

AÑO

Expediente núm.



237203

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** **INVENCION** por 20 años, en España

a favor de

..... **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,** , de nacionalidad
inglesa domiciliado en Imperial Chemical House,
calle de Millbank, Londres, Inglaterra. núm.

por:

« Procedimiento de obtención de ácido orto-ftálico ».

Nº 2988

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

237203

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No.B.12469/12622/12970/1.

19 AG

237203



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento de obtención de ácido orto-ftálico".

=====

Solicitante : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa, residente en Imperial
Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a ácidos carboxílicos aromáticos.

- De acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la obtención de ácido o-ftálico,
5. con o sin la producción simultánea de otro ácido ftálico, por lo menos, que comprende, en combinación: el oxidar xileno o un derivado oxigenado del mismo, íntimamente relacionado, o el producto de halometilación de tolueno, o un derivado oxigenado del mismo, íntimamente relacionado,
10. que contenga por lo menos algún orto-compuesto, en la



237203

- fase líquida, por medio de oxígeno, ozono, o un gas que contenga oxígeno, utilizando con preferencia un disolvente y, como catalizador, un haluro, especialmente el bromuro de, por lo menos un metal de valencia variable; el someter la mezcla, durante la oxidación, después de ella o en una etapa distinta, a condiciones que disminuyan la presión de agua sobre el líquido, por cuyo medio se forma anhídrido orto-ftálico que permanece en solución en el líquido; el retirar los ácidos iso- y/o tere-ftálico;
5. el someter la solución residual que contiene el disolvente (que puede ser, o no, el mismo usado en la oxidación) a hidrólisis en la fase líquida, con por lo menos la proporción estequiométrica de agua, y el separar del medio líquido de reacción el ácido orto-ftálico resultante.
- 10.
15. Como catalizador, se prefiere emplear el bromuro de cobalto o de manganeso y, mejor aún, una mezcla de bromuros de cobalto y de manganeso.
20. Si la oxidación se realiza por partidas, no es siempre necesaria la presencia de un disolvente en la etapa, si bien un disolvente facilita la solución de las sustancias catalíticas y puede mejorar la fluidez de la mezcla de reacción. En la mayoría de los casos, estará presente un disolvente.
25. En el funcionamiento continuo, es ventajosa la presencia de un disolvente en la etapa de oxidación, por facilitarse ésta, y poderse aumentar la solución del catalizador. Este disolvente puede ser, o no -aunque generalmente lo es- el mismo que se emplea en la etapa de hidrólisis; esto se trata más adelante.
30. La disminución de la presión o carga parcial



237203

de agua sobre el líquido, facilita la deshidratación del ácidoo-ftálico formado en la oxidación, que se convierte en anhídrido o-ftálico, que permanece en solución. La presión de vapor acuoso, puede disminuirse de varios modos: por ejemplo, eliminando por destilación el agua formada en la reacción, convenientemente bajo reflujo; o por destilación rápida; o por evaporación; o haciendo pasar gas a través del líquido; o por una combinación de estos métodos. Además, la operación puede llevarse a cabo ^a la presión atmosférica, o a presión superior o inferior.

La etapa de hidrolisis se practica en un disolvente, empleando una cantidad de agua por lo menos estequiométricamente equivalente al anhídrido o-ftálico de la mezcla. Por debajo de 100°C. la hidrolisis es lenta y, por tanto se prefieren temperaturas comprendidas entre 100° y 300°C. especialmente no superiores a 250°C. Puede utilizarse una gran variedad de presiones, a condición de que la mezcla se conserve en la fase líquida.

Como ya se indicó, el disolvente usado en la etapa de electrolisis, puede ser, o no, el mismo utilizado en la etapa de oxidación. Trabajando de modo continuo, se prefiere emplear el mismo disolvente, ya que así puede introducirse de nuevo en la etapa de oxidación, desde la ^{de} hidrolisis, lo cual ofrece las ventajas de sencillez y economía. Los disolventes adecuados son aquellos en los que el anhídrido o-ftálico es soluble, los ácidos isómeros son prácticamente insolubles, y son miscibles con el agua en las condiciones de hidrolisis.



237203

El disolvente sometido a **nuevo** tratamiento desde la última etapa, compatiblemente con la hidrolisis eficiente, debe contener tan poca agua como sea posible y, si es conveniente o deseable, puede reducirse, por destilación, su proporción de agua.

5.

Si en las dos etapas se utilizan disolventes distintos, es necesario eliminar cada uno de ellos antes de pasar a la etapa siguiente, Por lo demás, el disolvente de cada etapa, puede volverse a introducir en la misma.

10.

Cuando se utiliza el mismo líquido para las dos etapas, debe tener buena potencia de disolución para los productos intermedios de oxidación del material de partida, ha de disolver el cobalto y/o manganeso y otros catalizadores, y cualquier azeotropo que se forme con el agua en el proceso de oxidación o hierva a temperatura superior a la del agua, para poder eliminar ésta

15.

y, por este medio, se forma anhídrido o-ftálico en lugar de ácido o-ftálico. Son disolventes adecuados que pueden usarse en las dos etapas del procedimiento; ácido

20.

benzoico; ácidos o-, n- y para-toluicos y mezclas de los mismos, por ejemplo, el producto de oxidación parcial de los isómeros de xileno puros o mezclados; ácidos monocarboxílicos alkilo-aromáticos, o mezclas de los mismos, tales como ácidos o-, m- ó p-etil o isopropil

25.

benzoicos; ácidos dimetil benzoicos; benceno o bencenos alkilados, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, xilenos o sus derivados clorados o diclorados, tales como clorobenceno, o-diclorobenceno, cloruros de xililo o dicloruros

30.

de xilileno; compuestos nitroaromáticos ó nitro-alkilaromáticos, por ejemplo, nitrobenceno; ácidos monocarboxílicos



237203

alifáticos, tales como el propiónico; y ketonas alifáticas, por ejemplo la acetona; éteres, tal como el dioxano, y esterres tal como el acetato de etilo.

