



- para-diisopropilbenceno líquido se hace reaccionar con un exceso de aire o gas que contenga oxígeno, a temperaturas elevadas para formar los llamados productos intermedios de oxidación, y en la segunda de las cuales los productos intermedios de oxidación se oxidan más aún con aire a temperaturas y presiones elevadas, en presencia del catalizador y también, de un ácido carboxílico orgánico alifático inferior, de 1 a 4 átomos de carbono en la molécula, manteniéndose la relación del ácido alifático inferior entre los límites aproximados de 0,5 a 10 partes, por parte en peso de mezcla intermedia de reacción de oxidación.
- 15.
- 20.

- El ácido tereftálico es un intermedio comercialmente muy deseable para la preparación de resinas del tipo poliésterico, y también para la preparación de fibras textiles tipo poliéster, tales como el tereftalato de glicol etilénico polímero. Para emplear en las resinas poliéstericas, el ácido tereftálico puede contener una cantidad apreciable de ácido isoftálico y, desde luego, en algunos casos una mezcla de esta naturaleza da lugar a productos muy convenientes.
- 25.
- 30.

- Sin embargo, para emplearlo en las fibras textiles sintéticas, se precisa un ácido tereftálico de pureza muy elevada, y la técnica se enfrenta con el problema de proporcionar ácido tereftálico de gran pureza, de modo económico.
- 35.

- De acuerdo con este invento, se ha comprobado que el ácido tereftálico de pureza muy elevada puede prepararse de modo muy conveniente y económico por la oxidación de para-diisopropilbenceno por medio de oxígeno
- 40.



- molecular, en presencia de un compuesto de manganeso, convenientemente un catalizador carboxilado; y el procedimiento resulta especialmente conveniente y ventajoso si se aplica en dos etapas, en la primera de las cuales el
45. para-diisopropilbenceno líquido se transforma en productos intermedios de oxidación por tratamiento con aire u oxígeno gaseoso a temperaturas y presiones elevadas si se desea, o se precisa para conservar la fase líquida, sin catalizador alguno añadido, y en la segunda de las
50. cuales los productos intermedios de oxidación se convierten en ácido tereftálico por oxidación con aire u oxígeno a temperaturas y presiones elevadas, siendo con preferencia la presión de la segunda etapa más elevada que la de la primera, en presencia del compuesto de manganeso, convenientemente un catalizador carboxilado y un ácido carboxílico
55. alifático inferior, de 2 a 4 átomos de carbono, empleando una relación de 0,5 a 10 partes del ácido alifático por parte de mezcla de reacción de oxidación intermedia.

- Los objetos logrados de acuerdo con este invento,
60. como se describe en esta Memoria, comprenden el facilitar un procedimiento para obtener ácido tereftálico de elevada pureza, de modo económico y conveniente, por procedimiento de dos etapas de oxidación del para-diisopropilbenceno con aire u oxígeno molecular, en la primera
65. etapa del cual, el para-diisopropilbenceno se hace reaccionar con un exceso de aire a temperaturas elevadas para formar los llamados productos intermedios de oxidación, y en la segunda estos productos se oxidan más aún con aire a temperaturas y presiones elevadas, en presencia
70. de un catalizador de manganeso y también de un ácido



orgánico alifático carboxílico, inferior, de 1 a 4 átomos de carbono en la molécula, y en el que la relación del ácido alifático inferior se mantiene entre los límites aproximados de 0,5 a 10 partes por parte en peso de mezcla de reacción de oxidación intermedia y otros objetos que resultarán evidentes al indicarse a continuación detalles o características de este invento.

75.

Para facilitar la clara comprensión de este invento, se describen detalladamente las aplicaciones específicas siguientes.

80.

En una vasija de reacción a presión, adecuada, dotada de una superficie interior resistente a la corrosión (por ejemplo vidrio, cerámica o metal o aleación resistente a la corrosión) y provista de medios de agitación tales como un dispositivo agitador mecánico o medios de agitación por circulación de gas y con medios para calentar o enfriar el contenido de aquella, tales como un serpentín, o envoltura, un condensador para meter a reflujo en condensado no-acuoso y algo del agua de la vasija de reacción, un tubo de entrada de gas y una salida provista de válvula para la evacuación de los gases inertes y de los materiales de bajo punto de ebullición, se introducen:

85.

