

183560

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. - CASO 8.901.

183560



MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE ACIDO
TEREFTALICO".

183560

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
residentes en: Imperial Chemical House,
Millbank, LONDRES, S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a la fabricación de ácido tereftálico y, más especialmente, a la preparación del mismo por oxidación al aire del p-xileno en la fase líquida.

Se ha propuesto ya oxidar el p-xileno con aire u oxígeno, en presencia de catalizadores o no, y se han descrito un gran número de productos de oxidación, pero con anterioridad no se ha propuesto procedimiento alguno para la fabricación de ácido tereftálico, de tal modo, con buenos rendimientos.

10. Este invento está destinado a la producción de



ácido tereftálico con buenos rendimientos, partiendo de p-xileno por un proceso de oxidación de la fase líquida, por medio del oxígeno.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un
15. procedimiento para la fabricación de ácido tereftálico, que comprende el hacer pasar oxígeno, aire u otra mezcla de gases que contenga oxígeno en p-xileno líquido a una temperatura superior a 100°C.; el líquido citado contiene como catalizador de oxidación una pequeña proporción de un
20. compuesto de cobalto soluble en aceite o material análogamente activo; el continuar el paso del gas o mezcla de gases hasta que se separa del medio de reacción una cantidad apreciable de sólido, y el recuperar o separar este sólido del medio citado.
25. El sólido que se separa está constituido, principalmente, por ácido tereftálico.
- El p-xileno debe estar exento de anti-oxidantes conocidos y otras impurezas que puedan tener una acción contraproducente sobre el catalizador empleado, pero puede
30. contener proporciones mínimas de las impurezas hidrocarbonadas comunmente asociadas con él, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno, o-xileno y m-xileno. Si se desea, pueden estar presentes diluyentes inertes tales como los clorobencenos y análogos.
35. El catalizador puede disolverse y/o dispersarse en el p-xileno, pero, con preferencia, se disuelve en el p-xileno, ya que de este modo existe menos riesgo de que el catalizador se impurifique o se retire con el sólido que se separa. Los naftenatos y oleatos de cobalto han da-
40. do buenos resultados como catalizadores. Otros compuestos



de cobalto solubles en aceite, que son útiles como "secantes", es decir, como aceleradores para el secado de la tinta, la pintura, el aceite o las películas de barniz, pueden emplearse también. Una proporción preferida del catalizador es tal que se encuentre presente entre 0,002% y 0,02% en peso de metal, con respecto al peso de p-xileno. Con proporciones inferiores de catalizador, la velocidad de oxidación es indeseablemente lenta o esporádica, y con proporciones más elevadas de catalizador, los productos

45. tienden a ser coloreados.

50.

El oxígeno, aire u otra mezcla de gases que con tenga oxígeno deben distribuirse uniformemente por todo el líquido que se oxida, por ejemplo, haciéndolos pasar al interior de dicho líquido a través de un disco de vidrio aglutinado o de cerámica porosa, o a través de una o varias boquillas a gran velocidad, con o sin emplear un agitador a velocidad elevada, preparado para conseguir la formación de pequeñas burbujas de gas. Se prefieren las boquillas por existir con ellas menos peligro de que se cierren con el sólido que se separa.

55.

60.

La oxidación puede llevarse a cabo a presión reducida, a la presión atmosférica, o a una presión elevada. Sin embargo, la oxidación puede realizarse muy convenientemente a la presión atmosférica, y con preferencia se lleva a cabo en estas condiciones de presión.

65.

La temperatura de la oxidación no es decisiva a condición de exceder de 100°C. y de no ser tan elevada que dé lugar a una vaporización excesiva del p-xileno y haga imposible llevar a cabo la oxidación en la fase líquida. A temperaturas inferiores a 100°C. la oxidación avanza

70.



- demasiado lentamente para los fines prácticos y tienden a separarse en forma de sólidos productos de oxidación parcial que en otro caso permanecen disueltos en el líquido. Cuando se opera a la presión atmosférica, la temperatura
75. al principio de la oxidación es, convenientemente, de 130 a 140°C. Al proseguir la oxidación y formarse cada vez mayor cantidad de productos de oxidación, aumenta el punto de ebullición del medio de reacción, y la temperatura de operación puede aumentar de modo análogo, por ejemplo, hasta
80. 145°C. o ser algo mayor.