5. De los disolventes que acaban de citarse, en el procedimiento a que este invento se refiere se prefieren los siguientes, por ser prácticamente inertes a la oxidación: benceno, halo-bencenos, nitro-benceno, ácido benzoico, ácidos carboxílicos alifáticos, y mezclas de los mismos. Sin embargo, ^{un} si puede tolerarse / cierto grado de oxidación, en condiciones, económicas, pueden utilizarse otros disolventes, especialmente cuando estos pueden producirse "in situ" en la etapa de oxidación, y cuando su ritmo de formación equivale practicamente a su grado de destrucción.
- 10.

15. Se ha observado que la oxidación de orto-xileno en la fase líquida, con oxígeno, empleando como catalizador bromuros de manganeso y cobalto mezclados, proporciona: con ácido propiónico anhidro e hierviente, como disolvente, una conversión molar en ácido orto-ftálico, del
20. 81,5% después de 48 horas; y sin disolvente, una conversión molar en anhídrido ftálico, del 65% después de 48 horas. Cuando no se utiliza disolvente, se ha comprobado que las conversiones más elevadas se impiden por la formación de antioxidantes y breas o alquitranes. Además,
25. el uso del ácido propiónico no es ideal para las aplicaciones industriales, por perderse parte de él en la corriente de gas de escape, por la oxidación degenerativa, y por ser corrosivo. Se ha observado que se obtienen resultados muy mejorados, en este tipo de proceso, por el
30. uso de un ácido carboxílico aromático, especialmente el



ácido benzoico, como disolvente.

El empleo del ácido benzoico como disolvente, en el procedimiento continuo, ofrece las ventajas importantes de que su potencia disolvente para el anhídrido o-ftálico es mucho mayor que para el ácido o-ftálico o los demás ácidos ftálicos; además, su elevado punto de ebullición facilita la pronta eliminación del agua en la conversión del ácido o-ftálico en anhídrido; es prácticamente inerte a la degradación oxidativa; es económico, por ser susceptible de producir "in situ" partiendo del tolueno, y por ser un ácido carboxílico, proporciona el pH adecuado, en solución.

La etapa de oxidación, puede llevarse a cabo por partidas o de modo (intermitente, como sigue: El compuesto de partida, el disolvente si alguno se emplea (como se prefiere muy frecuentemente), y el catalizador, se introducen en un recipiente vidriado dotado de agitación, acoplado con una columna o torre de destilación llena de vidrio, Después de mezclar íntimamente, se introduce oxígeno sin interrupción, por ejemplo por el árbol hueco de un agitador cruciforme. Para grados razonables de reacción, pueden usarse temperaturas que varían desde la ambiente hasta 300°C., con preferencia, de 50° a 250°C. La mezcla se mantiene con preferencia al punto de ebullición, y el agua y el gas de escape se eliminan continuamente de la mezcla de reacción, a través de la columna. El empleo de presión, por ejemplo hasta 200 atmósferas, favorece la reacción más rápida. Si se desea, el oxígeno, o gas que lo contiene, puede introducirse a través de un distribuidor, tal como una regadera



2-7203

o vidrio poroso.

- Las proporciones adecuadas de las sustancias catalíticas, son de 1 a 0,0005 átomo-gramo de metal total, por molécula-gramo de material de partida, preferiblemente de 0,1 a 0,001 átomo-gramo de metal total, por molécula-gramo de material de partida. La relación de un metal a otro, puede variar dentro de estos márgenes de metal total. Con preferencia, la relación de manganeso a cobalto es de 2:1 aproximadamente, aunque proporciona buenos resultados hasta alrededor de 9:1. Las proporciones adecuadas de dibromuro de manganeso ($MnBr_2 \cdot 4H_2O$) y de bromuro cobaltoso ($CoBr_2 \cdot 6H_2O$) son, respectivamente (0,1 a 200)%, con preferencia, (0,65 a 0,85)% y (0,05 a 100)%, con preferencia (0,33 a 0,48)% en peso del compuesto de partida, suponiendo un peso molecular de 100, y proporcionalmente para otros compuestos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Es también posible realizar la etapa de oxidación de modo continuo, de acuerdo con este invento. Por ejemplo, la reacción se lleva a cabo en un recipiente (provisto de una columna o torre para el reflujo y un agitador) en el que se introducen continuamente el material de partida, el catalizador, el disolvente y el oxígeno, y del que se retira continuamente una parte de la mezcla de reacción que se dirige a un filtro o centrifugadora, para separar los ácidos iso- y/o tereftálico, si se hallan presentes. El ácido sólido, después de lavarlo, puede secarse en vacío y guardarse; el líquido-madre se hace pasar continuamente a la etapa próxima. A veces, por ejemplo cuando un producto intermedio de oxidación es poco soluble en el medio, pueden obtenerse mejores
- 20=
- 25.
- 30.

19 AG



261203

resultados realizando la oxidación en dos etapas, o sea, haciendo pasar el producto de la primera de ellas a otra en la que se introduce catalizador nuevo, o pueden usarse tres o más de estas etapas.

