

75 JUN 1961

P.- 20.661



264995

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud  
de

P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

formulada el 18 de Febrero de 1961, con el Nº. 264.995

en

E S P A Ñ A

por DIEZ años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN COMPUESTO AROMATICO".

-----

Este invento está relacionado con un método de preparación de esteres metílicos de ácidos aromáticos policarboxílicos. Más en particular, este invento se refiere a un procedimiento para la producción y esterificación esencialmente simultánea de ácidos aromáticos policarboxílicos.

La preparación de esteres metílicos de ácidos aromáticos policarboxílicos presenta muchas dificultades, no sólo con respecto a la preparación de los ácidos aromáticos policarboxílicos a partir de hidrocarburos alcohil-

264995



aromáticos, sino también con respecto a la esterificación de dichos ácidos. Así, cuando los ácidos hayan de ser preparados mediante la oxidación de hidrocarburos aromáticos polialcohólicos con oxígeno molecular, se encuentra  
5 que la reacción de oxidación se lleva a cabo hasta ser completa sólo con gran dificultad y se encuentran graves problemas con respecto a la formación de productos secundarios y a la purificación del producto. Por ejemplo, la oxidación por el aire de un primer grupo alcohol de un polialcohol-  
10 benceno da lugar a la formación de un ácido benzoico alcoholado refractario, que es muy resistente a la oxidación posterior. Como consecuencia, la oxidación por el aire de un segundo grupo alcohol solamente se consigue con gran dificultad. Por otra parte, los ácidos una vez preparados  
15 son sólo débilmente solubles en metanol y son, por tanto, difíciles de esterificar.

De modo sorprendente, se ha descubierto ahora que los esteres metílicos de ácidos aromáticos policarboxílicos pueden prepararse directamente, a partir de los hidro-  
20 carburos polialcohol-aromáticos, con facilidad, poniendo en contacto oxígeno con una mezcla de un hidrocarburo aromático polialcohólico líquido, en las condiciones de oxidación en fase líquida con un exceso molar de alcohol metílico líquido en presencia de una cantidad catalítica de  
25 una sal de metal pesado. Así puede obtenerse un producto en el que, por lo menos uno (y de preferencia todos) de los grupos alcohol del material aromático polialcohólico inicial, se convierten en grupos ester metílicos.

Más en particular, el presente invento comprende  
30 un proceso en fase líquida para la oxidación de hidrocar-

264995



buros aromáticos polialcohólicos con oxígeno molecular en la presencia continua de un exceso de metanol licuado y en ausencia prácticamente de metanol volatilizado, estando catalizado el proceso con una cantidad catalítica eficaz de un catalizador de oxidación de un metal polivalente. Cuando éste se lleva a cabo, la oxidación del metanol se reduce a un mínimo de un modo sorprendente y se alcanza la esterificación de los grupos carboxilo. Además, la presencia de cantidades bastante grandes de agua en la fase líquida prácticamente no afecta perjudicialmente al proceso.

El material de partida del presente invento es un material hidrocarbonado esencialmente todo aromático, que contenga, por lo menos, un núcleo de hidrocarburo aromático sustituido con una serie de grupos alcohol de  $C_1$  a  $C_4$ . Así, el material inicial puede estar formado por un hidrocarburo aromático polialcohólico único purificado o puede comprender una mezcla de diversos hidrocarburos aromáticos polialcohólicos o, incluso, una mezcla de uno o más hidrocarburos aromáticos polialcohólicos con un hidrocarburo aromático sin sustituir o con un hidrocarburo aromático monoalcohólico o con ambos. A modo de ejemplo, los compuestos de partida que pueden utilizarse solos o mezclados comprenden polimetil-bencenos (o-, m-, y p-xileno; pseudocumeno; mesitileno; hemimeliteno; dureno; isodureno; prehniteno; pentametil-benceno y hexametil-benceno), los correspondientes polietil, poli-n-propil, poliisopropil, polibutil y poliisobutil-bencenos y los correspondientes polibencilo, como los di- y tri-bencilos polialcohol-sustituídos. Ejemplos representativos de dichos materiales de carga adicionales comprenden o-, m-, ó p-cimeno;

