

202872



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA TRANSFORMACION, POR OXIDACION,
DE P-XILOL, EN DERIVADOS DE ACIDO TEREFALICO", a favor de
la firma alemana IMHAUSEN & Co., G.m.b.H, de Witten/Ruhr
(Alemania), Münzstrasse 92a.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Si se oxida p-xilol con oxígeno, o gases que contie
nen oxígeno, en presencia de catalizadores de metales pesa
dos, a temperatura aumentada, entonces la oxidación progresa
al principio de una manera relativamente rápida, y se obser
va una abundante formación de ácido p-tolúilico que comien
za -debido a que sólo resulta limitadamente soluble en la
mezcla de oxidación- al cabo de un tiempo más o menos largo,
a segregarse de modo cristalino. Una transformación por oxi
dación ulterior del ácido p-tolúilico en ácido tereftálico
de esta manera, solamente es lograda en extremo difícilmente
y prácticamente no puede realizarse por completo. Como sea
que el xilol se convierte por oxidación más rápidamente en
ácido tolúilico que éste en ácido tereftálico, es obtenida,
finalmente, una papilla más o menos espesa, consistiendo la
porción cristalina en ácido tolúilico, con el cual va mezcla
5.
10.
15.

202872 - 1



do relativamente poco ácido tereftálico. Tampoco se logra por aumento de temperatura y/o aumento de la presión, favorecer la oxidación del ácido toluílico de modo que se logra directamente un rendimiento, prácticamente utilizable, en

5. ácido tereftálico puro. Por consiguiente, hasta el presente se estaba obligado a oxidar ulteriormente la mezcla de ácidos toluílico y tereftálico que se presenta en la oxidación, de xilol con oxígeno, con ayuda de otros medios de oxidación, por ejemplo, permanganato potásico en solución alcalina, por lo cual el procedimiento resultaba muy engorroso y encarecido.

10. Ahora bien, se ha encontrado que se logra transponer p-xilol sólo con ayuda de oxígeno, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada prácticamente de modo cuantitativo en ácido tereftálico, o respectivamente, los ésteres del mismo, si se esterifica el ácido p-toluílico conteniendo ácido tereftálico que se presenta como producto intermedio, separando eventualmente el éster de ácido tereftálico y oxidando el éster de ácido toluílico con oxígeno, o gases que contienen oxígeno. Pues, se ha mostrado, de modo sorprendente, que con la oxidación de ésteres de ácido p-toluílico con oxígeno, prácticamente sólo es afectado el grupo metilo nuclear, mientras que el grupo alcohólico queda inafectado.

15. El procedimiento con arreglo al invento puede llevarse a cabo de modo diferente. Así, el p-xilol puede ser oxidado, primero, con oxígeno o aire, convenientemente en presencia de catalizadores de oxidación hasta la formación de mayores cantidades de ácido toluílico, pudiendo ser aislado el ácido formado por filtración de la mezcla reaccional, convenientemente enfriada, o bien por separación del xilol mediante destilación. La mezcla ácida aislada es esterificada de
- 20.
- 25.
- 30.

202872



modo de suyo conocido, convenientemente con alcoholes alifá-
ticos inferiores, particularmente alcohol metálico, siendo
eventualmente separada el éster de ácido tereftálico, que va
mezclado juntamente, lo cual es fácil de lograr en virtud
5. de su reducida solubilidad, oxidando ulteriormente el éster
de ácido toluílico, o por sí separado, o en mezcla con el
xilol ya oxidado, del cual había sido separado el ácido to-
luílico, y xilol fresco.

10. Si el éster de ácido toluílico es ulteriormente oxi-
dado por sí solo, entonces se va transponiendo sin dificultad
en monoéster de ácido tereftálico, que puede fácilmente ser
separado de éster de ácido toluílico no afectado, ya que en
éste presenta sólo una solubilidad limitada.

15. Si se lleva a cabo la oxidación ulterior del éster
de ácido toluílico juntamente con xilol, entonces se va se-
gregando de éste con oxidación progresiva una mezcla de áci-
do toluílico y monoéster de ácido tereftálico, además de poco
ácido tereftálico, que es separado y esterificado. De la mez-
cla de ésteres es separado el diéster de ácido terertálico, y
20. el éster de ácido toluílico es oxidado de nuevo.

25. Resulta posible, asimismo, esterificar el ácido toluí-
lico en presencia del xilol, sin separarlo previamente, de
manera que se mezcla la mezcla de oxidación con un alcohol y,
eventualmente, con catalizador de esterificación, calentando
a ebullición hasta que el ácido toluílico se va disolviendo,
separando alcohol excedente y diéster de ácido tereftálico,
y oxidando ulteriormente. De esta manera se logra transponer
la totalidad de p-xilol sin recurrir a otros medios de oxida-
ción que oxígeno en forma de gas, en ácido tereftálico o, res-
30. pectivamente, los ésteres del mismo.

202872 -7



La oxidación del xilol y de los ~~ésteres~~ de ácido toluílico con oxígeno, o gases conteniendo oxígeno, es efectuada a temperaturas entre 80 y 250°, eventualmente bajo presión, convenientemente entre aproximadamente 110 y 200°. Como catalizadores de oxidación resultan apropiados compuestos de metales pesados que pueden presentarse en varios grados de valencia, particularmente sales de cobalto y manganeso. Se han mostrado como particularmente adecuadas las sales cobálticas del ácido toluílico, o de los ácidos grasos, con aproximadamente 6 a 12 átomos-C.