5. Con preferencia, en la etapa de oxidación se introducen en su verdadero estado los haluros metálicos, especialmente los bromuros. Si se desea, el catalizador puede producirse "in situ", utilizando sales de los metales que sean solubles en la mezcla de reacción, por ejemplo, los acetatos o naftenatos, e introduciendo 10. halógeno, por ejemplo bromo o ácido bromhídrico, o un bromuro de metal alcalino, tal como el sodio. El bromo puede introducirse en la corriente de oxígeno, por ejemplo. Además, el metal catalítico puede introducirse 15. también como metal reducido, por ejemplo del tipo Raney, o como carbonilo, o incluso como óxido.

- En lugar de los bromuros, pueden usarse los cloruros o ioduros, aunque no son tan buenos resultados. Durante el procedimiento, el halógeno perdido o gastado 20. puede reemplazarse introduciendo haluro de hidrógeno, el mismo halógeno, o un halógeno-derivado del material aromático de partida.

- A veces puede usarse el ozono, ventajosamente, para acelerar la oxidación de compuestos difícilmente 25. oxidables.

El oxígeno puede también introducirse "in situ" por ejemplo por la descomposición de un compuesto tal como el peróxido de hidrógeno.

- Una variante de valor especial del procedimiento, es la oxidación de orto-xileno, para convertirlo en 30.



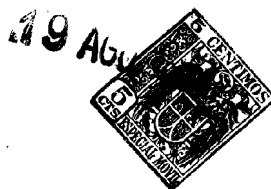
19 AGO 1955

237203

- anhidrido ftálico y/o ácido orto-ftálico, empleando ácido benzoico como disolvente, Aplicando la etapa de oxidación de tal modo que se elimine el agua, puede lograrse que el producto de la etapa sea prácticamente anhídrido o-ftálico;
5. cualquiera de los demás ácidos ftálicos presentes puede separarse por filtración, hidrolizándose el anhídrido o-ftálico para convertirlo en ácido o-ftálico, que puede purificarse fácilmente como a continuación se describe. El ácido o-ftálico puede lavarse, por ejemplo
10. con o-xileno, que puede utilizarse como nueva alimentación para la oxidación, y luego purificarse lavándolo con un producto ligero de destilación del petróleo.

- El procedimiento puede aplicarse, por ejemplo, introduciendo en el filtrado primitivo el mencionado
15. orto-xileno de lavado, el orto-xileno recuperado por destilación de los productos de petróleo de lavado, y catalizador nuevo, por ejemplo bromuro de cobalto, y repitiendo la oxidación y la separación del ácido orto-ftálico tan a menudo como se desee.

20. A veces, por ejemplo en procedimientos combinados, en los que los isómeros de xileno están separados unos de otros, es ventajoso proceder como sigue: se destila una fracción de xileno, que contenga por ejemplo, aproximadamente, 20% de orto, 20% de para, 50% de meta y 10% de
25. etilbenceno, para obtener como producto en la caldera, un concentrado de o-xileno y, como resultado de primera destilación, un concentrado de m-xileno. El primero se trata, de acuerdo con este invento, para proporcionar ácido o-ftálico. El concentrado de p-xileno, se enfría
30. para obtener p-xileno cristalino, que se trata también



237203

de acuerdo con este invento, para producir ácido tereftálico.

El líquido-madre de la etapa de enfriamiento, se somete a la isomerización por métodos conocidos, para dar un xileno mezclado de composición análoga al material de partida, y se repite el proceso descrito.

5.

A menudo puede ser conveniente, para evitar separaciones tales como una destilación fraccionada, que precisa columnas o torres costosas y elevados gastos de manejo, emplear como material de partida, en la etapa

10.

de oxidación, un xileno mezclado tal como el obtenido por "Platforming" u otro proceso de reformación utilizando hidrógeno. Una mezcla típica obtenida de este modo, puede contener, por ejemplo, 50% de m-, 20% de p- y 20 de o-xileno, en peso, y 10% de etilbenceno. Con estas mezclas,

15.

que pueden variar entre amplios límites, en composición, la oxidación proporcionaría anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácido benzoico, como productos finales. Los ácidos iso- y tere-ftálico, por ser insolubles en el medio, pueden separarse por filtración,

20.

a la temperatura de reacción. El anhídrido ftálico permanece disuelto en el medio de ácido benzoico y puede recuperarse como ácido ftálico, por hidrólisis y filtración, como antes se describió.

25.

Como característica nueva y muy importante de este invento, el procedimiento se aplica de modo continuo. Una forma preferida de procedimiento continuo usando una alimentación de xileno mezclado y, como medio, un ácido carboxílico aromático, especialmente el benzoico, es

30.

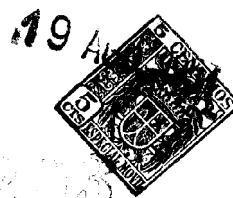
como sigue: el sistema comprende un recipiente de oxidación, dotado de una columna o torre de destilación y, si es

19 AGO.



237203

- necesario, una vasija auxiliar separada, para la deshidratación; un filtro; un recipiente de hidrólisis, y un segundo filtro. En el recipiente de oxidación, en el que se mantiene una temperatura de 150°C. aproximadamente,
5. se introducen mezcla nueva de xileno y líquido-madre del segundo filtro, del que con preferencia se ha quitado agua, ambos obtenidos como luego se describe, y catalizador preparado, según las necesidades. De la parte superior de la columna se retiran agua y nitrógeno,
10. y continuamente se pasa una parte del producto de reacción al primer filtro, en el que se filtra en caliente. Los ácidos iso- y tere-ftálico sólidos, después de lavarse con xileno, que a continuación se introduce en el recipiente de oxidación, se separan, y el filtrado
15. se manda al recipiente de hidrólisis, en el que reacciona continuamente, con agua a 100°C. o a mayor temperatura. El producto se filtra, por ejemplo a 100-190°C. en el segundo filtro, y el ácido orto-ftálico insoluble, después de lavarlo con otra porción de xileno, que se manda
20. también al recipiente de reacción, se lleva al almacén. El líquido-madre del segundo filtro, se devuelve al recipiente de oxidación. En este proceso, pueden usarse centrifugadoras en lugar de filtros, y realizarse en ellas el lavado.
25. En las formas continuas del proceso completo, es conveniente aplicar una baja relación disolvente/material de partida, con objeto de obtener una mayor recuperación de los ácidos y una producción más elevada de una instalación de tamaño dado, pero esta relación no
30. ha de ser demasiado baja; de lo contrario pueden formarse