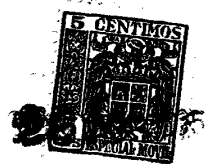
90.

95.

200 partes en peso de diisopropilbenceno (98% para y alrededor de 2% meta)

Esta carga se calienta lentamente a 180° C. y luego se mantiene a esta temperatura, todo ello con agitación, a la vez que se le suministra oxígeno a razón de 200 litros por hora (medidos a 16.6° C. y a la presión atmosférica) durante un periodo de 4 horas.

100.



105. La mezcla de reacción resultante tiene prácticamente el mismo peso que la carga primitiva y está constituida, por materiales sólidos y líquidos, en la relación de unas 40 partes en peso de sólidos para 146 partes de líquido, aproximadamente.

La segunda etapa se lleva a cabo en dos partes, en la primera de las cuales se tratan los sólidos mencionados tratándose los líquidos citados en la segunda etapa.

110. En una vasija de reacción del tipo indicado se cargan:

68,5 partes de sólidos (preparados como se indica)

90,0 partes de ácido acético (100%)

1,5 partes de acetato de manganeso

115. y se hace pasar aire a su través, a razón de 400 litros por hora, mientras la mezcla de reacción, se mantiene a la presión manométrica de 28 kg./cm². durante un periodo de 4 1/2 horas.

120. El ácido tereftálico sólido y bruto de la mezcla, se separa por filtración; se lava tres veces con ácido acético aproximadamente al 100%, realizándose cada lavado con unas 200 partes en peso de ácido acético por 40 partes del precipitado, y a continuación se lava tres veces con agua, empleando cantidades aproximadamente análogas. El ácido acético de lavado se somete a destilación y deja
125. un residuo que contiene ácido isoftálico bruto e intermedios incompletamente oxidados.

La destilación se continúa hasta que la temperatura llega a 139° C. a 1-2 mm. de presión de mercurio, para una primera operación. La destilación se continúa
130. luego hasta una temperatura de 250° C. a la misma presión.



El residuo que permanece en la vasija de reacción es resinoso y carbonoso. Los destilados pueden volverse a tratar en la vasija de reacción, por ejemplo en la operación siguiente.

135. Se obtiene un rendimiento de 37,5 partes de ácido tereftálico de buena calidad, y 23,4 partes de productos intermedios de oxidación que se recuperan y pueden volverse a tratar en la operación siguiente. Sobre la base de los productos intermedios de oxidación consumidos,
140. esto significa un rendimiento en ácido tereftálico equivalente al 80% del teórico.

En una vasija de reacción del tipo anterior, se cargan:

145. 100 partes de productos intermedios de oxidación, líquidos (preparados como anteriormente)

100 partes de ácido acético (100%)

2 partes de acetato de manganeso.

- y se hace pasar aire a su través a razón de 400 litros por hora, mientras la mezcla de reacción se mantiene
150. a 200° C., y a la presión manométrica de 28 kg./cm² durante 10 horas.

- La mezcla de reacción resultante se trata como anteriormente, y se obtienen 50,7 partes de ácido tereftálico de buena calidad y 37,2 partes de productos intermedios de oxidación que pueden volverse a tratar en la próxima
155. partida de oxidación; esto constituye un rendimiento en ácido tereftálico de 80,9%, sobre la base de productos intermedios de oxidación consumidos.

160. El ácido tereftálico bruto puede convertirse



en tereftalato de dimetilo, por reacción con metanol a 200° C. y a una presión de 900 mm. de mercurio, sin catalizador. El éster puro puede recuperarse por fraccionamiento por ejemplo por destilación o cristalización.

