

220367



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. CASE T.11374/11375/11530

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO TEREFALICO".

Solicitantes: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad británica, domiciliada en :
Imperial Chemical House, Millbank,
LONDON, S.W.1. - Inglaterra.

Este invento se refiere a la fabricación de ácido tereftálico partiendo de para-di-(alcoil secundario) bencenos, especialmente para-diisopropil benceno.

5. Se ha propuesto oxidar los para-dialcoil bencenos con ácido nítrico a presión super-atmosférica, obtenida aplicando el procedimiento en una vasija cerrada, a una temperatura superior a 150°C. Se han propuesto presiones superiores a 25 atmósferas. Estas presiones elevadas se ha creído que eran necesarias para obtener buenos rendimientos de ácido tereftálico.
- 10.



15. El material de partida más comúnmente empleado en la producción comercial de ácido tereftálico, es el para-xileno, por la facilidad de su adquisición. Al emplear para-xileno como el para-dialkcoil benceno en un procedimiento de oxidación por ácido nítrico, se obtiene muy poco o ningún ácido tereftálico, sin el empleo de presión superatmosférica.

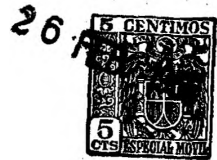
20. Se ha comprobado que los para-di(alkoil secundario) bencenos, especialmente el para-diisopropil benceno, se oxidan más fácilmente que otros compuestos para-dialkólicos.

25. De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para fabricar ácido tereftálico, que comprenda el oxidar para-di(alkoil secundario) bencenos con ácido nítrico. En una modalidad preferida de este invento, la oxidación se realiza en presencia de vanadio y, si se desea, de cobre.

30. Los para-di(alkoil secundario) bencenos, de los cuales el para-diisopropil benceno es un ejemplo fácil de conseguir, pueden oxidarse incluso a la presión atmosférica para dar rendimientos razonables de ácido tereftálico. Como podría esperarse, éste rendimiento crece con el aumento de temperatura y de presión.

35. La presencia de vanadio como catalizador, aumenta el rendimiento de ácido tereftálico, cuando se trabaja a la presión atmosférica. Empleando temperaturas y presiones más elevadas, se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen empleando una combinación de vanadio y cobre como catalizador. El vanadio puede estar presente en cualquier forma; los compuestos de vanadio corrientes y útiles son el metavanadato amónico y el pentaóxido de

40.



vanadio. El cobre puede estar presente como cobre metálico o como un compuesto del mismo.

45. Se ha comprobado que empleando ácido nítrico de concentración superior al 70%, existe una tendencia a formarse productos de nitración. En los procedimientos de oxidación del tipo en esta Memoria reivindicado, se usa generalmente ácido nítrico de una concentración del 30%, pero al trabajar a la presión atmosférica, se han obtenido rendimientos superiores empleando ácido nítrico más concentrado, por ejemplo, al 50%. Este aumento en el rendimiento no se acusa tan claramente cuando se trabaja a presión superatmosférica.

55. Los Ejemplos siguientes, en los que todas las partes son en peso, aclaran este invento sin limitar el alcance del mismo.

EJEMPLO 1 -

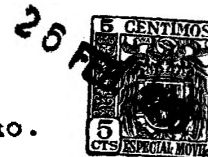
60. Se someten a reflujo, a la presión atmosférica, 10 partes de para-diisopropil benceno con ácido nítrico al 30%. Después de 5 horas la mezcla se enfría, se lava y se seca.

El rendimiento es de 7,9 partes de una mezcla de ácido tereftálico y de ácido para-isopropil benzoico, en una relación superior a la de 1:1.

65. Se repite el experimento empleando para-xileno como material de partida, en lugar del para-diisopropil benceno, en condiciones de trabajo exactamente iguales.

El rendimiento es de 4,5 partes de ácido para-toluico con 0,26 parte de ácido tereftálico.

70. Este Ejemplo muestra en qué grado se oxida con el ácido nítrico, el para-diisopropil benceno, muy



superior al grado de oxidación del para-xileno.

EJEMPLO 2 -

75. Se cargan en un autoclave 100 partes de para-diisopropil benceno con 500 ml. de ácido nítrico al 50% y todo ello se calienta, a presión, a la temperatura de 140°C. Se introducen 1100 ml. de ácido nítrico frío al 50%, a razón de 2 litros por hora. Una vez añadido todo el ácido nítrico, la temperatura se mantiene a 140-145°C. durante 30 minutos.

80. Se obtienen 66,2 partes de ácido tereftálico con una pureza superior al 90%. Esto representa un rendimiento químico de ácido tereftálico del 60%.

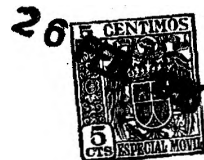
85. Una repetición del experimento empleando para-xileno en lugar de para-diisopropil benceno, dió un rendimiento de 120 partes de ácido tereftálico, siendo su pureza de 50%. Esto representa un rendimiento químico del 21%.