cuerpos antioxidantes en el disolvente nuevamente tratado, afectando así de modo contraproducente la verdadera oxidación. A menudo conviene usar material de partida nuevo para lavar el producto.

5. El ácido orto-ftálico preparado de acuerdo con este invento, es una materia prima valiosa para la obtención de anhídrido ftálico. Para este objeto, el ácido orto-ftálico se calienta a su punto de ebullición, 190°C. De este modo se expulsa el agua y el producto fundido se
10. conserva a esta temperatura hasta que ha perdido todo el agua. El anhídrido bruto residual se destila o sublima, con preferencia a presión reducida. Puede obtenerse un producto mejorado, prácticamente exento de materiales impurificadores, tales como quinonas y anhídrido maleico, realizando la destilación o sublimación en presencia de
15. ácido sulfúrico.

- Los derivados de xileno, oxigenados e íntimamente relacionados, especialmente de o-xileno, susceptibles de usarse, son los productos de oxidación parcial, tales como el alcohol metil-bencílico, el benzaldehído
20. metílico, el ácido toluico o los di-compuestos correspondientes.

- El procedimiento es también importante en relación con la oxidación de para-bromometil o para-clorometil tolueno en cualquiera de los disolventes
25. antes citados, por ejemplo ácido propiónico anhidro hirviente o ácido benzoico molido, para pasar a ácido tereftálico.

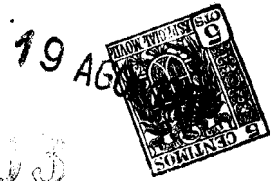
- Una modificación de valor especial de esta
30. variante del invento, comprende la oxidación directa de



231203

- de
la mezcla/orto- y para-halometil toluenos, obtenida por halometilación de tolueno, por ejemplo utilizando cloro o bromo. El empleo de este material de partida ofrece la ventaja de que contiene solo los compuestos orto y para y, consiguientemente, la separación de los ácidos o-ftálico y tereftálico, y su purificación, puede realizarse más fácil y económicamente. Una mezcla típica, comprende alrededor del 40% del isomero orto y 60% del isomero para.
5. La oxidación de esta mezcla utilizando ácido benzoico fundido como disolvente, y bromuros de manganeso y cobalto mezclados, como catalizador, proporciona un producto que contiene ácido tereftálico insoluble y anhídrido ftálico soluble, que puede someterse al tratamiento siguiente:
10. El ácido tereftálico insoluble, se separa por filtración, y el filtrado se mezcla con un ligero exceso de agua y se calienta sometido a reflujo, hasta que todo el anhídrido ftálico se ha hidrolizado. El ácido orto-ftálico que se precipita, se separa por filtración y se obtiene en forma prácticamente pura, lavándolo en el filtro con algo de la mezcla de cloralkil tolueno, y luego con éter de petróleo, de 40°C. a 60°C.
15. 20.

- Cuando la mezcla haloalkilo contiene también el isomero meta, se forma ácido isoftálico en el proceso de oxidación, y se precipita con el ácido tereftálico.
25. En tal caso, del filtrado se obtiene ácido orto-ftálico, como acaba de describirse, y el ácido isoftálico se separa del ácido tereftálico, por métodos conocidos, por ejemplo los procedimientos descritos en la patente norteamericana nº 2.742.496 y las patentes belgas nº 547.513 y 547.514 (en las dos últimas se usa un ácido
- 30.



carboxílico alifático como disolvente).

5. El empleo del compuesto bromo-alkilo como material de partida, tiene la ventaja de que la oxidación del grupo bromo-alkilo proporciona ácido bromhídrico, que refuerza la actividad del catalizador.

10. Cualquier método de introducir un grupo oxidable en la posición orto de la molécula de tolueno, o dos grupos oxidables en la disposición orto en el núcleo bencénico, es satisfactorio para proporcionar, por oxidación, un substrato al que puede aplicarse el nuevo método de separar el ácido orto-ftálico de los ácidos iso- y tere-ftálico y de otros productos impurificadores. Por ejemplo, metilando o acilando tolueno o benceno en presencia de catalizadores Friedel-Crafts, puede prepararse

15. una mezcla de bencenos disubstituidos en las posiciones orto, meta y para. Análogamente, el tolueno puede carbonilarse en presencia de reactivos Friedel-Crafts, especialmente complejos cloruro de aluminio/cloruro de hidrógeno, y trifluoruro de boro/fluoruro de hidrógeno.

20. Los derivados oxigenados, íntimamente relacionados, de los productos de halometilación del tolueno son: por ejemplo, los productos de oxidación parcial, tales como el alcohol halo-metil bencílico; el benzaldehído halo-metílico; el ácido halo-toluico; el alcohol orto-metil bencílico; el benzaldehído o-metílico; el ácido o-toluido; la ftalida; el ácido o-aldehidobenzoico.

