



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO P 29 10 973.7			32 FECHA 21 marzo 1979			33 PAIS Alemania		
47 FECHA DE PUBLICIDAD		51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C 51/48, 63/26 ; C07D 307/29			62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA			
64 TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos puros, y de sus anhídridos y/o ésteres".								
71 SOLICITANTE (S) KRUPP-KOPPERS GmbH.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Moltkestrasse 29, 4300 Essen (Rep. Federal de Alemania)								
72 INVENTOR (ES) Dr. Hubert Coenen, Dr. Ernst Kriegel, Dr. Gerhard Preusser, Dr. Karl Schmid, Martin Schulze y Dr. Rolf Wetzel.								
73 TITULAR (ES)								
74 REPRESENTANTE Carlos Fernández Candelas								

El invento concierne a un procedimiento para la obtención de ácidos dicarboxílicos puros, y de sus anhídridos y/o ésteres a partir de productos brutos que contienen estos compuestos.

5 Es sabido que muchos compuestos pertenecientes a las clases de sustancias precedentemente mencionadas constituyen productos químicos fundamentales importantes para la preparación de materiales sintéticos o fibras sintéticas. No obstante, puesto que ya pequeñas impurezas en estos productos químicos fundamentales conducen a considerables empeora-
10 mientos de calidad de los productos fabricados a partir de ellos, tales como, por ejemplo, falta de estabilidad de color y resistencia mecánica reducida, se está obligado a establecer requisitos especialmente elevados en cuanto a la pureza de los productos químicos fundamentales utilizados. Esto
15 es necesario especialmente cuando estos compuestos son producidos a gran escala técnica por oxidación - la mayor parte de las veces catalítica - de hidrocarburos con aire u oxígeno en fase gaseosa o en fase líquida. En tal caso pueden aparecer productos intermedios o productos secundarios, que
20 conducen a considerables impurificaciones del producto bruto obtenido en la oxidación.

Así, por ejemplo, en el oxidado bruto procedente de la oxidación en fase gaseosa de benceno para formar anhídrido de ácido maleico pueden detectarse quinona, hidroquinona,
25 fenol y también difenol. En la oxidación catalítica en fase gaseosa de naftaleno u orto-xileno para formar anhídrido de

ácido ftálico pueden aparecer como impurezas críticas - de
pendiendo del producto de partida - en el oxidado bruto or
to-toluilaldehído, ácido orto-tolúílico, ftalida y naftoqui
nona. Los componentes de impurezas especialmente perturba
5 dores en la oxidación directa, realizada en fase líquida,-
del para-xileno para formar ácido tereftálico bruto (TPS),
son ácido para-tolúílico (TS), ácido tereftaldehídico (TAS)
y ácido benzoico (BS), y en el caso de la oxidación pasando
por el tereftalato de dimetilo (DMT), los ésteres de meta-
10 nol de estos compuestos. En tal caso se debe otorgar impor-
tancia especial a la eliminación más amplia posible de es-
tas impurezas, puesto que éstas en el caso de la ulterior -
condensación con glicoles para formar poli(tereftalatos de
alcoholenglicol) conducen a roturas de cadena, con la con-
15 secuencia de una resistencia mecánica de fibras y una esta-
bilidad de color reducidas. Así, por ejemplo, el contenido
de TAS, que se presenta en el TPS bruto con un contenido de
L,0-2,0%, no debe sobrepasar en el TPS puro un valor de 25
ppm.

20 Para la eliminación de estas impurezas han sido pro-
puestos un cierto número de procedimientos, una parte de -
los cuales se aplica también en la preparación a escala in-
dustrial de ácidos dicarboxílicos y sus derivados.

25 Por ejemplo, los productos brutos de la producción
de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico son sometidos
la mayor parte de las veces primeramente a un largo trata-
miento térmico a 150-180°C - eventualmente con adición de -

productos químicos de acción catalítica - y a continuación son purificados por procesos de destilación. En el caso del tratamiento térmico una parte de los componentes de impurezas son transformados, por policondensación incontrolada, en productos similares al alquitrán, que luego deben ser eliminados en el subsiguiente proceso de destilación, apareciendo molestas complicaciones del funcionamiento por el ensuciamiento de superficies intercambiadoras de calor y también pérdidas de rendimiento.