Metol resulta particularmente bien apropiado para la esterificación, debido a que, tanto el éster monometílico de ácido tereftálico, como asimismo el diéster, son relativamente difícilmente solubles, pudiendo, por consiguiente, ser fácilmente separados del éster de ácido toluílico. La esterificación se efectúa del modo de suyo conocido, convenientemente bajo empleo de catalizadores de esterificación, como ácido sulfúrico concentrado, ácido clorhídrico, o similares. La utilización del ácido clorhídrico ofrece la ventaja particular de que es expulsado simultáneamente con el exceso de alcohol, presentándose un éster apropiado directamente para la oxidación ulterior.

EJEMPLOS.

1) 1.000 gr. de xilol que contiene, aproximadamente, un 87 por ciento de p-xilol, son mezclados con 2 g de las sales cobálticas de los ácidos grasos con 6-10 átomos-C, siendo a 125° durante 15 horas oxidados con 1,5 l/aire por hora. Al efecto son conducidos los gases de escape a través de un refrigerante de reflujo y el condensado formado retornado al recipiente de oxidación después de la separación del agua, con



202872

- tenida en el mismo. Después de este lapso se han ido segregando considerables cantidades de cristales; por filtración después del enfriamiento a 25° pueden ser separados 450 g de una mezcla de, aproximadamente, 83% de ácido toluílico y un 17 por ciento de ácido tereftálico. El filtrado es ulteriormente oxidado juntamente con xilol fresco, que previamente ha sido utilizado para el lavado de las porciones sólidas, bajo idénticas condiciones. Sobre la mezcla ácida separada (350) se vierten 1200 g de metanol y se calienta a ebullición durante 24 horas, o después de adicionar 15 g de ácido sulfúrico concentrado, o después de saturar con gas clorhídrico. La mezcla de esterificación es filtrada, en cuya operación son obtenidos 55 g de éster dimetílico de ácido tereftálico (p.f. 140°), el cual, después de lavado con metanol, resulta prácticamente puro. Del filtrado es separado por destilación el metanol, separando ácido sulfúrico, eventualmente adicionado, por neutralización con gas- NH_3 , o un lavado de lejía, sometiendo los 300 g de éster metílico de ácido toluílico obtenidos, a la oxidación con aire a $140-150^{\circ}$ en presencia de cobalto sebácico. Tan pronto que se hayan segregado mayores cantidades de éster monometílico de ácido tereftálico es filtrado, después del enfriamiento, a aproximadamente $30-50^{\circ}$, siendo el filtrado ulteriormente oxidado juntamente con éster de ácido toluílico fresco.
5. De esta manera se obtiene a base de 1 kg de xilol usado aproximadamente 160 g de éster dimetílico de ácido tereftálico y 1.300 g de éster monometílico de ácido tereftálico.
10. 2).- 2.000 g de xilol que contienen, aproximadamente, 95% de p-xilol, son oxidados con aire durante 24 horas, tal como se
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

202872



- describe en el Ejemplo 1. La mezcla de oxidación, de la cual se ha segregado ácido toluílico, además de poco ácido tereftálico es mezclada con 6.000 g de metanol, saturada con ácido clorhídrico, y calentada durante 20 horas bajo reflujo,
5. separando seguidamente por destilación el alcohol metílico excesivo, en cuya operación se va pasando juntamente el ácido clorhídrico, separando por filtración de los 65 g. de éster dimetílico de ácido tereftálico formado. El filtrado es mezclado de xilol fresco y oxidado ulteriormente como al
10. principio. Al cabo de, aproximadamente, 10 horas, empieza de nuevo una separación de cristales, que entonces consisten en ácido toluílico, éster monometílico de ácido tereftálico, así como de algo de ácido tereftálico libre. La mezcla reaccional es esterificada nuevamente con metanol, el dimetiltereftalato es separado y el residuo, liberado de metanol, es
15. ulteriormente oxidado.

De esta manera son obtenidos por un kg de xilol usado, aproximadamente 1,75 kg de dimetiltereftalato.

20. La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que difieran en detalle de las indicadas a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse empleando los medios, proporciones, temperaturas y tiempos más adecuados a cada caso: por quedar
25. todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

20 2872



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, se hace constar que la presente solicitud se acoge a los derechos de prioridad de la patente alemana depositada el día 13 de abril de 1951, bajo el nº (I 4037 IVd/12 o), y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Procedimiento para la transformación, por oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico, caracterizado porque se oxida el p-xilol con oxígeno, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada, eventualmente bajo presión, ventajosamente en presencia de catalizadores, esterificando la mezcla ácida formada, que contiene esenciales cantidades de ácido toluilico -eventualmente después de la separación de xilol invariado- convenientemente con metanol, y oxidando ulteriormente el éster con oxígeno, o gases que contienen oxígeno.

10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla ácida es liberada antes de la esterificación del ácido tereftálico.

15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla ácida esterificada es liberada, antes de la oxidación ulterior, de éster de ácido tereftálico.

20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1-3, caracterizado porque la oxidación del éster se efectúa en presencia de xilol o, respectivamente, del xilol oxidado, libera

202872



- 7

do de los ácidos.

5ª.- Procedimiento para la transformación, por oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de ocho hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 7 de abril de 1952.-

P.a.

~~ESTADO ESPAÑOL~~

r. p.