

224693



PATENTE DE INVENCION

Your Case nº 175.

224693

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de ácido ftálico y de  
"ácido fórmico".

SOLICITANTES: CHEMPATENTS, INC. entidad norteamericana, domiciliada  
en 2 Park Avenue, NEW YORK (N.Y.) Estados Unidos de  
America.

- Este invento se refiere a procedimientos para la oxidación catalítica de dialquilbencenos por medio de aire u otros materiales gaseosos que contengan oxígeno molecular, para obtener ácidos ftálicos en presencia
5. de un compuesto de metal pesado como catalizador, convenientemente una sal de manganeso, y, más especialmente, a un procedimiento de esta índole en el que la concentración de ácido fórmico en la mezcla se mantiene inferior al 5% en peso, aproximadamente y, más preferiblemente inferior a un 3% aproximadamente, y el agua
  - 10.



por debajo del 10%.

Los distintos ácidos ftálicos pueden prepararse por oxidación de determinados compuestos arílicos o alquil-arílicos, por la llamada oxidación química, o por oxidación catalítica por medio de oxígeno gaseoso. La técnica, sin embargo, se enfrenta con el problema de suministrar tales ácidos económica y convenientemente esos ácidos partiendo de materias primas fácilmente asequibles y, en algunos casos, de una elevada pureza deseada.

Los descubrimientos asociados con este invento y relacionados con la solución de los problemas anteriores, y los objetos conseguidos de acuerdo con el mismo, como se describe a continuación, comprenden los siguientes: la oxidación catalítica, mediante materiales gaseosos que contengan oxígeno molecular, de un dialquillbenceno en el que ambos alquillos contengan de 1 a 4 átomos de carbono y cada átomo de carbono directamente unido al anillo contenga por lo menos un hidrógeno sustituyente, en presencia de un catalizador de metal pesado, a la vez que se retira el ácido fórmico y el agua formados, para mantener la concentración de cada uno de estos cuerpos inferior al 10%; un procedimiento de este tipo en el que el catalizador sea una sal de manganeso; un procedimiento de esta naturaleza aplicado en presencia de un ácido monocarboxílico inferior que tenga de 1 a 6 átomos de carbono en la molécula, con preferencia, de 2 a 4, y usando preferentemente de 1 a 10 partes en peso del ácido monocarboxílico por cada parte de dialquillbenceno; un procedimiento de esta



- índole en el que el catalizador sea una mezcla estequiométrica de acetato de manganeso y de bromuro amónico; el facilitar un procedimiento de esta naturaleza específicamente aplicado a un compuesto que contenga, por lo menos, un sustituyente con por lo menos dos átomos de carbono, tal como meta o para etil tolueno, meta o para propil o isopropil tolueno, meta o para tolueno normal o isobutil tolueno, y otros objetos que resultarán evidentes de la descripción de detalles o modos de aplicación de este invento, que figuran a continuación.
- 45.
- 50.

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

EJEMPLO 1.

55. En un recipiente de reacción adecuado, de superficie interior resistente a la corrosión (por ejemplo de vidrio, material cerámico, o un metal o aleación resistente a la corrosión,), provisto de medios para la agitación, tal como un agitador mecánico y corriente de gas, y con medios para calentar o enfriar el contenido de aquel, tal como un serpentín o envoltura, con un condensador de reflujo equipado con un dispositivo separador para recoger el agua y retornar el condensado no-acuoso al recipiente de reacción, un tubo de entrada de gas y, opcionalmente, una salida para la eliminación de materiales de bajo punto de ebullición, se cargan:
- 60.
- 65.

125 partes de para-cimeno.

125 partes de ácido acético, y

1 a 2 partes de una sal de manganeso, tal como el bromuro.

70.

224693

270



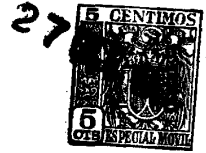
- 4 -

El recipiente de reacción se llena a medias con la mezcla líquida.

75. Se hace penetrar aire al interior de la mezcla de reacción, a razón de 400 litros (medidos a la presión atmosférica y a unos 27° C.) por hora, mientras la mezcla se reacción se mantiene a 180° C., enérgicamente agitada, durante 2 horas; la presión se mantiene a una presión manométrica de unos 21 a 28 kg./cm<sup>2</sup>, siendo esta presión tal que la mezcla de reacción comprende una fase líquida
80. que contenga un ácido carboxílico inferior.