10 Para la purificación de DMT bruto, con el fin de formar un producto con pureza para fibras, se necesita una combinación de procesos de destilación y de cristalización, que tampoco constituyen con seguridad ningún óptimo económico.

15 Es especialmente crítica la purificación del TPS bruto que resulta en la oxidación directa de para-xileno. El TPS tiene una temperatura de sublimación de 402°C (en un tubo cerrado) y es prácticamente insoluble en disolventes orgánicos habituales. También en agua es muy pequeña la solubilidad hasta 100°C, por lo que a causa de estas propiedades muy desventajosas para operaciones de purificación el TPS también se designa como "arena orgánica". Por lo tanto, en los últimos tiempos se han propuesto también otros modos para la purificación de TPS bruto hasta calidad para fibras, los cuales sin embargo están ligados asimismo con un elevado gasto económico. Además de procesos de recristalización a presiones y temperaturas muy altas, a las cuales tienen lu

gar también reacciones químicas incontrolables, se propusieron y se realizaron parcialmente a escala técnica incluso procesos catalíticos por separado - , por ejemplo para la transformación del TAS en ácido benzoico (BS) con separación de CO -.

Las precedentes exposiciones permiten reconocer que en el sector especializado existía una genuina necesidad de simplificar y mejorar la obtención de ácidos dicarboxílicos puros, y de sus anhídridos y/o ésteres, a partir de productos brutos que contienen estos compuestos, debiéndose procurar especialmente condiciones de temperatura suaves para evitar reacciones de descomposición.

El procedimiento que sirve para resolver esta misión está caracterizado según el invento por el hecho de que los productos brutos son sometidos a una extracción con gases o mezclas de gases que se encuentran en el estado hipercrítico, a temperaturas por encima de la temperatura crítica y a presiones por encima de la presión crítica del gas, o de la mezcla de gases, que se utiliza.

El modo de trabajo de acuerdo con el invento prevé por los tanto que el producto bruto que sirve como materia prima, con el fin de su purificación, es sometido a una extracción con gases, que en lo que se refiere a su temperatura y en lo que se refiere a su presión se hallan en estados hipercríticos. En principio, la extracción con gases hipercríticos es ciertamente conocida ya desde hace algún tiempo. Sin embargo, este método se empleaba hasta ahora -

sobre todo para la obtención y recuperación de sustancias naturales. Su aplicación a la finalidad de acuerdo con el invento abre, en lo que se refiere a las propiedades especiales de los gases hipercríticos en calidad de disolventes, nuevas perspectivas para la purificación de los ácidos dicarboxílicos y sus derivados en condiciones térmicas suaves. Los gases hipercríticos pueden tener un fuerte aumento de la solubilidad para determinados componentes, en un factor hasta de 10.000, cuando se sobrepasa el estado crítico. Por consiguiente, son posibles elevados grados de transporte con pequeñas modificaciones de temperatura en la fase gaseosa.

La extracción con gases hipercríticos, realizada según el invento, es llevada a cabo usualmente, por razones económicas, a temperaturas y presiones que se encuentra sólo ligeramente por encima de los valores críticos de temperatura y presión del agente de extracción empleado, con el fin de mantener bajos los costos de energía. No obstante, se ha comprobado en tal caso que los grados de transporte son máximos cuando la temperatura se encuentra muy poco por encima de la temperatura crítica, pero las presiones son ajustadas considerablemente por encima de las presiones críticas. Como agentes gaseosos de extracción entran en consideración por ejemplo:

	crit.	crit.
CO ₂	31,0°C	73,9 bar
N ₂ O	36,5°C	72,8 bar
C ₂ H ₆	32,2°C	49,9 bar
5 C ₂ H ₄	10,0°C	51,2 bar
CClF ₃	28,8°C	38,6 bar

e hidrocarburos clorados/fluorados similares.

Para la utilización de temperaturas de extracción más elevadas entran en consideración también los siguientes gases o compuestos gaseosos en calidad de agentes de extracción:

	crit.	crit.
SO ₂	157,5°C	78,8 bar
NH ₃	132,4°C	113 bar
15 CH ₃ Cl	143°C	66 bar
CH ₃ OH	240°C	99 bar

Un agente de extracción especialmente referido es el CO₂. Posee una sobresaliente selectividad y una suficiente solubilidad para los componentes a extraer, es fisiológicamente inocuo, es barato y está fácilmente disponible.