La oxidación se realiza convenientemente en aparatos de cristal, níquel, metal esmaltado o aluminio anodizado, o en aparatos revestidos con tantalio.

- No debe usarse una vasija de reacción ni equipo
85. accesorio en los que se pongan en contacto con el medio de reacción el cromo o las aleaciones que los contengan, el cobre o sus aleaciones, y análogos, dado que estos materiales experimentan una corrosión durante la reacción de oxidación y la acumulación de productos de corrosión de cobre
90. o cromo impide la reacción de oxidación por completo o parcialmente.

- Aunque como se ha dicho no conviene llevar a cabo la oxidación en aparatos contruidos con aleaciones que contengan cromo, puede obtenerse algún éxito en aparatos de acero inoxidable, si en el medio de reacción se
95. encuentra presente una pequeña proporción de una sal de plomo o de bario, pero al proceder de este modo, el producto resultante se decolora en alto grado, por lo general.

- La vasija de reacción tendrá corrientemente una
100. salida por la cual pueden eliminarse de la zona de reacción



- los gases no utilizados y los sub-productos gaseosos o vaporosos no precisados. Para evitar las pérdidas indebidas de p-xileno, la salida ha de estar provista de un sistema condensador de reflujo preparado de modo tal que el
105. p-xileno condensado retorne a la vasija de reacción. Durante la reacción de oxidación, el agua y el ácido p-toluico predominan entre los productos de oxidación formados, que son volátiles. Con preferencia, el agua se elimina de la zona de reacción, pero dado que el ácido p-toluico es susceptible de ulterior oxidación, se reintroduce de nuevo
110. en la vasija de reacción, con preferencia. En las condiciones de reacción utilizadas, el ácido p-toluico tiende a reunirse en forma sólida en el equipo de condensación, con el consiguiente riesgo de obstrucción. Así, pues, el
115. equipo de condensación conectado a la salida de la vasija de reacción, debe disponerse de modo tal que el agua condensada de los vapores de salida pueda separarse del p-xileno de retorno, y también en condiciones tales que el ácido p-toluico entre de nuevo en la vasija de reacción en
120. condiciones tales que se evite el depósito de ácido p-toluico sólido en el equipo de condensación. Además, salvo en el caso de adoptarse precauciones especiales, puede pasar a través del equipo condensador, con la corriente gaseosa, una niebla finamente dispersada de pequeñas gotas
125. líquidas de p-xileno que en otras condiciones se perderían y, en este caso, pueden recuperarse de cualquier modo convencional, por ejemplo, por limpieza con aceite.

El ejemplo siguiente, en el que las partes son en peso, se refiere a un procedimiento para aplicar

130. este invento de modo sucesivo o por masas.



1 AÑO

- EJEMPLO 1 - 1.000 partes de p-xileno que tengan disueltas 2 partes de naftenato de cobalto (que contengan 0,2 partes de cobalto metálico) se colocan en una vasija provista de una abertura de entrada de aire al interior
135. del líquido, situada debajo de un disco rotativo del cual cuelgan cortas paletas o aspas; de placas de desvío preparadas de modo que impidan la rotación de toda la masa del líquido; de una salida dotada de un condensador de reflujo preparado de modo que pueda eliminarse el agua del líquido
140. en él concentrado, y de un medio de calefacción. El disco se hace girar a una velocidad suficientemente elevada para dividir en pequeñas burbujas el aire que penetra a través de la entrada del mismo, la vasija se calienta hasta que el contenido alcanza una temperatura de unos 130°C. y se
145. hace pasar aire a través de la entrada a una "velocidad másica" de 100 durante 30 horas. Después de este tiempo, la absorción de oxígeno es pequeña y en el fondo de la vasija se ha reunido un barro de material sólido. El barro o poso se filtra mientras está todavía caliente y se lava
150. con p-xileno caliente. Se obtienen 40 partes de un sólido constituido principalmente por ácido tereftálico.

Por "velocidad másica" se indica la relación del volumen de aire introducido por hora con respecto al volumen de la carga.

155. El rendimiento de ácido tereftálico obtenido aplicado el procedimiento de este invento por masas, tal como se describe en el Ejemplo 1 anterior, no es tan elevado como conviene para algunos fines, y se cree que ello es consecuencia de la naturaleza de las reacciones de oxidación que se desarrollan durante la aplicación de este
- 160.



