

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

20 NOV. 1977 ES

NUMERO	463.020
FECHA DE PRESENTACION	7-10-77

10 A 1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO		32 FECHA	33 PAIS
730.385		7 de Octubre de 1976	EE.UU. de A.
730.386		7 de Octubre de 1976	"
47 FECHA DE PUBLICIDAD	31 CLASIFICACION INTERNACIONAL	32 PATENTE DE LA QUE ES DIVISION A/P	
	C07C		
64 TITULO DE LA INVENCION			
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ACIDO CARBOXILICO A PARTIR DE UN NITRILO.			
71 SOLICITANTE (S)			
THE LUMMUS COMPANY.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE			
1515 Broad Street, Blomfield, New Jersey 07003, EE.UU. de A.			
72 INVENTOR (ES)			
MORGAN CHUAN-YUAN SZE, Ing.; ABRAHAM PERRY GELBEIN, Ing.; JOHN EARLE PAUSTIAN, Ing.; ANTHONY JOSEPH FANELLI, Ing.			
73 TITULAR (ES)			
74 REPRESENTANTE			
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.			

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de ácidos carboxílicos y, de un modo mas particular, para la producción de ácidos carboxílicos a partir de nitrilos.

5 Los nitrilos aromáticos o heterocíclicos se convierten en general en el ácido carboxílico correspondiente por hidrólisis acuosa catalizada por un ácido o una base, Así, por ejemplo, el tereftalonitrilo ha sido hidrolizado con amoníaco acuoso para producir la sal amónica correspondiente, la
10 cual se convierte entonces en el ácido por separación con vapor de agua. Aunque dichas reacciones de hidrólisis pueden producir el ácido a partir del nitrilo, existe la necesidad de mejorar la producción de ácidos carboxílicos a partir de nitrilos.

15 Según el presente invento, un nitrilo y/o un producto de hidrólisis intermedio del mismo se hace reaccionar con agua, en fase vapor, en presencia de un catalizador apropiado para convertir el nitrilo y/o un producto de hidrólisis intermedio en el ácido carboxílico correspondiente.

20 Según la modalidad preferible del procedimiento del invento, el ácido carboxílico se recupera del efluente por sublimación del ácido.

Los compuestos orgánicos que se emplean como materiales de partida para producir ácidos carboxílicos según
25 el presente invento son nitrilos aromáticos o heterocíclicos. Los nitrilos aromáticos contienen uno o mas grupos ciano, preferiblemente uno o dos grupos ciano y pueden estar sin sustituir o sustituidos con otros grupos sustituyentes, v.gr., un grupo alquilo, El núcleo aromático es preferiblemente benceno
30 o naftaleno. Como ejemplos representativos se pueden mencio-

nar: ftalonitrilo, tereftalonitrilo, isoftalonitrilo, toluni-
trilo, 1-cianonaftaleno y 2,6-cianonaftaleno. De un modo simi-
lar, los nitrilos heterocíclicos pueden contener uno o mas
grupos ciano, siendo en general el núcleo heterocíclico piri-
dina. Los compuestos de partida preferibles son nicotinonitri-
lo, isoftalonitrilo, tereftalonitrilo y ftalonitrilo. Según
se ha indicado anteriormente, el compuesto de partida puede
ser un producto de hidrólisis intermedio del nitrilo, tal co-
mo imidas, amidas, ciano-ácidos, ciano-amidas y amida-ácidos,
que se pueden emplear solos o en combinación entre sí o con
el material de partida de nitrilo.

El catalizador empleado para la hidrólisis en fase vapor del invento es un catalizador ácido sólido. Como catalizadores representativos, se pueden mencionar: gel de sílice, sílice-alúmina, ácido fosfórico soportado, fosfatos y sulfatos de metales del grupo III, v.gr., fosfatos y sulfatos de aluminio, boro y galio, óxidos de metales de transición, v.gr., uno o mas óxidos de vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, etc. Los catalizadores son del tipo empleado para reacciones de hidratación, deshidratación y esterificación. El catalizador preferible es ácido fosfórico soportado.