204995



1,2-, 1,3-, ó 1,4-dietil-benceno; 1-metil-3-butilbenceno; 1-metil-4-terc-butilbenceno; 1,2-, 1,3-, ó 1,4-diisopropilbenceno; 1,2,4- ó 1,3,5-trietilbenceno; 1,2,3,4- ó 1,2,4,5-tetraetilbenceno, etc. Según se indicó, los compuestos, como los descritos anteriormente, pueden utilizarse solos o mezclados unos con otros o mezclados con otros hidrocarburos aromáticos, como el benceno, monoalcohol-benceno (por ejemplo, tolueno, etilbenceno, isopropilbenceno), o ambos.

10 La cantidad de metanol que se precisa depende de una serie de factores. En general, se precisa un exceso sobre un mol de metanol por equivalente molar de grupo alcohol a oxidar. Preferentemente, deben utilizarse de 1,5 a 3 moles, aproximadamente, de metanol por equivalente molar de grupos alcohol a oxidar. Así, si se desea convertir un xileno en el correspondiente diester metílico, puede utilizarse, por ejemplo, un total desde unos 3 a unos 6 moles de metanol por mol de xileno (es decir, 1,5 a 3 moles, aproximadamente, de metanol por equivalente molar de grupo metilo a oxidar).

20 La forma en la que se añade el metanol y se mantiene en la mezcla de reacción puede variar, siempre que el metanol que se introduce se mantenga esencialmente en fase líquida después de su introducción. En la práctica, no se mantiene todo el metanol en fase líquida. Por ejemplo, si se utiliza aire seco, como fuente de oxígeno molecular, existirá una tendencia del metanol en fase líquida al saturar el aire con vapor de metanol. Además, los gases que pasan por la mezcla de reacción líquida tendrán

25

30 tendencia a arrastrar gotitas de los componentes líquidos,

264995



incluyendo los hidrocarburos, metanol y agua. Sin embargo, de acuerdo con el presente invento, el procedimiento se realiza de manera que sea máxima la cantidad de metanol que se mantiene en fase líquida. Toda la cantidad de metanol necesaria puede añadirse con la alimentación inicial. Sin embargo, de preferencia, se añade sólo una parte del alcohol con la alimentación inicial y la parte restante se añade periódica o continuamente durante el transcurso de la reacción. Por consiguiente, en las operaciones por cargas, todo el metanol puede añadirse al comienzo de la reacción o, bien, puede añadirse periódica o continuamente durante el transcurso de la reacción. En operaciones continuas, puede emplearse una etapa única mezclándose todo el metanol con la alimentación inicial. Pueden emplearse diversas etapas añadiéndose metanol nuevo en cada etapa.

Los catalizadores que pueden utilizarse de acuerdo con el presente invento son sales de metales pesados polivalentes, como los naftenatos, acetados, bromuros, cloruros, etc., de cobalto, magnesio, etc. Pueden utilizarse mezclas de dos o más de dichas sales de metales pesados, si se desea. Por lo menos, debe emplearse una cantidad de catalizador que sea eficaz catalíticamente. Así, puede utilizarse una cantidad de catalizador que sea suficiente para mantener un 0,05 a 0,8% en peso de catalizador en forma soluble catalíticamente eficaz en la mezcla de reacción líquida. Pueden emplearse, si se desea, cantidades mayores de catalizador (por ejemplo, hasta un 10%), pero esto no es absolutamente necesario. La cantidad de catalizador a utilizar, según se indicó anteriormente, se calcula con respecto al peso del metal pesado del compuesto

264995



catalizador y al hidrocarburo aromático polialcoholado inicial.