- invento. En las condiciones de oxidación empleadas para los fines de este invento, se llega a un punto en el que la proporción de absorción de oxígeno cesa prácticamente, y en el que se oxida por lo menos parcialmente una gran
165. proporción del p-xileno; ésto indica que las reacciones de oxidación han cesado prácticamente. Cuando se llega a este punto, los experimentos demuestran que la oxidación ha avanzado hasta un grado tal que los productos de la oxidación que son insolubles en el medio de reacción caliente, contienen esencialmente ácido tereftálico y tereftalaldehídico y que los productos de oxidación que son solubles en el medio de reacción caliente están constituidos esencialmente por ácido p-toluico, una serie de ésteres aromáticos de ácido p-toluico, y aldehído p-toluico.
- 170.
175. El sólido que se separa durante la aplicación del procedimiento de este invento, aunque constituido principalmente por ácido tereftálico, contiene algo de ácido tereftalaldehídico y, corrientemente está más o menos impurificado con alguno o todos los demás productos de oxidación.
- 180.
- Los experimentos han demostrado que, en el punto en que cesa la reacción de oxidación, la adición de nuevo p-xileno restablece la actividad oxidante y hace que las reacciones de oxidación prosigan nuevamente, con el resultado de que parte de los productos intermedios de oxidación se convierten en ácido tereftálico. Así pues, ventajosamente, durante la aplicación del procedimiento de este invento, debe añadirse al medio de reacción nuevo p-xileno; si así se procede, para evitar un indebido aumento en la masa del medio de reacción, el sólido que se
- 185.
- 190.



separa, se extrae con ventaja durante la operación.

Así, de acuerdo con otra característica de este invento, la fabricación del ácido tereftálico se lleva a cabo de modo continuo añadiendo, continua o periódicamente, p-xileno al medio de reacción y retirando, continua o periódicamente, el sólido separado del medio de reacción.

Esta modalidad del invento se aplica con preferencia en la práctica empleando una vasija de reacción de forma tal que en su extremo inferior exista una zona tranquila en la que pueda depositarse el peso de sólido, y de la que puede retirarse continua o periódicamente por cualquier procedimiento convencional.

El Ejemplo 2 siguiente, en el que las partes son en peso, aclara la aplicación de este invento de modo continuo.

EJEMPLO 2 - 1.000 partes de p-xileno que contengan disueltas 2 partes de naftenato de cobalto, (que contengan 0,2 partes de cobalto metálico) se colocan en una vasija de cristal provista de una entrada de aire que desembogue en el líquido, debajo de un disco rotativo del que cuelgan cortas paletas o aspas, de placas de desvío preparadas de modo que impidan la rotación de toda la masa del líquido, de una salida dotada de un condensador de reflujo preparado de modo que pueda eliminarse el agua del líquido en él concentrado, y también, de una corta columna rellena de anillos de porcelana en la que al circular en dirección descendente, el p-xileno exento de agua del condensador de reflujo puede limpiar los gases ascendentes de la zona de reacción (para eliminar el ácido p-toluico), y de un medio para calentar la vasija citada. La base de la vasija de



reacción tiene forma adecuada para dar lugar a una zona tranquila en la que puede posarse por gravedad el sólido que se forma durante la oxidación; esta zona tranquila se conecta, a través de una bomba, a un saco filtrante preparado para retener el sólido y colocado por encima del líquido de reacción, de modo tal que el p-xileno exento de agua que retorna a la vasija de reacción desde la columna rellena, pasa a través del saco filtrante y lava el sólido del interior del mismo, antes de que dicho p-xileno llegue a la zona de reacción.

Se pone en movimiento el disco rotativo y el equipo condensador, se hace pasar aire a una velocidad máxima de 200, y la vasija y el contenido se calienta a 130°C. aproximadamente. Periódicamente, al reunirse sólido suficiente en la zona tranquila, se hace funcionar la bomba, y se retira el sólido que por la acción de la misma se introduce en el saco filtrante. Durante la operación, se añade nuevo p-xileno para mantener un nivel constante en la vasija de reacción. Dado que se forman cada vez más productos de oxidación que se disuelven en el p-xileno, la temperatura del medio de reacción puede aumentarse ventajosamente. Así, durante las 2 o 3 primeras horas de la operación, el medio de reacción se calienta gradualmente hasta 145°C. y luego se mantiene a esta temperatura durante el resto de la operación.