El nitrilo y el agua se hacen reaccionar, en fase vapor, a temperaturas que son en general del orden de 93 a 538° C. y preferiblemente del orden de 204 a 426° C. Las temperaturas que se emplean son en general superiores al punto de condensación de los componentes de alimentación y del producto. Las temperaturas se eligen con mayor preferencia para que proporcionen por lo menos una conversión del 50 % del nitrilo en un tiempo de contacto o de reacción no superior a un minuto.

El agua se emplea al menos en proporciones estequiométricas; no obstante, se emplea preferiblemente un exceso de agua, porque la cinética de la reacción es más favorable a presiones parciales de agua superiores. El exceso de agua estequiométrico puede ser el necesario para que proporcione una relación molar de agua a nitrilo que alcance hasta 500 : 1, siendo en general la relación molar de agua a nitrilo del orden de 5 : 1 a 50 : 1. El empleo de exceso de agua actúa también para mantener las condiciones de la fase vapor; no obstante, se puede emplear, para dichos fines, un diluyente gaseoso inerte, por ejemplo nitrógeno.

La presión total de reacción se elige preferiblemente para que proporcione la presión parcial deseada de agua, siendo las presiones totales del orden de 1 a 10 atmósferas en general.

La reacción en fase vapor catalítica se puede efectuar empleando cualquiera de una amplia variedad de técnicas de reacción, que comprenden lecho fijo, lecho fluidizado, transporte en fase diluida, etc., y se cree que la elección de la técnica específica queda dentro del alcance de los conocimientos de los expertos en la materia partiendo de las enseñanzas expuestas en la presente memoria.

El efluente gaseoso de reacción comprende ácido carboxílico, nitrilo inicial sin reaccionar, amoníaco y algunos productos intermedios de reacción. Así, por ejemplo, en la producción de ácido tereftálico a partir de tereftalonitrilo, el efluente gaseoso de reacción comprende ácido tereftálico, amoníaco, tereftalonitrilo sin reaccionar, productos intermedios de reacción, por ejemplo, ácido cianobenzóico, ácido tereftalámico, así como agua sin reaccionar. La mezcla de

reacción se puede enfriar para condensar todo el efluente y producir una solución acuosa y una lechada de sales de amonio de ácido tereftálico y productos intermedios de hidrólisis.

5 El ácido carboxílico y los productos intermedios de hidrólisis se pueden separar del amoníaco por cualquier medio apropiado, por ejemplo, adición de ácido clorhídrico u otro ácido apropiado. Según la modalidad preferible del procedimiento del invento, el ácido carboxílico se puede separar del efluente por sublimación del ácido.

10 La temperatura a la cual se efectúa la sublimación del ácido a partir del efluente varía según sea el ácido carboxílico particular. A medida que se reduce la temperatura a la cual se efectúa la sublimación del ácido, se produce un aumento en la recuperación de ácido carboxílico de la fase va
15 por; no obstante, a medida que se reduce la temperatura por debajo del punto de condensación del componente menos volátil, distinto al producto ácido, en la mezcla de reacción, hay tam
20 bién un aumento en la cantidad de otros productos sublimados de la fase vapor, que reduce la pureza del producto de ácido sublimado. En general, la temperatura de sublimación no será inferior a 28° C. por debajo del punto de condensación del
25 componente menos volátil; no obstante, según resultará evidente, es preferible efectuar la sublimación del ácido a una tem
peratura por encima del punto de condensación del componente
30 menos volátil, distinto al producto ácido, del efluente de va
por. La elección de una temperatura particular para coordinar la pureza del producto de ácido sublimado con la cantidad de recuperación de ácido se considera dentro de los conocimientos de los expertos en la materia partiendo de las enseñanzas expuestas en la presente memoria. En general, la temperatura

se elige para obtener por lo menos un 50 % de recuperación de producto ácido de la fase vapor.

La sublimación se efectúa preferiblemente en presencia de ácido carboxílico sólido, actuando el ácido carboxílico sólido como núcleo para el desarrollo cristalino y como agente de transferencia térmica para la sublimación.

El invento se describe a continuación de un modo adicional con relación a los ejemplos siguientes.

