, expresado en peso de NO₂, esté comprendida entre 1 y 10 %.
- 30.



2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 338.147 concedida el 10 de octubre de 1967, por: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO OXALICO POR OXIDACION NITRICA DE PROPILENO, tal y como queda sustanciálmente descrita en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 8 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

10 FEB. 1970

RHONE POULENC, S.A.

J. GOMEZ PEEBO Y MODEY
v.º Encargado: F. Hernández Ruiz

A large, stylized handwritten signature in black ink, overlapping the typed name and the name of the representative below it.