



CERTIFICADO 202918

DE

ADICION

202918

por "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL, Nº 202.872 ", por "Procedimiento para la transformación, por oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico," a favor de la firma alemana IMHAUSEN & Co., GmbH, de Witten/Ruhr (Alemania), Munzstrasse, 92a.

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

- En la patente nº 202.872 está descrito un procedimiento para la preparación de derivados de ácido tereftálico, en el cual es oxidado p-xilol con oxígeno elemental, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada, eventualmente bajo presión y, ventajosamente, en presencia de catalizadores, después de lo cual es esterificada la mezcla ácida formada, que contiene esenciales cantidades de ácido toluílico, eventualmente después de la separación de xilol invariado, convenientemente con metanol, oxidando seguidamente el éster ulteriormente con oxígeno, o gases que contienen oxígeno.

- Ahora bien, se ha encontrado que una forma de ejecución particularmente conveniente de este procedimiento, consiste en el hecho de que la mezcla ácida formada en la oxidación del xilol, es separada continuamente del producto resul

202918



tante de la oxidación y/o respectivamente, el monoéster de ácido tereftálico que se va formando en la oxidación ulterior de la mezcla ácida separada y esterificada, continuamente de la mezcla de ésteres a oxidar, a cuyo efecto la composición de las mezclas a oxidar, es mantenida aproximadamente constante por retorno de los oxidatos, liberados de los ácidos o, respectivamente, monoésteres, así como mediante xilol fresco, o respectivamente, éster fresco.

5.

Por la continua separación de la mezcla ácida del oxidato y, o respectivamente, o del monoéster de ácido tereftálico de la mezcla de ésteres, se logra que la oxidación transcurre de un modo totalmente uniforme y que se evitan dificultades al llevar a cabo la oxidación, tales como se van manifestando por la modificación de la velocidad de oxidación, a consecuencia de la composición que varía continuamente de las mezclas a oxidar.

10.

15.

La separación continua de la mezcla ácida del xilol sometido a la oxidación se efectúa, convenientemente, de modo que se separa continuamente una parte del oxidato del recipiente de oxidación, enfriándola, y que las materias que se van segregando por cristalización son separadas mecánicamente, por ejemplo, por filtración, o centrifugado. También resulta posible, liberar la parte separada de la mezcla de oxidación, mediante destilación de xilol invariado, o separar los ácidos con ayuda de materias básicas sólidas o disueltas, del xilol, si bien se ha mostrado más ventajosa la separación por el enfriamiento y separación mecánica de lo segregado.

20.

25.

La temperatura, a la cual se debe enfriar para la separación de los ácidos formados, depende de la concentración

30.

202918



de los ácidos en el xilol oxidado, es decir, del grado de oxidación. Resulta conveniente mantener el grado de oxidación a una altura tal que, al enfriar a aproximadamente temperatura normal, se va presentando una mezcla de cristales con líquido, cómodamente manejable, particularmente para el bombeo. Esto es el caso, si se mantiene la cifra de saponificación del oxidato a aproximadamente 260 a 340. Desde luego, resulta posible mantener el grado de oxidación, asimismo, en un valor que difiere del mismo.

5.

10.

Las porciones líquidas, separadas de los ácidos segregados, son retornadas nuevamente a la oxidación, y eso convenientemente. Si el xilol de partida no consiste en el p-compuesto puro, sino aún contiene isómeros y/o hidrocarburos no aromáticos, puede insertarse antes del retorno una operación de purificación, ya sea un procedimiento físico, como una destilación fraccionada o cristalización, ya sea también un procedimiento químico, por ejemplo, una transposición con formaldehído en solución ácida, a cuyo efecto es segregado de modo preponderante m-xilol en forma de una resina, para mantener bajo lo mismo que el contenido en ácidos, asimismo, el contenido en impurezas en el recipiente de oxidación.

15.

20.

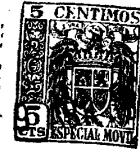
25.

El xilol fresco necesario para sustitución del xilol separado del recipiente de oxidación en forma de los ácidos, es utilizado convenientemente para el lavado de los ácidos segregados, como ya queda descrito en la solicitud principal. Los ácidos segregados son, como se describe en la solicitud principal, elaborados ulteriormente, siendo esterificados y ulteriormente oxidados.

30.

También a este efecto resulta ventajoso segregar continuamente el monoéster de ácido tereftálico que se va forman

202918



durante la oxidación de la mezcla de ésteres. lo cual puede realizarse de modo análogo por separación continua de una parte de la mezcla de oxidación, enfriamiento y separación mecánica del monoéster de ácido tereftálico que se va segregando por cristalización. La separación por destilación, del monoéster de ácido tereftálico, o mediante formación de sal, si bien resulta posible, no obstante, es menos recomendable. Convenientemente es mantenida la cifra de acidez de la mezcla de ésteres oxidada en valores de entre, aproximadamente, 100 y 200, en el caso de la esterificación con metanol, entonces hasta con un enfriamiento del oxidato a 30-50°, para segregar la mayor parte del monometiltereftalato en forma cristalina del éster.