Los agentes de extracción mencionados pueden pasar a utilizarse tanto individualmente como también en forma de mezclas entre sí.

El procedimiento conforme al invento es apropiado tanto para la obtención de ácidos dicarboxílicos alifáticos puros como también de ácidos dicarboxílicos aromáticos puros, sus anhídridos y/o ésteres a partir de los correspondientes pro-

ductos brutos. Como ejemplos se mencionan - sin querer li
mitar el invento a ellos - : ácido fumárico, ácido malei-
co, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico y sus éste-
res, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tri-
5 melítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido tereftáli-
co y éster dimetílico de ácido tereftálico.

Es especialmente ventajosa la aplicación del proce-
dimiento conforme al invento cuando el producto bruto que
sirve como materia prima había sido producido por oxida-
10 ción de hidrocarburos en fase gaseosa o en fase líquida. El
producto bruto que sirve como materia prima puede ser some-
tido a la extracción tal como resulta de la reacción o en
forma de una suspensión o solución en agentes de suspen-
sión o disolventes líquidos apropiados para ello. No obstan-
15 te, puede ser introducido en el extractor también en forma
de una masa fundida.

Otras particularidades del procedimiento conforme
al invento, y del dispositivo que sirve para su realización,
se van a explicar seguidamente con ayuda de un esquema de
20 flujo representado en la figura.

El gas o la mezcla de gases, que sirve como agen-
te de extracción, llega en tal caso desde el recipiente 1 -
para gas, a través de la válvula reguladora 2 y de la con-
ducción 3, a la conducción 4, que conduce hasta el aparato
25 refrigerante indirecto 5. Aquí el gas es enfriado de modo
tal que abandona este aparato refrigerante a través de la -
conducción 6 en estado licuado. La bomba 7 para líquido con

el manómetro 8, que se halla en esta conducción, sirve para la recirculación y el necesario aumento de presión del gas, que a continuación entra en el intercambiador de calor 9, en el cual se efectúa el necesario aumento de la temperatura. Después de que el gas hubo sido llevado al estado hiper crítico por adecuado aumento de la presión y de la temperatura, llega a través de la conducción 10 de abajo dentro del autoclave 11 que sirve como extractor.

Simultáneamente, el producto bruto que sirve como materia prima, que se halla en el recipiente de reserva 12, el cual producto bruto se presenta la mayor parte de las veces en estado sólido, es retirado a través de la conducción 13. La bomba transportadora 14 con el manómetro 15, que se halla en esta conducción, sirve para el transporte y la compresión necesarios del producto bruto, que ahora llega al intercambiador de calor 16, en el que experimenta el necesario calentamiento, por lo que a continuación puede ser introducido a través de la conducción 17 en la parte superior del autoclave 11, con una temperatura que se encuentra por encima de la temperatura crítica y con una presión que se encuentra por encima de la presión crítica del gas, o de la mezcla de gases, que se utiliza como agente de extracción.

En el caso del modo de funcionamiento continuo, representado en la figura, el producto bruto es conducido de arriba hacia abajo y el gas que sirve como agente de extracción es conducido en contracorriente desde abajo hacia

arriba a través del autoclave 11. El gas que se encuentra en el estado hipercrítico circula, como consecuencia de su menor densidad, a través del producto bruto, y se carga - correspondientemente al estado termodinámico con uno o va
5 rios componentes del producto bruto, que han de ser consi
derados predominantemente como impurezas. El autoclave 11 puede tener las características constructivas de extracto
res conocidos. Especialmente, puede estar provisto con ele
mentos de inserción para el intercambio mejorado de sus-
10 tancias, tales como por ejemplo platos perforados o simi-
lares. Naturalmente, es condición previa que la construc-
ción del autoclave 11 posea la necesaria resistencia a la
compresión.

Eventualmente es posible también, naturalmente, que
15 el producto bruto (materia prima) y el gas sean conducidos
en isocorriente o en corrientes cruzadas uno con respecto
al otro, aplicándose el primer tipo de circulación sobre -
todo en el caso de un modo de trabajo discontinuo.