85. El ácido tereftálico bruto y sólido de la mezcla, se separa por filtración, se lava tres veces con ácido acético al 100% aproximadamente, realizándose cada lavado con unas 100 partes en peso de ácido acético por 40 partes del precipitado, y luego se lava tres veces con agua, empleando aproximadamente las mismas cantidades. Los lavados de ácido acético se destilan y el residuo puede introducirse nuevamente en el recipiente, o puede tratarse para la recuperación
90. u obtención de ácido isoftálico. Los gases de salida o escape del recipiente de reacción se pasan a través de sifones con hielo seco, en serie, y el líquido en ellos recogido durante la reacción se lava con unos dos volúmenes de agua, para retirar los materiales
95. solubles en agua, y luego se añade al filtrado anterior que se combina a continuación con el residuo de los lavados del ácido acético, y la mezcla se destila.

100. La destilación se continúa hasta que la temperatura llega a 139° C. a la presión de 1 - 2 mm. de mercurio. Luego se prosigue la destilación hasta una



temperatura de 250°C., a la misma presión. El residuo que permanece en el recipiente de destilación, es resinoso y carbonoso. Los distintos destilados pueden volverse a tratar en el recipiente por ejemplo en la

105. operación siguiente.

Se obtiene ácido tereftálico ligeramente coloreado, con un rendimiento de aproximadamente 55 mols. por ciento del teórico.

110. Siguiendo el procedimiento anterior, con la excepción de eliminar el ácido fórmico y el agua a medida que se forman, para mantener la concentración de cada uno de estos cuerpos inferior al 5% aproximadamente de la mezcla de reacción (por ejemplo condensando el vapor y eliminando el ácido fórmico del condensado

115. junto con el agua como se desee, antes de nuevo tratamiento) se obtiene un rendimiento de 65 a 70% aproximadamente. Al mismo tiempo puede conseguirse la recuperación de ácido fórmico, con un rendimiento de unas 10 partes de este cuerpo por 100 partes de ácido tereftálico.

120. EJEMPLO 2.

Se repite el Ejemplo 1, pero, con la excepción de emplear para-dietilbenceno, y se obtiene un rendimiento del 45% aproximadamente de ácido tereftálico.

125. Se repiten los Ejemplos anteriores y se obtienen rendimientos comparables de los ácidos ftálicos correspondientes, de acuerdo con los hidrocarburos de partida siguientes:

224698



- 5 -

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Hidrocarburo</u>	<u>Acido obtenido.</u>
130.	4 p-n-propil tolueno	tereftálico
	5 p-n-butil tolueno	"
	6 p-i-butil tolueno	"
	7 meta-cimeno	isoftálico
	8 meta-dietilbenceno	"
135.	9 meta-n-propil tolueno	"
	10 meta-n-butil tolueno	"
	11 meta-i-butil tolueno	"
	12 orto-cimeno	ftálico
	13 orto-dietilbenceno	"
140.	14 orto-n-propil tolueno	"
	15 orto-b-butil-tolueno	"
	16 orto-i-butil tolueno	"

- En el caso de los ácidos isoftálicos, el ácido isoftálico bruto y sólido de la mezcla, se separa por filtración y se lava con unas 10 partes en peso de benceno. Como variante puede recibir tres lavados con ácido carboxílico inferior al 100% aproximadamente, por ejemplo ácido acético realizándose los lavados con unas 100 partes en peso del ácido por cada 40 partes del precipitado, dándose luego tres lavados con agua, usando aproximadamente las mismas cantidades. Los lavados se tratan nuevamente en la operación próxima. El ácido en este caso empleado puede ser el que se condensa y recupera de los gases de escape del recipiente de reacción.
- 145.
- 150.
- 155.

En el caso del ácido ftálico, el ácido puede recuperarse calentando para convertirlo en anhídrido, que puede sublimarse y condensarse.

Los ácidos ftálicos <sup>brutos</sup> pueden convertirse en los



160. dimetil-ftalatos correspondientes por reacción con metanol o un alcohol inferior análogo de 2 a 3 átomos de carbono en la molécula, en presencia de una cantidad catalítica de un ácido tal como el clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o análogo, por ejemplo, en una cantidad del
165. orden de hasta alrededor del 3% en peso de la mezcla de reacción.

Como variante pueden convertirse primeramente en el cloruro de ácido correspondiente y hacerse reaccionar éste con metanol. Los ftalatos dimetílicos resul-

170. tantes pueden separarse por destilación fraccionada, o purificarse por destilación en vapor. Son útiles en la forma de ésteres, por ejemplo, para la preparación de resinas del tipo poliestérico, por reacción con materiales polihídricos tales como el glicol etilénico, el
175. glicerol o análogos. Si se desea, el éster dimetílico puede convertirse en el ácido por hidrólisis, en presencia de ácido acuoso diluido.