165. Como variante, el ácido tereftálico bruto puede convertirse en el cloruro ácido correspondiente, por reacción con cloruro de tionilo; y convertirse éste en tereftalato de dimetilo, por reacción con metanol. Por ejemplo, pueden someterse a reflujo 25 g. de ácido
170. tereftálico bruto con 350 cc. de cloruro de tionilo, durante 8 horas, mientras se hace barbotar lentamente una corriente de nitrógeno gaseoso a través de la mezcla de reacción, para arrastrar el ácido clorhídrico y el dióxido de azufre, gases subproductos. El exceso de
175. cloruro de tionilo se elimina por evaporación, sobre un baño de vapor. Las últimas trazas de cloruro de tionilo se eliminan a baja presión. El cloruro ácido bruto resultante, se transforma en el tereftalato de dimetilo correspondiente, sometiéndolo a reflujo con 600 cc. de
180. metanol absoluto, durante 10 horas. Alrededor de 2/3 del exceso de metano se elimina por evaporación sobre un baño de vapor. A continuación se lava con acetona el residuo o poso, y el metanol residual y la acetona que contiene, se evaporan sobre un baño de vapor. El tereftalato de dimetilo bruto se destila luego en vapor, a
185. 140-150° C. El tereftalato de dimetilo vaporizado se condensa, se filtra y se seca sobre cloruro cálcico, a baja presión. El tereftalato de dimetilo, producto resultante, es de pureza muy elevada (punto de fusión
190. 141-141,5° C.). En un procedimiento de esterificación



comparativo, empleando ácido tereftálico puro, se obtuvo el 95% del rendimiento teórico de tereftalato de dimetilo.

Los catalizadores de carboxilato metálico, pueden prepararse haciendo reaccionar el óxido metálico u otro

195. compuesto con el ácido adecuado, de modo conocido. Para ácidos superiores, pueden prepararse disolviendo el ácido orgánico apropiado en cáustico, y añadiendo luego al mismo una solución acuosa del acetato metálico conveniente.

200. La sal carboxilato del metal deseado, forma un precipitado, en el caso de los ácidos carboxílicos superiores al acético. El precipitado se separa por filtración, se lava perfectamente con agua, se seca al aire y luego sobre

205. cloruro cálcico, a baja presión. Por ejemplo, el cumato de manganeso puede prepararse disolviendo 20 g. de ácido cúmico en 100 cc. de hidróxido de sodio acuoso al 5% en peso. A esto se añade gradualmente, con agitación, una

210. solución de 15 g. de acetato de manganeso disueltos en 75 cc. de agua. El precipitado de cumato de manganeso que se forma, se separa por filtración, se lava perfectamente con agua y se seca al aire y luego sobre cloruro cálcico a

presión reducida. Se obtiene un rendimiento de alrededor del 90% de catalizador. El cumato de manganeso preparado de este modo, es soluble en para-diisopropilbenceno; por ejemplo, a una concentración de 0,1% en peso. Sin embargo,

215. si el cumato de manganeso se seca al horno a unos 80° C., o a mayor temperatura, durante varias horas, tiende a oscurecerse y la sal oscurecida es mucho menos soluble en para-diisopropilbenceno.

220. Los sólidos brutos obtenidos de la mezcla de la reacción de oxidación, se lavan con ácido acético glacial



(alrededor del 100%). Esta etapa de lavado proporciona un producto bruto muy mejorado.

El procedimiento puede aplicarse por masas, y de modo intermitente o continuo.

225. La relación de sólidos o líquidos en el producto de la primera etapa, puede variarse modificando las condiciones de oxidación; una oxidación más energética, proporciona más sólidos. Si se desea, la mezcla de productos de reacción de oxidación intermedia, puede someterse directamente a la etapa de oxidación del ácido tereftálico, esto es, sin separarla primero en las fases sólida y líquida.

230. Pueden obtenerse resultados comparables o deseables con distintas modificaciones de lo anterior, tal como las siguientes.

235. En la primera etapa, la temperatura puede ser del orden de 130 a 225° C.; el tiempo de reacción puede ser del orden de 2 a 6 horas. Si se desea, pueden utilizarse presiones elevadas, por ejemplo hasta 7 kg/cm² manométrica. Es muy importante que en todo momento, durante esta etapa, se encuentre presente un exceso de oxígeno gaseoso, y se prefiere que los gases de salida contengan por lo menos 3% y con preferencia 5% o más de oxígeno en volumen,

240. En la segunda etapa, la presión debe ser suficiente para mantener una fase líquida del ácido alifático inferior y generalmente será del orden de 7 a 56 kg/cm² pero pueden llegar a ser de 105 kg/cm², presión manométrica, o superior.