La fase gaseosa cargada (extracto) es retirada des-
20 de la parte superior del autoclave 11 a través de la con-
ducción 18 y a continuación, antes de la entrada en el se
parador 20, es expandida a través de la válvula de estran-
gulamiento 19. Como consecuencia de la disminución de pre
sión y del enfriamiento, el gas, correspondientemente a -
25 su nuevo estado termodinámico, pierde total o parcialmente
su capacidad de absorción de sustancias orgánicas. No obs-
tante, una separación de los componentes absorbidos tiene

lugar también en el caso de disminución de presión y de aumento de la temperatura o en el caso de sólo aumento de la temperatura. En tal caso los componentes absorbidos en el autoclave 11, que constituyen en lo esencial -
5 las impurezas del producto bruto, son separados total o parcialmente y se acumulan y recogen en el fondo del separador 20. Desde allí pueden ser retirados a través de la conducción 22 y de la válvula 23, parcialmente en forma líquida y parcialmente en forma sólida. Eventualmente
10 te estos componentes pueden ser devueltos a la etapa de procedimiento (oxidación con aire de un hidrocarburo) que sirve para la preparación del producto bruto, u otra etapa de procedimiento antepuesta. El agente de extracción expandido y regenerado abandona en estado gaseoso al separador 20 a través de la conducción 21, y después de pasar por la válvula 24, es devuelto al aparato refrigerante indirecto 5, de modo tal que después de ello llega en el estado licuado, de nuevo, al circuito de extracción -
15 que más arriba se describe.

20 En lugar del modo de trabajo previsto en el presente caso, en el cual el gas que sirve como agente de extracción es primeramente licuado y después de ello es transformado por aumento de presión en el estado hiper-crítico, también es posible transformar el agente de extracción desde el estado gaseoso, mediante aumento de presión, directamente en el estado hiper-crítico. En esta variante de procedimiento puede suprimirse entonces el apa-
25

rato refrigerante indirecto 5.

En la parte inferior, o junto al fondo, del autoclave 11 se retira mientras tanto a través de la conducción 25 como fase de refinado, el producto puro liberado de las impurezas, con el agente de extracción disuelto, y es expandido en la válvula de estrangulamiento 26. En el separador 27 postpuesto, se acumula y recoge el refinado junto al fondo y puede ser eliminado del proceso como producto puro a través de la conducción 29 y de la válvula 30, mientras que el agente de extracción es retirado por la parte superior o cabeza del separador 27 y es devuelto a través de la conducción 24, de la válvula de reflujo 26 así como de la válvula 24, al circuito de extracción que más arriba se describe.

A diferencia del modo de trabajo continuo precedentemente descrito, el autoclave 11 puede ser llenado con el producto bruto a purificar, de modo discontinuo, por ejemplo por cargas o tandas. El circuito de agente de extracción produce nuevamente un empobrecimiento del producto bruto en cuanto a las impurezas a eliminar, que se acumulan en el separador 20 al expandir la fase de extracto. El refinado, después de un determinado tiempo de recirculación del agente de extracción (tiempo de extracción) es retirado desde el autoclave 11 y sacado del proceso de modo y la manera que más arriba se describen a través del separador 27. El funcionamiento por cargas o tandas es en este caso especialmente apropiado para el em

pleo de materiales o sustancias sólidas. Evidentemente la extracción puede ser realizada eventualmente también en varias etapas, estando dispuestos unos tras de otros dos o más autoclaves.

5 Finalmente, se va a demostrar la eficacia del procedimiento conforme al invento mediante los dos ejemplos de procedimiento siguientes. El primer ejemplo concierne a la obtención de anhídrido de ácido ftálico puro y el se-
gundo ejemplo a la obtención de ácido tereftálico puro.