25. EJEMPLO 1.

30. Simula la aplicación continua. La mezcla de reacción contenía 40 g. de orto-xileno, 200 g. de ácido benzoico, 0,33 g. de $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ y 0,19 g. de $CoBr_2 \cdot 6H_2O$.



23720

Se calentó la mezcla, con agitación, a 150°C. se hizo pasar oxígeno a su través, a razón de 12 litros/hora, y la temperatura en la cabeza del alambique se conservó a 100°C.

5. Después de 20 horas de oxidación a 150°C. se introdujo agua, en ligero exceso con respecto a la proporción estequiométrica para el anhídrido ftálico, y la mezcla se sometió a reflujo durante 90 minutos. El precipitado de ácido orto-ftálico bruto (que como
10. impurezas contenía ácidos iso- y tere-ftálico) se separó por filtración, se lavó en el filtro con orto-xileno de nueva adición (40 g.) y luego con 200 ml de petróleo ligero (punto de ebullición, 40° a 60°C), para obtener 10 g. de ácido orto-ftálico prácticamente puro.
15. El orto-xileno de los lavados y el recuperado del petróleo ligero, con un peso total de 40 g. y 0,5 g. de $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se introdujo en el filtrado primitivo, repitiéndose de igual modo el procedimiento anterior de oxidación, y la separación y purificación de ácido
20. orto-ftálico. El ciclo descrito en este párrafo, se repitió otras seis veces. Procediendo de este modo y teniendo en cuenta el orto-xileno recuperado del decantador Dean y Stark y de un recipiente de captación dispuesto en la tubería de salida del gas, se obtuvieron
25. los datos que figuran en la tabla 1.

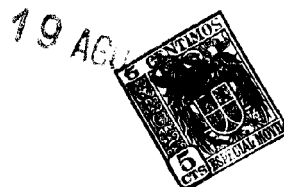


Tabla 1.

237203

Ciclo No.	1	2	3	4	5	6	7	8	Notas
Entrada de oxígeno (litros/hora)	12	12	12	12	12	12	12	12	
Adición de ácido benzoico (gramos)	200	-	-	-	-	-	-	-	
Orto-xileno introducido (gramos)	40	40	40	40	40	40	40	40	
Catalizador añadido (gramos)									
) $MnBr_2 \cdot 4H_2O$	0.33	-	-	-	-	-	-	-	
) $CoBr_2 \cdot 6H_2O$	0.19	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
Tiempo de oxidación (horas)	23	20	20	14.5	20	20	20	20	
Orto-xileno recuperado (gramos)	0.9	2.2	8.4	3.1	5.9	5.1	5.3	6.3	
Pérdidas de carga (gramos)	-	-	3.0	-	2.0	0.5	0.5	0.5	
Cantidad de líquido madre + orto-xileno de lavado (gramos)	287	286	264	275	271	253	268	252	
Peso de ácido orto-ftálico (gramos)	10*	46	51.8	28.9	53.7	60	33.1	58.5*	Bajo a causa de saturarse el líquido
Pureza del producto basada en el valor de ácido %	99.2	99.1	98.2	100	96.8	98.6	98.7	98.4	
% de conversión molar total	← 77% →								
% de conversión molar calculada sobre los ciclos 2º a 8º	← 87% →								



237203

La conversión molar total en ácido orto-ftálico, calculada para 8 ciclos, con respecto al orto-xileno introducido, fué del 77%, y la conversión molar calculada con respecto al orto-xileno introducido en los ciclos 2 a 8, es de 87%.

5.

El procedimiento se continuó otros 6 ciclos, y los datos de éstos figuran en la tabla 2, pero por conveniencias de trabajo, la carga se redujo 20% en peso. Esta alteración impide el cálculo de la conversión^{molar}/total para el conjunto de los 14 ciclos. Sin embargo, los resultados de la segunda serie de 6 ciclos, estrictamente comparativos con los de los 8 primeros, acusan que el procedimiento contínuo puede dar conversiones molares del 95% y superiores, en el producto deseado.

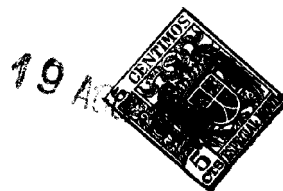
10.



TABLA 2

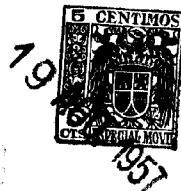
237203

Ciclo No.	9	10	11	12	13	14
Entrada de oxígeno (litros/hora)	12	12	12	12	12	12
Adición de ácido benzoico (gramos)	-	-	-	-	-	-
Orto-xileno introducido (gramos)	40	40	40	40	40	40
Catalizador añadido (gramos) } $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ } $CoBr_2 \cdot 6H_2O$	0.5	-	-	-	-	-
Tiempo de oxidación (horas)	20	20	20	20	20	20
Orto-xileno recuperado (gramos)	6.0	3.0	9.7	6.8	2.6	3.8
Pérdidas de carga (gramos)	0.5	0.5	0.5	3.5	0.5	0.5
Cantidad de líquido madre + orto-xileno de lavado (gramos)	209	207	198	193	193	184
Peso de ácido orto-ftálico (gramos)	41.3	59.3	52.0	49	58.7	51.0
Pureza del producto basada en el valor de ácido %	100.1	98.3	98.1	100.0	98.5	98.5
% de conversión molar total	-	-	-	-	-	-
% de conversión molar calculado sobre los ciclos 9 a 14	← 95.5% →					



EJEMPLO 2.