EJEMPLO

15. En un recipiente de oxidación, atemperable, provisto de distribuidor de aire, así como de refrigerante de reflujo con separador de agua, de 100 l de contenido se introducen 60 Kgs. de xilol técnico que está mezclado con 120 g. de sales-Co de los ácidos grasos de primer jugo con 6-10 átomos
20. -C, tratando a 130-140° con 1,5 - 2m³/h de aire. Después de que la cifra de acidez del oxidato ha subido aproximadamente 250, se extrae continuamente por hora 60 Kgs. de mezcla de oxidación, enfriando a 20° y liberando de los cristales segregados por centrifugado; al efecto, en esta operación,
25. son obtenidos por hora 8 Kgs. de mezcla ácida, que es lavada con 8 Kgs. de xilol fresco. Los 52 Kgs./h de filtrado que se han presentado de los cristales, así como el xilol de lavado, son retornados continuamente en el recipiente de oxidación, de manera que en ésta queda mantenida continuamente una cifra
30. de acidez de entre 200 y 280.

202918



- El ácido toluílico que se ha presentado es esterificado del modo, de suyo conocido, con metanol. El éster metílico de ácido toluílico que se presenta después de la segregación del exceso de metanol, es oxidado después de la adición de 2 g de cobalto sebáceo por kg a 140° con alrededor de 1,5 L/aire por min. por kg. Para la elaboración ulterior del éster metílico de ácido toluílico que se va presentando hace falta un recipiente de oxidación de 100 L de contenido que está continuamente relleno con 60 Kgs. de éster y del cual se separan continuamente después de alcanzada una cifra de acidez de 100-150 después del enfriamiento a, aproximadamente, 30° cada hora 6 Kgs de éster monometílico de ácido tereftálico. El filtrado es retornado, juntamente con 6 Kgs./h de éster de ácido toluílico al recipiente de oxidación.
- 5.
- 10.
- 15.

De este modo se logra llevar a cabo la oxidación del xilol bajo condiciones constantes, con un mínimo de trabajo de vigilancia.

- El procedimiento descrito resulta aplicable conforme a su sentido, asimismo, a la oxidación de otros xiloles, o respectivamente, ésteres de ácido toluílicos, como es descrito, por ejemplo, en la patente alemana (J 4126 IVd/12, o del 4.V.1951).
- 20.

- La invención, dentro de su esencialidad, podrá llevarse a la práctica en otras variantes de realización que la indicada a título de ejemplo, a las que alcanzará igualmente la protección que se recaba, pudiendo emplearse los medios, proporciones y temperaturas más adecuados a cada caso: por quedar todo ésto comprendido dentro del espíritu del invento.
- 25.
- 30.



202918-9

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 solicitud del certificado de adición alemán depositado el día 12 de junio de 1951, y se declaran como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones:

5. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 202.872, por "Procedimiento para la transformación, per oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico", con oxígeno elemental, o gases que contienen oxígeno, a temperatura aumentada, eventualmente bajo presión y ventajosamente en presencia de catalizadores, separación y esterificación de la mezcla ácida formada que contiene esenciales cantidades de ácido toluílico, convenientemente con metanol, oxidación ulterior de los ésteres con oxígeno elemental, o gases que contienen oxígeno, y separación del monoéster de ácido tereftálico formado, caracterizadas por que la mezcla ácida formada con la oxidación de xilol y, o respectivamente, o el monoéster de ácido tereftálico formado en la oxidación de ésteres, son separados continuamente de la mezcla de oxidación, y que se mantiene aproximadamente constante la composición de las mezclas a oxidar, en virtud de retorno de las porciones de oxidato separadas, liberadas de ácidos o, respectivamente, monoésteres de ácido tereftálico, así como mediante xilol fresco, o respectivamente, éster fresco.

202918

9



5. 2ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 202.872 , por "Procedimiento para la transformación, por oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico", caracterizadas porque, de las mezclas de oxidación es extraída continuamente una parte y enfriada, son separadas mecánicamente las porciones que se han segregado por cristalización, y que son retornadas las porciones que han quedado líquidas.

10. 3ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 202.872 , por "Procedimiento para la transformación, por oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico", caracterizadas porque, en la elaboración de p-xilol técnico es liberado el xilol liberado de la mezcla ácida segregada por cristalización, antes del retorno, por la vía física y/o química de impurezas.

15.

4ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal, nº 202.872 , por "Procedimiento para la transformación, por oxidación, de p-xilol en derivados de ácido tereftálico"

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de siete hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de la documentación reglamentaria.

Madrid, a 9 de abril de 1952.

IMHAUSEN & Co., GmbH.

JAMES BERKE

P. S. D.