Mientras se aplica este procedimiento de modo continuo, por cada 100 partes de p-xileno añadidas, se recogen en el saco filtrante 90 partes o más del sólido; éste contiene 77% de ácido tereftálico puro.

Por la aplicación del procedimiento de este in-



vento de modo continuo, grandes proporciones del p-xileno consumido se separan en forma de un material sólido oxidado. Como se dijo, aunque el sólido recogido está constituido principalmente por ácido tereftálico, está invariablemente impurificado con alguno o todos los productos de oxidación parcial. Lavando el sólido a presiones atmosféricas con un alcohol alifático inferior, caliente, preferentemente con alcohol metílico hirviendo, se eliminan los productos de oxidación parcial y se obtiene como resultado la producción de ácido tereftálico prácticamente puro.

Así, de acuerdo con otra característica de este invento, el sólido obtenido de acuerdo con el procedimiento a que el mismo se refiere, se convierte en ácido tereftálico prácticamente puro, lavándolo a presiones atmosféricas con un alcohol alifático inferior, caliente, por ejemplo, alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico, pero con preferencia con alcohol metílico hirviendo.

El Ejemplo nº 3 siguiente, en el que las partes son en peso, aclara esta etapa de purificación del producto de este invento.

EJEMPLO 3 - El análisis del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1, indica que contiene 77% en peso de ácido tereftálico puro. Este producto se purifica hirviendo 100 partes del mismo con 3.000 partes de alcohol metílico a la presión atmosférica, durante 12 horas, filtrando mientras se encuentra todavía caliente y recogiendo el sólido. Se obtienen 69 partes de ácido tereftálico cuyo análisis revela una pureza del 91%. Un ulterior lavado del sólido con alcohol metílico de modo análogo, da por resul-



tado la producción de 52 partes de ácido tereftálico prácticamente puro.

285. Como variante de la operación de purificación anterior, que implica la lixiviación de las impurezas del ácido tereftálico bruto por medio de alcoholes calientes, la purificación puede realizarse por esterificación de todos los componentes del material bruto y por separación de los esteres resultantes de ácido tereftálico, del material esterificado. La esterificación puede llevarse a cabo
290. calentando el sólido con un exceso de un alcohol alifático inferior, por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico. Corrientemente, se precisará un catalizador convencional de esterificación, si la calefacción no se realiza a una temperatura elevada. A 70°C. aproximadamente, y empleando ácido sulfúrico como catalizador de
295. esterificación y un gran exceso de alcohol metílico, se obtiene una solución de material esterificado, de la cual se cristaliza el ester dimetílico de ácido tereftálico, que puede obtenerse en forma altamente purificada. La velocidad de esta esterificación, puede aumentarse operando a
300. temperaturas más elevadas. Si se desea, el material esterificado, a diferencia del sólido sin esterificar, puede separarse en sus distintos componentes por métodos convencionales de destilación fraccionada.
305. Así, de acuerdo con otra característica de este invento, el ácido tereftálico se aísla en forma de un ester del mismo, esterificando el sólido obtenido de acuerdo con el procedimiento de este invento, con un exceso de un alcohol alifático inferior, preferiblemente alcohol metílico,
310. con o sin ayuda de un catalizador convencional de esterifi-



cación, y el ester de ácido tereftálico se separa del sólido esterificado, por métodos convencionales.

315. El Ejemplo 4 siguiente, en el que las partes son en peso, aclara esta etapa de obtención del ácido tereftálico en forma de un ester puro del mismo.

EJEMPLO 4 - 100 partes del producto del Ejemplo 2, se esterifican hirviéndolas con 700 partes de alcohol metílico y 50 partes de ácido sulfúrico, durante 16 horas. La masa resultante se enfría a la temperatura ambiente, se añaden 500 partes de agua y el sólido que se separa, se recoge, se lava perfectamente con alcohol metílico acuoso y se seca al aire a 100°C. El sólido de este modo obtenido es dimetil-ester bruto de ácido tereftálico y se consiguen unas 85 partes. Una sencilla recristalización de este sólido en 1.500 partes de alcohol metílico proporciona alrededor de 60 partes de dimetil-ester puro de ácido tereftálico de un punto de fusión de 140°C.