Se consiguen resultados interesantes o comparables con distintas modificaciones de lo anterior,

180. dentro del amplio campo antes descrito, entre las cuales figuran los siguientes: la presión ha de ser suficiente para mantener una fase líquida, y si en el sistema figura un ácido monocarboxílico inferior, la fase líquida ha de contener por lo menos parte de este ácido. Generalmente,
185. la presión puede ser desde la atmosférica hasta unos 105 kg./cm<sup>2</sup> (manométrica).

El procedimiento puede aplicarse por partidas o de modo intermitente o continuo.

Cuando el sistema de reacción es tal que el



190. ácido ftálico deseado puede obtenerse directamente o separarse con facilidad de la mezcla de reacción, aun cuando no exista medio adicional, es preferible evitar la adición de este medio; esta condición puede obtenerse mejor en un sistema de reacción cíclico en el que los
195. productos de oxidación intermedios vuelven a introducirse en el paso o etapa inicial de reacción. Cuando no se precisan todas las ventajas de una operación de esta naturaleza, puede añadirse el medio que puede ser un ácido monocarboxílico relativamente estable o inerte
200. para la oxidación en este sistema de reacción, y que con preferencia contenga de 2 a 6 átomos de carbono en la molécula. Además, se prefieren los ácidos alifáticos que contengan de 2 a 4 átomos de carbono en la molécula y carezcan de átomos de hidrógeno unidos a átomos de
205. carbono terciarios; pueden usarse mezclas de ácidos.

- La temperatura de reacción ha de ser suficientemente elevada para que se realice la reacción de oxidación deseada y, sin embargo, no ha de ser tal alta que dé lugar a la indeseable carbonización o formación de breas, por ejemplo, del orden de 150 a 275° C., convenientemente de 150 a 250° C. y, con preferencia de 160 a 190° C.
210. El tiempo de reacción ha de ser suficiente para obtener una conversión deseable del hidrocarburo en el ácido ftálico que se desée, por ejemplo, del orden de 0,5 a
215. 25 horas, o más, con preferencia de hasta unas 4 horas.

- Quando se emplea el ácido monocarboxílico como medio, la cantidad del mismo no ha de ser superior a la necesaria para la conveniencia de manejo o la obtención del producto deseado, tal como del orden de 1 a 10
220. partes en peso, convenientemente de 1 a 4 y, con prefe-



rencia de 1 a 2,5 por parte de hidrocarburo.

El hidrocarburo introducido en el recipiente de reacción puede estar en la forma técnicamente pura libre de impurezas o materiales que obstaculicen la oxidación. Generalmente, puede contener pequeñas proporciones de materiales isómeros o también algunos de los homólogos inferiores o superiores.

225.

Puede también contener algunos materiales alifáticos saturados o hidrocarburos de puntos de ebullición análogos, relativamente resistentes a la oxidación en el sistema. Convenientemente, los hidrocarburos han de tener todos una pureza del 95% al 100% aproximadamente.

230.

Como variante, pueden usarse mezclas que contengan el hidrocarburo, que se convierten en mezclas correspondientes de ácidos ftálicos, y éstos pueden separarse luego, por ejemplo, por conversión a ésteres y destilación fraccionada ulterior.

235.

El catalizador carboxilato de manganeso, puede ser la sal de manganeso de cualquier ácido carboxílico, que se dispersa 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. Puede usarse cualquier haluro de manganeso o el sulfonato de tolueno. Con tales catalizadores pueden obtenerse resultados únicos. Sin embargo, si no se precisan todas las ventajas de los mismos, pueden emplearse otros compuestos de metales pesados, en lugar de aquellos. Pueden utilizarse también mezclas de los mismos.

240.

245.

250.

224693

- 10 -



255. El oxígeno empleado ha de estar en forma de oxígeno gaseoso practicamente al 100% o en forma de mezclas gaseosas que contengan concentraciones inferiores de oxígeno, por ejemplo hasta un 20% solamente, en el aire. Cuando la mezcla gaseosa contiene una concentración relativamente baja de oxígeno, ha de emplearse una presión o una proporción de circulación correspondientemente superior, de tal modo que a la mezcla de reacción se le suministre en realidad una cantidad o una presión parcial de oxígeno suficientes.