- Se calienta a 60°C. y se agita enérgicamente, una mezcla constituida por 500 g. de tolueno, 100 g. de cloruro de zinc pulverizado y 80 g. de formalina al 37%. A través del líquido se hace pasar una rápida corriente de ácido clorhídrico gaseoso, hasta que cesa la absorción de gas. El producto se enfría inmediatamente se separa la capa orgánica, se lava con bicarbonato sódico acuoso, se seca en cloruro de calcio y se somete a destilación fraccionada. Después de retirar el exceso de tolueno, se obtiene un rendimiento de 7% de cloruros de orto- y para-xililo mezclados, calculado con respecto al tolueno convertido; el producto contiene alrededor del 40% del isomero orto, y del 60% del isomero para .
5. A 120 g. de ácido benzoico que contengan 0,33 g. de $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ y 0,19 g. de $CoBr_2 \cdot 6H_2O$, se añaden 40 g. de esta mezcla. Se hace pasar oxígeno, a razón de 12 litros, por hora, por el árbol hueco de un agitador cruciforme, de gran velocidad, para que el gas penetre, durante 20 horas, en la mezcla fundida a 150°C y 760 mm. de presión. Se extrae continuamente el agua mediante un decantador Dean y Stark, situado debajo de un condensador en la tubería de escape de gas. Después de 20 horas, el ácido tereftálico insoluble se separa por filtración a 150°C. se lava con cloruros de xililo mezclados y luego con petróleo ligero, para eliminar las impurezas. El ácido tereftálico residual (25,5 g.; pureza, por valor de ácido, 99,3%; rendimiento 89,1%) se obtiene en forma de un sólido incoloro.
10. 20. 25. 30.



18 g. de agua y la solución se somete a reflujo durante 90 minutos, con agitación, a la presión atmosférica.

Al final de este período se separa por filtración ácido orto-ftálico y se purifica del mismo modo que el ácido tereftálico (1,5 g.; pureza por valor de ácido, 99,8%; rendimiento, 7,9%).

5.

Para simular el funcionamiento continuo, al filtrado de ácido benzoico de la etapa de separación de ácido ftálico, se le añade otra cantidad de cloruros de xililo mezclados (40 g.), y una nueva proporción de $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,5 g.); se repiten los procesos oxidativo e hidrolítico y se obtiene un rendimiento de 87,2% de ácido tereftálico y un rendimiento de 91,6% de ácido orto-ftálico de este segundo tratamiento.

10.

15.

EJEMPLO 3.

En 900 g. de ácido acético, que contenía 3,3 g. de bromuro de manganeso y 1,9 g. de bromuro de cobalto, se disolvieron 400 g. de xilenos mezclados (24,6% orto-45,0% meta- 19,7% para-xileno y 9,7% etil-benceno). A través de la solución se hizo pasar oxígeno (300 litros/hora) durante 10 horas, a 180°C. y a una presión manométrica de 14 kg/cm². Esta presión se usó para mantener la reacción en la fase líquida.

20.

25.

Los ácidos iso-y tere-ftálico brutos, se separaron por filtración a 110°C. y la torta del filtro se lavó con un volumen igual de ácido acético caliente.

30.

El filtrado y los líquidos de lavado se mezclaron, separándose el ácido acético por destilación. El residuo sólido (199 g.) teóricamente, ácidos benzoico y ftálico, 195,1 g.) se sometió a reflujo con otros 250 g.

19 AGO. 1943



237203

de ácido benzoico y 70 g. de xilenos mezclados, para deshidratar el ácido ftálico.

Después de separar el agua (13 g.), se filtró la mezcla caliente; no se encontró ácido iso-ftálico alguno.

5.

El filtrado se sometió a reflujo con 20 g. de agua, durante 90 minutos, y se filtró de nuevo, obteniéndose 95,4 g. de ácido orto-ftálico (pureza 102% por valor de ácido; rendimiento 61,9 mol%).

10.

De acuerdo con otra característica de este invento, el xileno, o el producto de halometilación del tolueno, o los derivados oxigenados/^eíntimamente relacionados de estos compuestos, se oxidan al estado del ácido correspondiente^o, en el caso del o-compuesto, al estado de ácido o anhídrido, por medio de oxígeno u ozono molecular, en fase líquida, en presencia de un ácido carboxílico aromático, especialmente el ácido benzoico, y de un catalizador constituido por el haluro, especialmente el bromuro, de un metal de valencia variable, tal como el bromuro de cobalto o de manganeso o, con preferencia, los bromuros mezclados de cobalto y de manganeso.

15.

20.

25.

30.

Cuando, como material de partida, se usa el o-xileno o un derivado oxigenado estrechamente relacionado, es posible dirigir el procedimiento para completar la conversión y aislar anhídrido o-ftálico en forma prácticamente pura, por destilación directa del filtrado obtenido después de eliminar todo el ácido iso- y tere-ftálico. Procediendo de este modo, todo el ácido o-ftálico presente en el filtrado se deshidrata pasando a anhídrido,

19 AGO.



2372

y el agua se elimina por la parte superior, en las primeras etapas de la destilación.

EJEMPLO 4.

- Una solución de xilenos mezclados (40 g.),
5. (19,2% para, 44% meta-, 24% orto-xileno y 9,4% etil-benceno) en ácido benzoico (120 g.) que contenían $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ (0,33 g.) y $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ (0,19 g.), se trató a 150°C con una corriente bien dispersada de oxígeno (12 litros/hora) durante 20 horas. El agua se extraía continuamente
10. mediante un alambique y un decantador de la tubería de salida de gas. Al terminar el período de oxidación, los ácidos iso- y tere-ftálicos insolubles se separan por filtración, se lavaron con xilenos mezclados y con petróleo ligero, luego se secaron, se pesaron y se
15. analizaron. Al filtrado de ácido benzoico, fundido, que quedaba después de separar los ácidos insolubles, se le añadió agua (18 g.) y la mezcla se hirvió, sometida a reflujo, durante 90 minutos. El ácido o-ftálico que precipitó durante la hidrólisis, se separó por filtra-
20. ción y se purificó lavándolo con xilenos mezclados y a continuación con petróleo ligero. Los xilenos mezclados que se habían usado como líquidos de lavado para los ácidos ftálicos, contenían ácido benzoico y productos de oxidación parcial, como principales cuerpos impurifi-
25. cadores, y luego se utilizaron como material para la oxidación.