10

EJEMPLO 1:

Como materia prima se utilizó un oxidado bruto procedente de una instalación a gran escala técnica, para la preparación de anhídrido de ácido ftálico por oxidación -
de orto-xileno con aire en el catalizador de lecho sólido,

15 500 g de oxidado bruto fundido, coloreado de pardo, fueron cargados en un autoclave de extracción provisto con una disposición borboteadora. Durante un espacio de -
tiempo de 50 minutos se condujo CO_2 a 150°C y 120 bares por medio de una disposición borboteadora a través del oxidado
20 bruto fundido. A continuación, el CO_2 fue expandido en un -
recipiente separador hasta condiciones subcríticas y la mez-
cla extraída de sustancias fue separada:

en el autoclave de reacción quedaron 445 g,
en el recipiente de separación quedaron 27 g
25 pérdida (en las conducciones tubulares) 28 g

Del anhídrido de ácido ftálico ahora blanco y puro

que ha quedado en el autoclave de extracción o en el separador de producto puro, postpuesto, se determinaron el índice Hazen según ASTM D 2280-64 y el punto de solidificación según ASTM D 1463-64.

5 Punto de solidificación 130,9°C

Índice Hazen 10

En el ensayo se obtuvo por consiguiente un producto puro que satisfacía los requisitos usuales de pureza, con un rendimiento de 89% referido al oxidado bruto empleado.

10 do.

EJEMPLO 2

La materia prima, ácido tereftálico bruto, procedente de una oxidación técnica en fase líquida, tenía la siguiente composición:

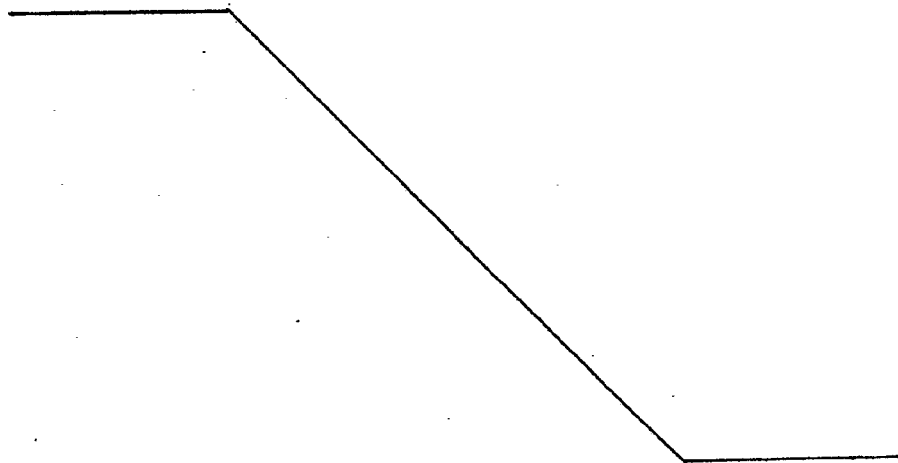
15	TPS	97,6 % en peso
	TAS	1,9 % en peso
	TS	0,5 % en peso
	Granulación	< 0,05 mm
	Cantidad empleada	500 g
20	Condiciones de extracción: presión	120 bares
	Temperatura	60°C
	Agente de extracción	CO ₂
	Tiempo de extracción	1 hora

25 La materia prima fue incorporada en los autoclaves que servían como recipiente de extracción, de manera tal -

que se garantizaba un buen contacto entre el gas hipercrítico y el ácido tereftálico bruto finamente pulverizado. Durante el tiempo de extracción, el recipiente de extracción era recorrido lentamente por CO₂ hipercrítico. A continuación se expandió a condiciones subcríticas y el producto extraído con el CO₂ desde el autoclave fue separado sucesivamente en 3 fracciones. Después de haberse eliminado el agente de extracción se comprobó la siguiente distribución de sustancias y la siguiente composición analítica:

10	Quedaron en el recipiente de extracción:	380	>99,99%	35 ppm	< 5 ppm
	1ª fracción de extracto	43	77 %	17 %	6 %
	2ª fracción de extracto	37	96 %	4 %	-
	3ª fracción de extracto	28	98,5 %	1,5%	-
15	Pérdida:	12	(quedaron en las conducciones tubulares)		

Por consiguiente, se obtuvo 76% del ácido tereftálico bruto empleado, en forma de ácido tereftálico con una impurificación de 35 ppm de ácido tereftalaldehídico.