245. El ácido carboxílico puede ser un ácido monocarboxílico de 1 a 4 átomos de carbono, estable en el

250.



sistema de reacción. Con preferencia, el ácido esta exento de átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono terciario. Pueden usarse mezclas de ácidos.

255. La temperatura de reacción en la segunda etapa, puede ser del orden de 150 a 275° C., convenientemente 175 a 250° C., y, con preferencia, 185 a 220° C. La temperatura y la presión de reacción están inter-relacionadas y se escoge una combinación especial de las mismas para mantener la cantidad deseada de ácido inferior líquido en el sistema de reacción. La temperatura de reacción puede regularse ajustando la presión, para permitir la eliminación del calor de reacción por volatilización de ácido inferior. El vapor de ácido puede retirarse del sistema, hacerse pasar a través del condensador de reflujo, para condensar este vapor y devolver parte del mismo al reactor para mantener la concentración de agua deseada. El agua formada durante la reacción, puede retirarse del sistema.
260. El tiempo de reacción en la segunda etapa, puede ser del orden de 0,5 a 50 horas o más; el tiempo real de reacción es suficiente para obtener un rendimiento deseable de ácido tereftálico del para-diisopropilbenceno. Generalmente, las temperaturas de reacción más elevadas y las presiones correspondientes, se reflejan en tiempos de reacción más reducidos para obtener rendimientos comparables de los productos deseados.
265. El catalizador carboxilado de manganeso, puede ser la sal de manganeso de cualquier ácido carboxílico, sal que se disperse finamente en el sistema de reacción, convenientemente un ácido monocarboxílico de

270. El tiempo de reacción en la segunda etapa, puede ser del orden de 0,5 a 50 horas o más; el tiempo real de reacción es suficiente para obtener un rendimiento deseable de ácido tereftálico del para-diisopropilbenceno. Generalmente, las temperaturas de reacción más elevadas y las presiones correspondientes, se reflejan en tiempos de reacción más reducidos para obtener rendimientos comparables de los productos deseados.
275. El catalizador carboxilado de manganeso, puede ser la sal de manganeso de cualquier ácido carboxílico, sal que se disperse finamente en el sistema de reacción, convenientemente un ácido monocarboxílico de

280. El catalizador carboxilado de manganeso, puede ser la sal de manganeso de cualquier ácido carboxílico, sal que se disperse finamente en el sistema de reacción, convenientemente un ácido monocarboxílico de



2 a 10 átomos de carbono y con preferencia la sal de un ácido formada en el sistema de reacción. Cualquier haluro de manganeso o el sulfonato de tolueno es susceptible de usarse. Con tales catalizadores pueden obtenerse resultados

285. únicos. Sin embargo, si no se precisan todas las ventajas de los mismos, pueden utilizarse en su lugar otros compuestos de metales pesados. Pueden emplearse mezclas de los mismos.

El para-diisopropil-benceno introducido en la

290. vasija de reacción, puede ser en forma de cualquier mezcla técnicamente pura, exenta de contaminantes o materiales que puedan interferir la oxidación. Generalmente, la mezcla puede contener algo de meta-diisopropilbenceno, y también algunos bencenos alquilados, inferiores o superiores.

295. Puede contener también algún material hidrocarburado alifático, saturado, que sea relativamente resistente a la oxidación en el sistema. Para los mejores resultados, debe usarse para-diisopropilbenceno puro, por ejemplo, de 99 a 100%.

300. La cantidad de catalizador empleado puede ser del orden de 0,1 a 5,0% en peso, sobre la base del peso de para-diisopropilbenceno introducido en la mezcla de reacción, convenientemente de 0,5 a 2; esto es, conteniendo de 0,2 a 2% de metal.

305. El oxígeno empleado puede ser en forma de gas oxígeno prácticamente al 100%, o en forma de mezclas gaseosas que contengan concentraciones más bajas de oxígeno, por ejemplo hasta solo alrededor del 20%, tal como en el aire. Cuando la mezcla gaseosa contiene una

310. concentración relativamente inferior de oxígeno, debe



usarse una presión o un grado de circulación del gas correspondientemente más elevados, con objeto de introducir realmente en la mezcla de reacción una cantidad suficiente (o una presión parcial) conveniente de oxígeno.