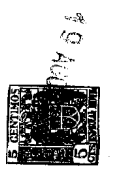
La carga de ácido benzoico obtenida de la filtración para separar ácido o-ftálico se repuso con material de repuesto de xileno mezclado y catalizador,

30. volviendo a introducirse en el recipiente de oxidación.



237203

- El ácido benzoico resultante del contenido de etil-benceno del xileno mezclado introducido, se acumulaba en la carga de oxidación de ácido benzoico, y podía recuperarse periódicamente por destilación. En la tabla 3 se indican 13
5. cilos o procesos de oxidación realizados del modo descrito. Durante estos, el ácido benzoico obtenido del etil-benceno, se dejó acumular en el medio de oxidación. El aumento de peso de este medio, es mayor que el teóricamente atribuible al ácido benzoico derivado del etil-benceno, y
10. resulta evidente que se retienen cantidades crecientes de ácidos ftálicos y productos intermedios parcialmente oxidados, para saturar la cantidad creciente de ácido benzoico. Despreciando las tres primeras oxidaciones por considerarse necesarias para saturar inicialmente
15. el ácido benzoico del medio, el rendimiento molar de ácido orto-ftálico obtenido fué el 83% del teórico, y el rendimiento molar de ácidos iso- y tere-ftálico, fué el 81% del teórico.
20. En un caso, el ácido o-ftálico mojado con el xileno mezclado de lavado, se pasó a un aparato de destilación; los xilenos mezclados y el agua se eliminaron por destilación a una temperatura de 280°C. en la cabeza del alambique, en la que, a continuación se recogió anhídrido ftálico incoloro y puro. El xileno del alam-
25. bique se introdujo en la operación de oxidación.



237203

Table 3.

Operación No.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ácido benzóico, gramos	120	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Xilenos mezclados añadidos, gramos	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Bromo de cobalto añadido, gramos	0.19	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Bromo de manganeso añadido, gramos	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Duración de la oxidación, horas	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Agua de hidrólisis añadida, gramos	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Período de hidrólisis, horas	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Xilenos recuperados, gramos	8.9	5.5	9.6	8.4	10.4	6.7	8.8	7.1	7.7	8.5	8.6	7.0	8.7
Ácido iso- y tere-ftálico, gramos	20.4	23.6	27.1	24.9	24.4	25.8	26.7	25.5	26.5	31.1	25.2	26.4	27.6
Relación ponderal ácidos iso/tere/benzóico	69:30:1	74:25:1	72:27:1	74:25:1	70:29:1	71:28:1	71:28:1	71:28:1	72:27:1	71:28:1	71:28:1	72:27:1	70:29:1
Pureza de los ácidos iso/tere (valor ácido)	101.9	100.1	101.9	99	99.5	96	99.5	100.3	99.5	90.3	100.2	99.0	90.0
Ácido o-ftálico, gramos	0	0	1.5	9.1	12.6	7.3	8.8	7.2	13.0	9.4	11.0	8.3	11.9
Pureza del ácido o-ftálico (valor ácido)	-	-	98.0	100.3	90.5	97.2	96.5	95.4	100.1	99.1	99.3	99.0	97.5
Peso de la carga, gramos	102.7	139.1	147.6	143.9	152.0	171.3	176.0	185.1	192.3	198.0	211.4	215.7	222.9

Los pesos de las cargas son solo aproximados, ya que se ha supuesto que en el recipiente de oxidación se alcanza un peso constante.

237203



N O T A

- 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 patente presentada en Inglaterra con fecha 20 de agosto de 1956, bajo el número 25.358
5. acogién dose, 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 obtención de ácido orto-ftálico"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1º.- Procedimiento de obtención de ácido orto-ftálico, caracterizado por comprender el oxidar xileno o un derivado oxigenado del mismo, íntimamente relacionado, o el producto de halometilación de tolueno, o un derivado oxigenado del mismo, íntimamente relacionado, que contenga por lo menos algún orto-compuesto, en la fase líquida, por medio de oxígeno, ozono o un gas que contenga oxígeno, utilizando con preferencia un disolvente y, como catalizador, el haluro, especialmente el bromuro, de por lo menos un metal de valencia variable; el someter la mezcla, durante la oxidación, después de ella o en una etapa distinta, a condiciones que disminuyan la presión parcial de agua sobre el líquido, por
15. 20. 25.



237203

5. cuyo medio se forma anhídrido orto-ftálico que permanece en solución en el líquido; el retirar los ácidos iso- y tereftálico; el someter la solución residual que contiene el disolvente, a hidrólisis en la fase líquida, con por lo menos la proporción estequiométrica de agua; y el separar del medio líquido de reacción, el ácido orto-ftálico resultante.
10. 2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el metal es cobalto.
- 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque el metal es manganeso.
15. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 2^a y 3^a, caracterizado porque el catalizador comprende bromuros de cobalto y manganeso.
- 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el bromuro se forma "in situ".
20. 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque el manganeso o el cobalto se introduce en forma de sal orgánica.
25. 7^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque en la etapa de oxidación se emplea una temperatura de 50^o a 300^oC.
30. 8^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque en la etapa de oxidación se usa una presión manométrica de hasta 200 atmósferas.