EJEMPLO 1

Un reactor de acero inoxidable en forma de U, de 25,4 mm. de diámetro exterior y una longitud total de 1016 mm., se cargó con 200 mg. de catalizador de H_3PO_4 al 10 % granulado sobre sílice-alúmina. La reacción se calentó a 250° C. en un baño de aire y se hizo pasar una solución de amoníaco al 1 % vaporizada sobre el catalizador por espacio de 1 hora, inundándose después con nitrógeno y calentándose a 300° C.

El tereftalonitrilo se calentó a 230° C. en un cilindro de acero, a través del cual se hizo pasar nitrógeno en una proporción de 1 litro por minuto, de modo que aproximadamente 0,5 mg. de tereftalonitrilo (TN) por minuto se volatilizara y pasara a través del tubo calentado al interior del reactor. También se vaporizó agua, en la proporción de 1,3 mg. por minuto y se hizo pasar al interior del reactor a favor de corriente con la mezcla de TPN/nitrógeno. La relación molar de H_2O /TPN fue aproximadamente de 18.

El efluente del reactor se condensó en un baño de hielo. El producto resultante consistía en un sólido blanco en suspensión en agua. La mezcla se aciduló con ácido clorhídrico para precipitar ácido tereftálico (TPA) disuelto como

la sal amónica. Los sólidos resultantes se filtraron, se lavaron con agua y se analizaron por cromatografía líquida. El sólido consistía en una mezcla de 58 % de TPN sin reaccionar, 5 % ácido tereftalámico/ácido cianobenzóico y 37 % ácido tereftálico.

EJEMPLO 2

Se puso en práctica el sistema del Ejemplo 1 a una temperatura de 350^o C. y una presión de 2,46 Kg/cm² relativos. Se alimentó TPN en una proporción de 5 milimoles por minuto y vapor de agua en la proporción de 83 milimoles por minuto. El experimento se efectuó por un período de 50 minutos.

El producto contenía 45,7 % en peso de TPA; 38,2 % en peso de ácido cianobenzóico; 9 % en peso de ácido tereftalámico; y 7,1 % TPN.

El invento se describe de un modo adicional con respecto a una modalidad específica del mismo ilustrada en el dibujo adjunto, en el que:

El dibujo es un diagrama de flujos esquemático simplificado de una modalidad del presente invento.

La modalidad se describirá específicamente con respecto a la producción de ácido tereftálico; no obstante, la modalidad no queda limitada a dicha producción.

Refiriéndonos al dibujo, se combina tereftalonitrilo vaporizado en la conducción 10 con agua de alimentación fresca vaporizada en la conducción 11, tereftalonitrilo de reciclo vaporizado combinado con un disolvente orgánico vaporizado para el mismo, por ejemplo, xileno, en la conducción 12, obtenido según se describirá mas adelante, y productos de

hidrólisis intermedios vaporizados, en la conducción 13, obtenidos según se describirá mas adelante, y la corriente gaseosa combinada en la conducción 14 se introdujo en un reactor de producción de ácido tereftálico, indicado esquemáticamente como 15. El reactor 15, según se ha descrito anteriormente, contiene un catalizador apropiado, por ejemplo ácido fosfórico en soporte de sílice-alúmina, y en el reactor 15 el agua y el tereftalonitrilo reaccionaron, en fase gaseosa, para producir ácido tereftálico.

Un efluente de reacción gaseoso, que contenía ácido tereftálico, tereftalonitrilo sin reaccionar, agua sin reaccionar, amoníaco, y producto intermedio de reacción, en particular ácido tereftálico y ácido cianobenzóico, se extrajo del recipiente de reacción 15 a través de la conducción 16 y se introdujo en un recipiente de recuperación de ácido tereftálico 17 donde el ácido tereftálico se separó del efluente gaseoso por sublimación a una temperatura superior al punto de condensación de los componentes restantes del efluente gaseoso. De esta manera, se recuperó ácido tereftálico como sólido sin condensación de los componentes restantes.

El recipiente de recuperación 17 comprendía preferiblemente ácido tereftálico sólido en estado fluidizado que actuaba como puntos de nucleación para el desarrollo cristalino y como agente de transferencia térmica. El calor de sublimación se eliminó por el empleo de un serpentín de refrigeración 18; no obstante, se comprenderá que se pueden emplear también otros medios de intercambio térmico, por ejemplo chaquetas de cambio de calor o enfriamiento rápido directo con agua.