- REIVINDICACIONES -

1.- Procedimiento para la obtención de ácidos di-
carboxílicos puros y de sus anhídridos y/o ésteres a par-
tir de productos brutos que contienen estos compuestos, -
5 caracterizado porque los productos brutos son sometidos a
una extracción con gases o mezclas de gases, que se encuen-
tran en el estado hipercrítico, a temperaturas por encima
de la temperatura crítica y a presiones por encima de la -
presión crítica del gas o de la mezcla de gases que se uti-
10 liza.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, car-
acterizado porque como agente de extracción se pasan a -
utilizar los siguientes gases o compuestos gaseosos, tanto
en forma pura como también en forma de mezclas entre ellos:
15 CO_2 , N_2O , hidrocarburos fluorados/clorados, NH_3 , SO_2 , CH_3Cl ,
 C_2H_4 , C_2H_6 y CH_3OH .

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
y 2, caracterizado porque son sometidos a la extracción,
especialmente, los productos brutos, obtenidos por oxida-
20 ción con aire de hidrocarburos, de la preparación de ácido
fumárico, de ácido maleico, de anhídrido de ácido maleico,
de anhídrido de ácido ftálico, de ácido adípico, de éster
dimetílico de ácido adípico, de ácido tereftálico y de és-
ter dimetílico de ácido tereftálico.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque los productos brutos a purificar son
sometidos a la extracción en forma de suspensiones o solu-

ciones en agentes de suspensión o disolventes líquidos -
apropiados.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1
a 4, caracterizado porque los productos brutos a purifi-
car son sometidos a la extracción en forma de masas fun-
didas.

10 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a
5, caracterizado porque el extracto es separado de la co-
rriente de gas de extracción mediante variación de la pre-
sión y/o de la temperatura así como eventualmente con uti-
lización conjunta de un agente de sorción, siendo recupe-
rados casi totalmente los gases de extracción.

15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a
6, caracterizado porque la separación por extracción se -
realiza de modo fraccionado.

20 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a
7, caracterizado porque el extracto, consistente en los -
componentes de impurezas, es devuelto a la etapa de proce-
dimiento que sirve para la preparación del producto bruto
(oxidación con aire de un hidrocarburo) o a una etapa de
procedimiento antepuesta.

25 9.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a
8, caracterizado porque la extracción se lleva a cabo de
modo continuo o discontinuo, en una o varias etapas así
como eventualmente con devolución renovada y carga renova-
da tanto del refinado como también del extracto.

10.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a

9, caracterizado porque el agente de extracción y la materia prima son conducidos en contracorriente, en isocorriente o en corrientes cruzadas.

11.- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDOS DICARBOXILICOS PUROS, Y DE SUS ANHIDRIDOS Y/O ESTERES".

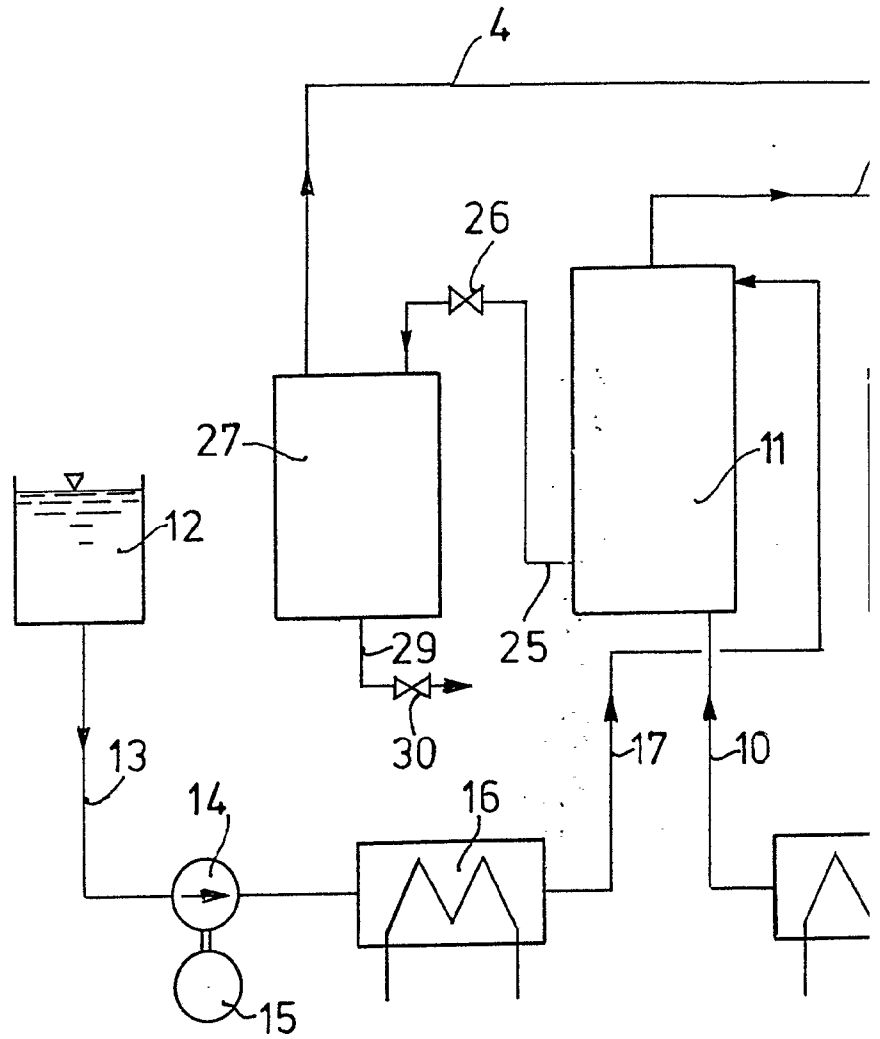
Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 10 FEB. 1980