90. Una repetición del experimento, empleando para-cimeno en lugar de para-diisopropil benceno, proporcionó un rendimiento de 77 partes de ácido tereftálico con una pureza del 15%. Esto representa un rendimiento químico de 9,5% para el ácido tereftálico.

95. Este Ejemplo muestra que oxidando en las mismas condiciones, el rendimiento de ácido tereftálico partiendo del para-diisopropil benceno excede del obtenido partiendo del para-xileno o del para-cimeno.

EJEMPLO 3 -

100. Se cargan en un autoclave 100 partes de para-diisopropil benceno, junto con 500 ml. de ácido nítrico al 50% y se calienta todo ello a una temperatura de 140°C.



105. Luego se introducen 1100 ml. de ácido nítrico al 50% frío, a razón de 2 litros por hora. Después de añadir $\frac{2}{3}$ de ácido nítrico, la presión en el autoclave se deja ascender hasta 7 kg/cm², no permitiéndose que la temperatura exceda de 100°C. y manteniéndose esta presión durante 20 minutos después de la adición de todo el ácido nítrico.

La mezcla se deja enfriar, y el producto sólido obtenido se lava y se seca.

110. Se comprueba que existen 61 partes de ácido tereftálico de pureza superior al 96%. Esto representa un rendimiento químico de 76% de ácido tereftálico.

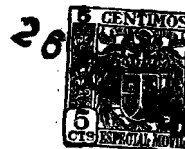
La repetición del experimento, empleando para-xileno en lugar de para-diisopropil benceno proporcionó un rendimiento de 130 partes de ácido tereftálico, de una pureza de 84%. Esto representa un rendimiento químico de ácido tereftálico, del 70%.

120. Este Ejemplo muestra que incluso oxidando a temperaturas y presiones más elevadas, el rendimiento de ácido tereftálico, partiendo del para-diisopropil benceno, excede al obtenido partiendo del para-xileno, y que se obtiene en mayor estado de pureza.

EJEMPLO 4 -

125. Se someter a reflujo, a la presión atmosférica, 10 partes de para-diisopropil benceno con ácido nítrico al 50%. Después de 5 horas, la mezcla se enfría, se lava y se seca. El rendimiento es de 7,9 partes de una mezcla de ácido tereftálico y ácido para-isopropil benzoico, en una relación superior a 1:1.

130. Se repite el experimento empleando como catalizador 0,1 parte de metavanadato amónico. El rendimiento es



de 10,2 partes ponderales, conteniendo la mezcla ácido tereftálico y ácido para-isopropil benzoico, siendo la relación superior a 1:1.

Este Ejemplo muestra como la reacción de oxidación aumenta un 25% empleando el catalizador de vanadato amónico.

135.

EJEMPLO 5 -

Se someten a reflujo, a la presión atmosférica, 100 partes de para-diisopropil benceno con ácido nítrico al 30%, empleando una parte de cada uno de los catalizadores indicados a continuación, en una serie de experimentos; la reacción se realiza en 16 horas, en todos los casos.

140.

145.

Catalizador.

Rendimiento
Partes de ácido
tereftálico

Sin catalizador	34-37
Vanadio (vanadato amónico)	46-47
Vanadio (cloruro de vanadio)	46-47
Cobre.....	35
Molibdeno (molibdato amónico) ...	34
Cobalto (nitrato de cobalto).....	32
Cromo (cromato sódico)	34
Mercurio (cloruro mercurico)	33
Hierro (sulfato ferroso)	27

150.

155.

En cada uno de los casos, el ácido tereftálico constituye el 45-50% del producto obtenido; el resto está formado por bencenos para-di(alkoil substituídos) que pueden oxidarse ulteriormente pasando a ácido terertálico.

160.

Puede observarse que solamente los compuestos de vanadio producen un aumento real en el rendimiento.



EJEMPLO 6 -

165. Se someten a reflujo, a la presión atmosférica, 100 partes de para-diisopropil benceno y una parte de vanadato amónico, con 2000 partes de ácido nítrico al 50%, durante 5 horas. Después de lavar, enfriar y secar, se obtienen 107 partes de producto sólido, que contiene 66 partes de ácido tereftálico, ésto es, un aumento sobre la cantidad obtenida en el Ejemplo 5, empleando ácido nítrico al 30%.

170. EJEMPLO 7 -

175. Se cargan en un autoclave 100 partes de para-diisopropil benceno con 600 partes de ácido nítrico al 30%, con y sin la adición de una combinación que comprende una parte de cobre metálico y una parte de metavanadato amónico, y se calienta a una temperatura de 140°C. Se añaden 1300 partes de ácido nítrico al 30%, a razón de 2000 partes por hora. Después de la adición de 2/3 del ácido nítrico, la presión en el autoclave se deja ascender a un nivel tal que la temperatura del contenido de reflujo sea de 180°C.

180. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 28 minutos después de terminar la adición del ácido nítrico. Después del enriamiento, los productos sólidos se separan, se lavan y se secan. Están constituidos por ácido tereftálico de 96 a -7% de concentración.

185. Cuando se emplea el sistema catalizador cobre/metavanadato, el rendimiento es de 84 partes de ácido tereftálico. Cuando no se emplea el sistema catalizador, el rendimiento es de 78 partes de ácido tereftálico.

EJEMPLO 8 -

190. Se cargan en un autoclave 100 partes de para-



195. diisopropil benceno, junto con 600 partes de ácido nítrico al 20%^y una parte de metavanadato amónico, y se calienta todo ello a una temperatura de 140°C. A continuación se realiza como en el Ejemplo 7 la ulterior adición de ácido nítrico y la terminación de la oxidación. El producto, ácido tereftálico de 96% de concentración, contiene 78 partes de ácido tereftálico, al añadir una parte de cobre además de una parte de metavanadato amónico, como en el Ejemplo 1, el producto contiene 84 partes de ácido tereftálico.

200.

EJEMPLO 9 -

Se oxidan bajo presión, como en el Ejemplo 7, 100 partes de para-diisopropil benceno, empleando una parte de distintos catalizadores. Los resultados figuran a continuación.

205.

Catalizador.	<u>Rendimiento.</u> <u>Partes de ácido</u> <u>tereftálico.</u>
Sin catalizador	78-80
210. Vanadio (vanadato amónico)	78
Cobre	77
Cobre + Vanadio (cobre + vanadato amónico)	84-88
Cobre + Vanadio (cobre + pentaóxido de vanadio)	

215. Se observará que ni el vanadio ni el cobre solos aumentan el rendimiento, pero que juntos lo aumentan.

220. Para separar el ácido tereftálico de cualquier ácido alquil benzóico secundario no-oxidado, se ha comprobado que resulta ventajoso recrystalizar el ácido tereftálico en disolventes a presiones elevadas. Pueden usarse



disolventes orgánicos, pero se ha comprobado que la cristalización en agua, a presión y a temperaturas superiores a 165°C proporciona buenos rendimientos de ácido tereftálico puro. El ácido tereftálico cristaliza y puede separarse, quedando las impurezas en la solución.

225.

En los Ejemplos se ha indicado un procedimiento de masas. Si se desea, el procedimiento puede aplicarse en forma continua, por ejemplo, introduciendo ácido nítrico y el para-di(alkoil secundario) benceno, en un reactor tubular o en una serie de vasijas en cascada.

230.

Este invento se ha descrito empleando el para-diisopropil benceno como ejemplo representativo de los para-di(alkoil secundario) benceno. Estos compuestos tienen la fórmula $C_nH_{(2n-6)}$. Se prefiere que el número total de átomos de carbono de los radicales alcohólicos secundarios, no exceda de 8.

235.

Este invento hace posible la fabricación comercial de ácido tereftálico con buen rendimiento, sin los riesgos del trabajo a temperaturas y presiones elevadas. Resulta especialmente adecuado para aplicarlo a temperaturas inferiores a 150°C.

240.

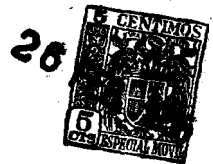
Se prefiere el empleo del para-diisopropil benceno, por la facilidad de procurarse los materiales de partida con los que se prepara.

245.

- N O T A -

Descrita sucientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que los procedimientos anteriormente indicados son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También

250.



se hace constar que el invento corresponde a una Patente presentada en Inglaterra con fecha 3 de Marzo de 1954, N^o 6.202, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO TEREF TALICO"; caracterizándose por lo siguiente:

255.

260.

265.

270.

275.

280.

1^o - Procedimiento de obtención de ácido tereftálico, caracterizado por comprender el oxidar un para-di(alkoil secundario) benceno, con ácido nítrico.

2^o - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido nítrico, no es de concentración superior al 70%.

3^o - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el para-di(alkoil secundario) benceno, es el di-isopropil benceno.

4^o - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxidación se realiza en presencia de vanadio.

5^o - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4, caracterizado porque el vanadio está presente en forma de metavanadato amónico.

6^o - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxidación se realiza en presencia de vanadio y cobre.

7^o - Procedimiento, según lo especificado



en la reivindicación 6, caracterizado porque la oxidación se realiza a presión superatmosférica.

285. 8º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque el cobre se encuentra presente en forma de cobre metálico.

9º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la oxidación se verifica a una temperatura inferior a 150°C.

290. 10º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido tereftálico, se purifica por recristalización en un disolvente, bajo presión.

295. 11º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido tereftálico se recristaliza en agua a una temperatura superior al 65°C.

300. 12º - Procedimiento de obtención de ácido tereftálico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola de sus hojas.

Madrid, 26 FEB. 1955
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. P.