En general, el recipiente de recuperación fun-

cionaba a una temperatura del orden de 204 a 315^o C. y una presión del 1 a 3 atmósferas, para efectuar la recuperación del ácido tereftálico por sublimación a una temperatura superior al punto de condensación de los componentes restantes del efluente gaseoso.

Una corriente gaseosa, que contenía agua, amoníaco, tereftalonitrilo sin reaccionar, p-xileno, ácido cianobenzóico, ácido tereftalámico y una pequeña cantidad de ácidos tereftálicos, se extrajo del recipiente de recuperación 17 a través de la conducción 19 y se introdujo en un recipiente de enfriamiento rápido 21 para separar el amoníaco de los componentes restantes. En el recipiente de enfriamiento rápido 21 la corriente gaseosa se enfrió rápidamente de una forma directa mediante un líquido acuoso de enfriamiento rápido introducido a través de la conducción 33 para condensar una solución de xileno de tereftalonitrilo y una solución acuosa de las sales amónicas de ácido tereftálico, ciano-benzóico y tereftalámico. Incluyendo un disolvente para el tereftalonitrilo, por ejemplo, p-xileno, en el sistema, el circuito de enfriamiento rápido se mantiene exento de tereftalonitrilo sólido. De un modo similar, permitiendo que los ácidos presentes en la corriente gaseosa se combinen con amoníaco y formen sales amónicas hidrosolubles, el sistema se mantiene también exento de sólidos.

En general, el recipiente de enfriamiento rápido 21 funcionaba a una temperatura del orden de 37^o C. a 93^o C. y una presión de una a tres atmósferas; no obstante, se comprenderá que dichas condiciones son simplemente ilustrativas.

Del recipiente de enfriamiento rápido 21 se ex-

trae por la parte alta una mezcla gaseosa a través de la conducción 22, que comprende un enfriador y separador apropiados, y se extrae amoníaco del sistema a través de la línea 23.

5 El líquido condensado se extrae del recipiente de enfriamiento rápido 21 por la conducción 24 y se introduce al separador 25, extrayéndose por la conducción 26 una fase orgánica de tereftalonitrilo disuelto en p-xileno y vaporizándose en el calentador 27 para reciclarse al reactor 15 por la conducción 12.

10 Una fase acuosa, que contiene las sales amónicas, se extrae del separador 25 por la conducción 31, pasándose una primera parte a través de la conducción 32, que comprende el enfriador 34 para utilizarse como líquido de enfriamiento rápido en la conducción 33. La parte restante de la fase acuosa se hace pasar por la conducción 35 y se evapora en el calentador 27 para introducirse en el reactor 15 por la conducción 13.

15 El ácido tereftálico crudo sólido, que contiene el ácido tereftalámico de producto parcial de hidrólisis, se extrae del recipiente de recuperación 17 por la conducción 41 y se introduce en un recipiente de almacenamiento 42 para purificación final.

20 Según se ilustra de un modo particular, el ácido tereftálico crudo extraído del recipiente de almacenamiento 42 por la conducción 43 se repulpa en el recipiente 44 en agua introducida por la conducción 45. Una suspensión acuosa de ácido tereftálico crudo en agua se extrae del recipiente 44 por la conducción 46, se calienta en el serpentín 47 situado en la parte superior del cristizador rápido 48 y se calienta adicionalmente en el calentador 49 para efectuar la di

25

30

solución del ácido tereftálico crudo. La solución de ácido tereftálico crudo se introduce en un recipiente de hidrólisis 51 en el cual se mantiene la solución a una temperatura y durante un tiempo suficiente para hidrolizar el ácido tereftálico y obtener ácido tereftálico. En general, la solución se mantiene a una temperatura del orden de 204 a 315^o C., siendo el tiempo del orden de 30 minutos a 2 horas.

Una solución acuosa de ácido tereftálico se extrae del recipiente 51 por la conducción 52 y se introduce en un cristizador rápido 48 para cristalizar ácido tereftálico. En general, el cristizador 48 funciona a una temperatura del orden de 37 a 93^o C. y una presión de 1 a 5 atmósferas. Se comprenderá que la cristalización podría efectuarse en una o mas etapas.