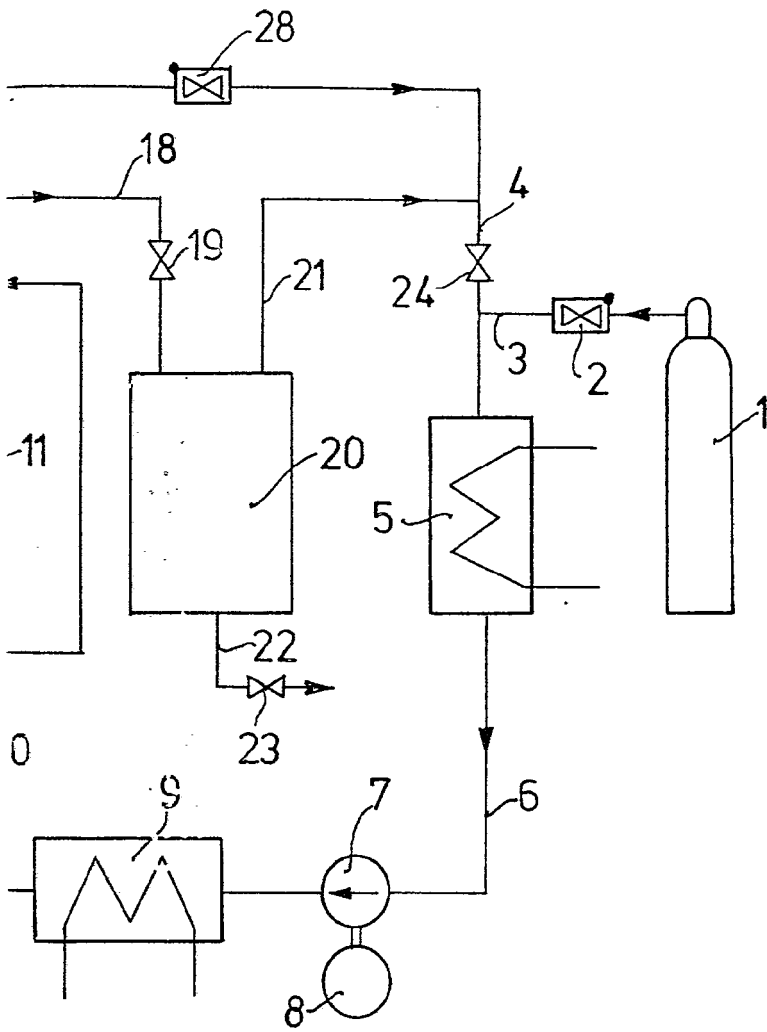
CARLOS FERNANDEZ SANDELA



KRUPP-HOPPERS GmbH.



Escala variable



Madrid, 10 Enero 1980

CARLOS FERNÁNDEZ GONZÁLEZ
P.R.