260. La relación del oxígeno total introducido en la mezcla de reacción, con respecto al hidrocarburo, es del orden de 4 a 500 mols. de oxígeno por mol. de hidrocarburo, convenientemente, del orden de 5 a 300 y, con preferencia, del orden de 5 a 75.

265. Si se desea, el procedimiento puede aplicarse escalonadamente, preparando los productos intermedios de oxidación por reacción con oxígeno molecular a temperaturas elevadas y luego transformando los productos intermedios de oxidación en ácidos ftálicos, por reacción con oxígeno molecular en presencia del catalizador de metal pesado y del medio monocarboxílico. En estas condiciones, en la etapa inicial o de pre-oxidación pueden formarse cantidades apreciables de ácido fórmico, que pueden retirarse durante la formación, o antes de la adición del catalizador y del medio ácido, así como después de la adición de éstos.

270. Cuando el hidrocarburo contiene un grupo metílico, se prefiere emplear un bromuro de metal pesado, tal como el bromuro de manganeso, como catalizador. Parece que

275.

280.



la formación de ácido fórmico está asociada con la presencia de grupos alquilo de 2 a 4 átomos de carbono y, consiguientemente, en el material oxidado debe figurar por lo menos uno de estos grupos. La concentración de ácido fórmico puede determinarse por el método de análisis conocido y llamado de "óxido mercurico".

285.

El ácido fórmico se recupera u obtiene con rendimientos económicamente admisibles. Con grupos alquilo superiores, se obtiene o recupera más ácido fórmico, hasta unas 25 partes por 100 partes de ácido ftálico, mientras que con alquilos inferiores, tal como el etilo, se recupera u obtiene menos ácido fórmico.

290.

Es desde luego sorprendente que los ácidos ftálicos pueden obtenerse de los hidrocarburos indicados, de un modo tan conveniente de acuerdo con este invento, especialmente si se tiene en cuenta los métodos molestos y costosos sugeridos o aplicados en la práctica, tales como los que implican la oxidación por ácido nítrico del meta- o para- xileno, o los que implican la conversión del xileno en ácido tóluico, seguida por la esterificación, seguida a su vez por la oxidación y la ulterior esterificación.

295.

300.

En vista de las descripciones anteriores, a los peritos en la materia se les harán evidentes variaciones y modificaciones de este invento, que se trata de abarcarlas todas dentro del campo del mismo, excepto en el caso de no quedar comprendidas en el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

305.

N O T A

310.

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

315.

solicitud de patente norteamericana presentada en 26 de Noviembre de 1954, nº Ser. 417.499, acogién- dose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que cons- tituye la esencia del referido invento y por lo que se

320.

solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDOS FTALICOS Y DE ACIDO FORMICO"; caracterizándose por lo siguiente:

325.

1º.- Procedimiento de obtención de ácidos ftálicos y de ácido fórmico, caracterizándose por partirse del dialquil benceno correspondiente en el que un alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono , y el otro de 2 a 4 átomos de carbono, y el átomo de carbono de cada uno de los alquilos, directamente unido al anillo tiene por lo menos un hidrógeno sustituyente y, además,

330.

por comprender el hacer reaccionar dicho hidrocarburo con oxígeno molecular, en presencia de 0,1 a 10% en peso, aproximadamente de un catalizador de metal pesado y por recuperarse u obtenerse los ácidos deseados; retirán- dose el ácido fórmico sub-producto, como se precise, para mantener la concentración de este cuerpo en la mezcla inferior al 5% aproximadamente.

335.

340.

2º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose por aplicarse en presencia de un ácido monocarboxílico alifático que



contenga de 2 a 6 átomos de carbono en la molécula.

3º.- Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque el ácido es el ácido acético.

345. 4º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el catalizador es el bromuro de manganeso y uno de los alquilos sustituyentes es el metilo.

350. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose por aplicarse cíclicamente y por separarse el ácido tereftálico sólido producido volviéndose a tratar el líquido restante desde la fase de oxidación, siendo inferior al 10% la concentración de agua.

355. 6º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque el hidrocarburo se oxida previamente para pasarlo a productos intermedios, mediante oxígeno molecular, y dichos productos se convierten en ácidos ftálicos por oxidación con oxígeno molecular en presencia del catalizador.

360. 7º.- Procedimiento de obtención de ácidos ftálicos y de ácido fórmico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de trece hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 de Octubre de 1955.

CHEMPATENTS, Inc.

J. GÓMEZ-JACO Y MODET  
P.P.