Una suspensión acuosa de ácido tereftálico se extrae del cristizador 48 por la conducción 53 y se introduce en un recipiente de separación apropiado, por ejemplo la centrifugadora 54, para recuperar ácido tereftálico.

Una torta de ácido tereftálico húmeda se saca de la centrifugadora 54 por la conducción 55 y se seca en la secadora 56, recuperándose producto de ácido tereftálico puro final por la conducción 57.

Se introduce agua de lavado en la centrifugadora 54 por la conducción 62 y una primera parte de la misma se emplea en la conducción 45 para repulpar el ácido tereftálico crudo. Una segunda parte se hace pasar por la conducción 63 y se vaporiza en el calentador 27 para introducirse en el reactor 15 por la conducción 11.

El presente invento es particularmente conveniente en el sentido de que el nitrilo se convierte en ácido

en tiempos de reacción mas cortos y a menores presiones que lo conseguido con la hidrólisis líquida tradicional. Además, se pueden emplear materiales menos costosos de producción.

5 Los ácidos carboxílicos producidos por el procedimiento del invento son de gran pureza. Por ejemplo, el invento produce ácido tereftálico de grado de fibras.

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para preparar un ácido carboxílico a partir de un nitrilo, caracterizado porque comprende: reaccionar un nicotinonitrilo, un producto de hidrólisis intermedio del mismo o un nitrilo aromático que tiene por lo menos un grupo ciano sustituido en benceno o naftaleno o un producto de hidrólisis intermedia del mismo, con agua, en fase vapor, en presencia de un catalizador ácido sólido, para producir un efluente gaseoso que contiene el ácido carboxílico correspondiente.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico se recupera del efluente gaseoso por sublimación del ácido carboxílico.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para producir ácido tereftálico mediante introducción de vapor de agua, tereftalonitrilo, un disolvente orgánico para el tereftalonitrilo y componentes de reciclaje, todo ello en fase vapor, en una zona de producción de ácido tereftálico, que incluye un catalizador ácido sólido; el tereftalonitrilo se hidroliza en fase vapor para formar ácido tereftálico; se extrae de la zona de producción de ácido tereftálico un efluente de reacción gaseoso que contiene ácido tereftálico, tereftalonitrilo, un disolvente orgánico para el tereftalonitrilo, vapor de agua, amoníaco y productos intermedios de reacción; se introduce el efluente gaseoso en una zona de recuperación de ácido tereftálico en la cual el ácido tereftálico se separa del efluente gaseoso por sublimación a una temperatura por encima del punto de condensación de los componentes restantes de efluente gaseoso; se recupera ácido tereftálico sólido de la zona de recuperación de ácido tereft-

20
25

30
31

5 tállico; se recupera efluente gaseoso restante de la zona de recuperación del ácido tereftálico; se enfría rápidamente el efluente gaseoso restante para condensar una solución de tereftalonitrilo sin reaccionar en el disolvente orgánico del tereftalonitrilo, y una solución acuosa de productos intermedios de reacción; y se recupera y vaporiza solución de tereftalonitrilo y solución acuosa para reciclo a la zona de producción de ácido tereftálico.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque una parte de la solución acuosa recuperada se emplea como líquido de enfriamiento rápido para dicho enfriamiento rápido.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el enfriamiento rápido se efectúa a una temperatura del orden de 37 a 93º C. y una presión de 1 a 3 atmósferas.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa a una temperatura del orden de 93 a 538º C.

25 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador es gel de sílice, sílice-alúmina, ácido fosfórico soportado, un fosfato de metal del grupo III, un sulfato de metal del grupo III o un óxido metálico de transición.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador es ácido fosfórico soportado.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura a la cual se produce un 50 % de conversión de nitrilo en un

tiempo de contacto que no excede de un minuto.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura por encima del punto de condensación del nitrilo y del ácido.