237203

- 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque la oxidación se realiza en dos o más etapas.
5. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque el gas oxidante está prácticamente constituido por oxígeno puro.
10. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la presión del vapor acuoso que actúa sobre el líquido se disminuye mediante la eliminación de agua por destilación.
15. 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la presión del vapor acuoso que actúa sobre el líquido se disminuye haciendo pasar gas a través del líquido.
20. 13^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11 o 12, caracterizado por aplicarse durante la oxidación.
- 14^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 11 o 12, caracterizado por aplicarse en un recipiente separado.
25. 15^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la presión del vapor acuoso se disminuye por destilación rápida.
30. 16^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la presión del vapor acuoso se disminuye por



237203

evaporación en una etapa separada.

17^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 16, caracterizado porque los ácidos insolubles se separan por centrifugación.

5. 18^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 17, caracterizado porque la hidrólisis se realiza a una temperatura del orden de 100^o a 300^oC.

10. 19^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 18, caracterizado porque la temperatura no excede de 250^oC.

15. 20^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 19, caracterizado por emplearse el mismo disolvente en la oxidación y en las etapas subsiguientes del procedimiento.

20. 21^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente se escoge de: ácidos monocarboxílicos, aromáticos y alquil-aromáticos; hidrocarburos aromáticos; hidrocarburos aromáticos halogenados; hidrocarburos nitro-aromáticos; ácidos alifáticos monocarboxílicos; ketonas alifáticas; éteres y ésteres.

25. 22^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21^a, caracterizado porque el disolvente es ácido benzoico.

23^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente es nitrobenceno.

30. 24^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente es benceno.

237203



- 25^o.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 21, caracterizado porque el disolvente es cloro- o bromo-benceno.
5. 26^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 25, caracterizado porque el material de partida es una mezcla que contiene orto-, para- y meta-xilenos.
10. 27^o.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 26, caracterizado porque el material de partida está constituido por orto-xileno que contiene solamente pequeñas cantidades de los otros compuestos.
15. 28^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 25, caracterizado porque el material de partida está constituido por orto-xileno que contiene otro xileno.
20. 29^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 25, caracterizado porque el material de partida es el producto de cloro-metilación de tolueno.
30. 30^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 25, caracterizado porque el material de partida es el producto de bromo-metilación de tolueno.
25. 31^o.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 27 o 28, caracterizado porque se producen los ácidos tereftálico y orto-ftálico.
30. 32^o.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 25, caracterizado porque el material de partida se prepara metilando, acilando o carbonilando tolueno o benceno en presencia de un catalizador Friedel-Crafts.

237203



33^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 32, caracterizado por aplicarse de modo contínuo.

5. 34^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 33^a, caracterizado porque el material de partida es xileno mezclado; el medio, ácido benzoico; la oxidación se lleva a cabo, con aire, en un recipiente de reacción combinado con una columna de destilación, utilizando un catalizador que contiene bromuros de manganeso y de cobalto; la deshidratación se realiza en el recipiente citado y en un recipiente auxiliar; se separan por filtración los ácidos tereftálico e isoftálico; la hidrólisis se efectúa bajo presión, con un exceso de agua, a 100°C. o mayor temperatura; el ácido orto-ftálico resultante, se separa por filtración y se lava con xileno mezclado; y el xileno y el ácido benzoico vuelven a introducirse en el recipiente mencionado.
- 10.
- 15.

20. 35^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 34, caracterizado por producirse anhídrido orto-ftálico, partiendo del ácido orto-ftálico, calentándolo a su punto de fusión y manteniéndolo a esta temperatura hasta que haya perdido toda el agua.

25. 36^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 35, caracterizado por producirse anhídrido orto-ftálico prácticamente puro, destilando o sublimando el anhídrido orto-ftálico citado.

30. 37^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 36, caracterizado porque la destilación

237203



o sublimación se realiza en presencia de ácido sulfúrico, y se obtiene anhídrido orto-ftálico, prácticamente libre de productos impurificadores no-saturados.

5. 38^a.- Procedimiento, de obtención de ácido orto-ftálico, caracterizado por aplicarse prácticamente tal como se ha descrito con referencia a los ejemplos anteriores.

10. 39^a.- Procedimiento de obtención de ácido orto-ftálico, caracterizado por poderse aplicar a la preparación de ácidos carboxílicos aromáticos y por comprender el oxidar en la fase líquida, xileno o el producto de halometilación de tolueno o los derivados oxigenados íntimamente relacionados de estos compuestos, hasta el ácido correspondiente o, en el caso del orto-compuesto, hasta el ácido o anhídrido, por medio de oxígeno u ozono molecular, en presencia de un ácido carboxílico aromático, especialmente ácido benzoico, y de un catalizador que contenga un haluro, especialmente el bromuro, de un metal de valencia variable, tal como cobalto o manganeso, con preferencia los bromuros de cobalto y de manganeso, mezclados.

15.

20.

25. 40^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 39, caracterizado porque el material de partida es orto-xileno o uno de sus derivados oxigenados e íntimamente relacionados; el procedimiento tiende a la conversión prácticamente completa; y se obtiene anhídrido ftálico prácticamente puro, por destilación directa del filtrado obtenido después de separar por filtración cualquier ácido iso- y tere-ftálico presente.



237203

41º.- Procedimiento de obtención de ácido orto-ftálico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de treinta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 AGO. 1957

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACIBO Y MODET
P. P.