320. Los residuos de las operaciones de purificación anteriores, contienen productos parcialmente oxidados o productos parcialmente oxidados y esterificados, que pueden o no obtenerse disueltos en grandes proporciones de un alcohol alifático inferior. Estos residuos no deben desecharse, ya que, después de la eliminación de cualquier gran exceso de alcohol alifático inferior que pueda encontrarse presente, se oxidan muy fácilmente para pasar a productos completamente oxidados, por oxidación de acuerdo con el procedimiento de este invento. Así, los productos parcialmente oxidados y/o los productos parcialmente oxidados y esterificados recuperados al aplicar las operaciones de purificación anteriores, se añaden, en su verdadero es-

330.

335.

340.



345. tado o disueltos en p-xileno, al medio de reacción empleado para el procedimiento de este invento. De este modo, el rendimiento total de los productos de oxidación deseados del p-xileno consumido, puede aumentarse, pudiéndose convertir en ácido tereftálico puro hasta el 95% o más del p-xileno consumido.

350. Un método distinto para aumentar el rendimiento total del producto de oxidación deseado -ácido tereftálico- del p-xileno consumido, implica el someter el sólido bruto obtenido de acuerdo con el procedimiento de este invento, a un tratamiento con reactivos químicos suavemente oxidantes, por ejemplo, con ácido nítrico diluido o con permanganatos en presencia de un álcali. Por medio de este tratamiento, prácticamente todo el material parcialmente oxidado que se encuentra en el sólido bruto, se oxida y pasa a ácido tereftálico, pudiendo obtenerse éste prácticamente puro.

- N O T A -

360. Habiendo ya descrito ampliamente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que los procedimientos anteriormente descritos son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que este invento se refiere a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 9 de Mayo de 1947, bajo el número 12,584, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que se solicita Patente de Invención por veinte años en España: "Perfeccionamientos en la fabricación de ácido tereftálico"; caracterizándose

370.



por lo siguiente:

375. 1º - Perfeccionamientos en la fabricación de ácido tereftálico, que comprenden el hacer pasar oxígeno, aire u otra mezcla de gases que contenga oxígeno, por el interior de p-xileno líquido, a una temperatura superior a 100°C., conteniendo dicho líquido, como agente catalizador, una pequeña proporción de un compuesto, soluble en aceite, de cobalto u otro material activo análogo; el continuar el paso del gas o mezcla de gases hasta que del medio de reacción se separa una cantidad apreciable de sólido, y de retirar dicho sólido del medio de reacción citado.

380. 2º - Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizándose porque el catalizador se disuelve en el p-xileno.

385. 3º - Perfeccionamientos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se opera a la presión atmosférica y la temperatura al principio de la operación es de 130 a 140°C.

390. 4º - Perfeccionamientos, según lo especificado en la reivindicación 3, caracterizándose porque mientras la oxidación prosigue y se forman cada vez más productos de oxidación, la temperatura de operación se aumenta hasta 145°C. o más.

395. 5º - Perfeccionamientos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque la fabricación se realiza de modo continuo, añadiendo, continua o periódicamente, p-xileno al medio de reacción, y retirando, continua o periódicamente el sólido separado, del medio de reacción.

400. 6º - Perfeccionamientos, según lo especificado



en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque el sólido se convierte en ácido tereftálico prácticamente puro, lavándolo a presiones atmosféricas con un alcohol alifático inferior, caliente, por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico y alcohol isopropílico, preferentemente con alcohol metílico hirviendo.

405. 7º - Perfeccionamientos, según lo especificado en las reivindicaciones 1 a 5, caracterizándose porque el ácido tereftálico se aísla en forma de un ester del mismo, esterificando el sólido con un exceso de un alcohol alifático inferior, preferiblemente alcohol metílico, con o sin ayuda de un catalizador convencional de esterificación, y el ester de ácido tereftálico se separa del sólido esterificado, por métodos convencionales.

410. 8º - Perfeccionamientos, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, o en ambas, caracterizándose porque los residuos recuperados, se añaden en su propio estado, o disueltos en p-xileno, al medio de reacción usado para la fabricación especificada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

415. 9º - Perfeccionamientos, tal como anteriormente se ha descrito con detalle y se expone especialmente con referencia a cada uno de los Ejemplos anteriores.

420. 10º - Perfeccionamientos, que incluyen el ácido tereftálico, siempre que se obtenga por el procedimiento especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

425. 11º - Perfeccionamientos en la fabricación

183560

- 16 -



de ácido tereftálico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria que consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 de Mayo de 1948.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

Por Poder de S. ~~XXXXXXXX~~ ACEBQ