5 11ª.- Procedimiento para preparar un ácido carboxílico a partir de un nitrilo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

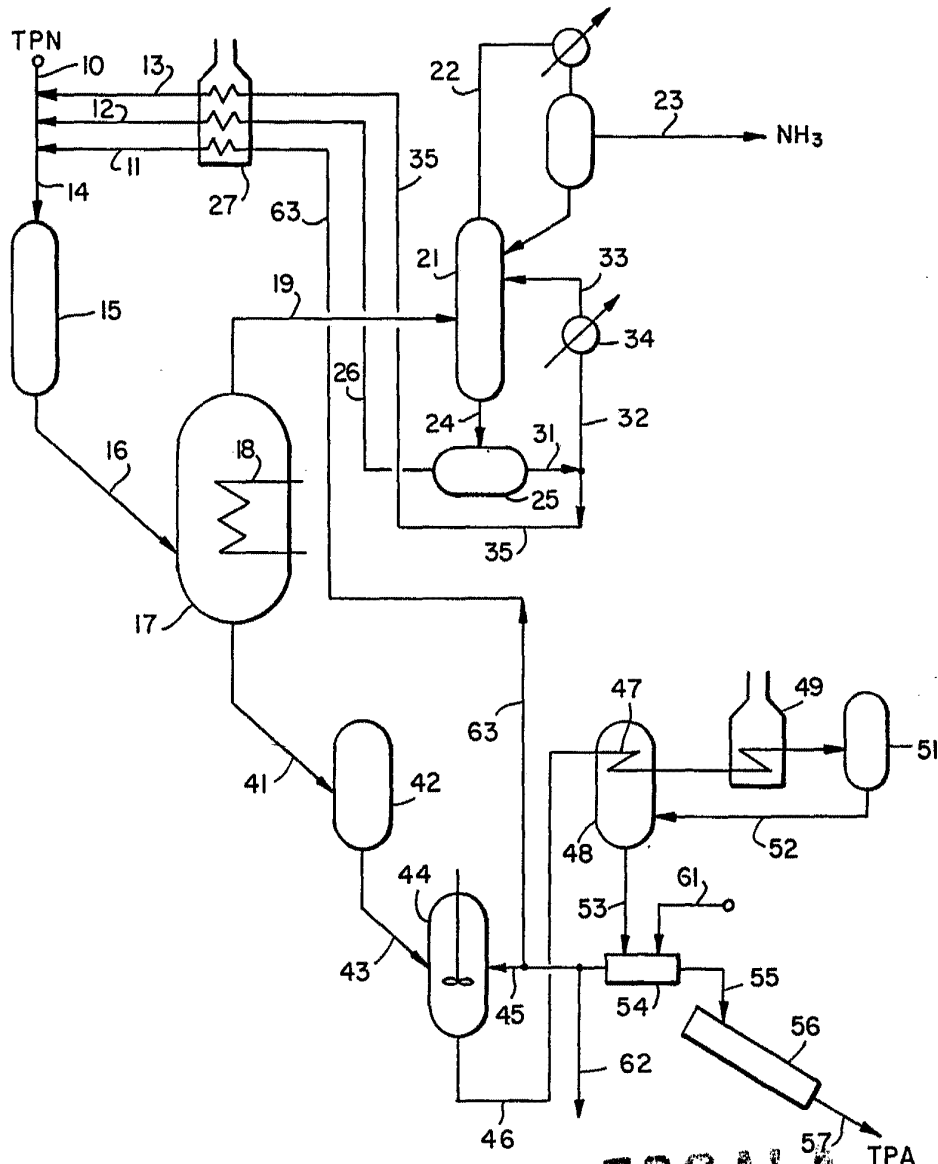
10 Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 2 DIC. 1977

THE LUMMUS COMPANY.

THE LUMMUS COMPANY
S. A. Alameda J. L. LUMMUS DISE





ESCALA
VARIABLE

8 DIC. 1977

MADE IN U.S.A.

THE LUMMUS COMPANY

HOUSTON, TEXAS, U.S.A.

TELEPHONE 713-621-1111

TELEX 150000 LUMMUS

CABLE LUMMUS

POST OFFICE BOX 1000

HOUSTON, TEXAS 77201

U.S.A.

TELEFONO 713-621-1111

TELEX 150000 LUMMUS

CABLE LUMMUS

POST OFFICE BOX 1000

HOUSTON, TEXAS 77201

U.S.A.