315. La relación de oxígeno suministrado a la mezcla de reacción de la segunda etapa con respecto a la mezcla de reacción de oxidación intermedia cargada en aquella, es del orden de 2 a 100 o más mols. de oxígeno por mol. de material intermedio de oxidación, convenientemente, del orden de 5 a 50 y, con preferencia, del orden de 6 a 12.

320. La temperatura de reacción, concentración de reactivo, catalizador y su concentración, tiempo de reacción y rendimiento de producto, están relacionados entre sí. En general, las temperaturas más elevadas se reflejan en tiempos de reacción más reducidos, lo mismo que los catalizadores más activos. Las temperaturas demasiado elevadas o las condiciones demasiado severas tienden a proporcionar un producto algo inferior. La combinación especial de composición de la mezcla de reacción y condiciones de reacción que se emplee deben escogerse con miras a obtener la mejor producción de producto de calidad deseada.

325. Durante la reacción de oxidación pueden encontrarse presentes otros materiales a condición de no obstaculizar la reacción deseada.

330. Por medio de la sucesión taxativa de etapas de trabajo y de su control de acuerdo con este invento se logra un equilibrio natural muy elevado y, al mismo tiempo, se consigue una acusada reducción en el coste de lo necesario para todo el procedimiento de fabricación.

335. 340.

221462

- 13 -



Esta reducción de coste está asociada con una necesidad notablemente inferior de compresiones de aire o de los gases análogos, en la primera etapa de oxidación.

345. Es desde luego sorprendente que el ácido tereftálico pueda prepararse partiendo del para-diisopropilbenceno, de modo tan conveniente, de acuerdo con este invento, especialmente si se considera la dificultad de obtener este ácido por métodos anteriormente propuestos, aun cuando existe una elevada demanda comercial de este ácido.
- 350.

En vista de las manifestaciones anteriores, a los peritos en la materia se les harán evidentes variaciones y modificaciones de este invento; se trata de que el mismo abarque y comprenda todas estas variaciones y modificaciones, excepto cuando no estén comprendidas dentro del alcance de las reivindicaciones siguientes:

355.

N O T A

360. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente norteamericana de fecha 29 de abril de 1954, Ser. Nº. 426.561, 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,
365. por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ACIDO TEREFTALICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 370.



375. 1^a.- Procedimiento de fabricación de ácido tereftálico, caracterizado por comprender el convertir para-diisopropilbenceno líquido en productos intermedios de oxidación, por reacción con oxígeno molecular a temperaturas elevadas, y el convertir luego los productos intermedios de oxidación en ácido tereftálico, por reacción con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de metal pesado y de un ácido carboxílico inferior de 1 a 4 átomos de carbono en la molécula, a una temperatura del orden de 150 a 275^o C. y a una presión manométrica del orden de 7 a 105 kg./cm² para mantener una fase líquida del ácido inferior.
385. 2^a.-Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el catalizador es un compuesto de manganeso.
390. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque la mezcla de reacción contiene de 0,1 a 5% de catalizador carboxilato de manganeso, basado en el peso de los productos intermedios de oxidación y la presión en la segunda etapa es más elevada que en la primera etapa.
395. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3^a, caracterizándose porque el catalizador es el acetato de manganeso.
400. 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4^a, caracterizándose porque el ácido inferior es el ácido acético.
- 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque la preparación de los productos intermedios de oxidación se realiza a



a unos 180° C., con oxígeno suministrado a razón de unos 100 litros por hora, por cada 100 g. de para-diisopropilbenceno primitivamente cargado.

405. 7º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizado porque la mezcla de productos intermedios de oxidación se somete directamente a la etapa de preparación del ácido tereftálico.

410. 8º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6ª, caracterizándose porque la mezcla de productos intermedios de oxidación se separa en una fase sólida y una fase líquida y cada una de estas fases se somete separadamente a la etapa de preparación de ácido tereftálico.

415. 9º.- Procedimiento de fabricación de ácido tereftálico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 de abril de 1955.

CHEMPATENTS INC.

J. GÓMEZ ACEBO / MODESTO
R.R.