5 Pueden emplearse, y de preferencia se emplean en cantidades catalíticamente eficaces, promotores de las reacciones de oxidación, de las reacciones de esterifica-  
ción o de ambas. Así, pueden emplearse en cantidades catalíticamente eficaces sales solubles de bromo, como el bromuro de cobalto, bromuro amónico, bromuro de mangane-  
10 so, etc., ácidos, como el ácido bromhídrico, ácido clorhídrico, o ácido sulfúrico. Normalmente, se emplea aproximadamente de 0,5 a 2 volúmenes por ciento de promotor, referido a la carga total. Un promotor preferido es el bromuro de hidrógeno. Este compuesto posee diversas ven-  
15 tajas. Así, se caracteriza por una actividad promotora elevada, tanto respecto a las reacciones de oxidación que afectan al material aromático polialcohílico de alimenta-  
ción, como a las reacciones de esterificación que afectan al metanol y ácidos aromáticos producidos por oxidación del material aromático alcohílico de alimentación, pero  
20 no provocan la degradación oxidativa del metanol.

Las condiciones de reacción a emplear son, en general, las condiciones de reacción que se emplean normalmente en la oxidación por el aire en fase líquida de los hidrocarburos aromáticos polialcohólicos, práctica-  
25 mente en ausencia de metanol líquido. Sin embargo, se ha descubierto, de acuerdo con el presente invento, que cuando dichas condiciones se emplean en presencia de metanol líquido, se promueven las reacciones de oxidación y esterificación, mientras que la descomposición oxidativa del metanol líquido dando productos líquidos no aro-  
30



21095

máticos, se inhibe, en gran parte, y la oxidación del metanol dando productos gaseosos, como el dióxido de carbono y agua, está casi completamente suprimida.

5 Las condiciones de reacción que han de emplearse deben incluir una temperatura en el intervalo desde unos 140° a unos 250° C. La presión empleada debe ser suficiente para mantener el metanol en la práctica exclusivamente en la fase líquida. Por consiguiente, para temperaturas en el intervalo desde unos 140° a unos 250° C, la presión  
10 empleada puede estar, correspondientemente, en el intervalo de unos 14 a 70 kg./cm<sup>2</sup>.

Cuando esto se realiza, solamente una cantidad mínima de metanol se hallará presente en el reactor en fase de vapor, por las razones indicadas anteriormente.  
15 Esto es conveniente, ya que con ello se reducen al mínimo las reacciones secundarias del alcohol. Si esto no se lleva a cabo, tiene lugar una degradación considerable del metanol.

El medio oxidante a emplear es el oxígeno, incluyendo, el oxígeno puro, aire, etc. Aunque la velocidad de entrada del oxígeno no es particularmente crítica, por conveniencias de la reacción, generalmente, se prefiere emplear una velocidad de entrada del oxígeno tal que, existiendo contacto del gas-líquido, se consiga una utilización  
20 del oxígeno del 50% o mayor. La velocidad de entrada del oxígeno debe estar relacionada con la velocidad de reacción que pueda obtenerse. Con un escaso contacto gas-líquido la velocidad de reacción será lenta y deberán emplearse velocidades de paso del oxígeno comparativamente bajas. Con  
25 buena agitación, se obtiene un contacto bueno gas-líquido  
30

264995



con lo que pueden alcanzarse velocidades de reacción con  
siderablemente superiores y, por consiguiente, pueden uti  
lizarse velocidades superiores de paso del oxígeno.

5 De preferencia, el gasto de oxígeno estará equi  
librado con el consumo de oxígeno, de manera que el gas de  
cola estará esencialmente libre de oxígeno sin reaccionar.  
Cuando la fuente de oxígeno molecular es el aire, es con-  
veniente que el gas de cola no contenga más que unos quin  
ce volúmenes por ciento de oxígeno. Deben evitarse velo-  
10 cidades de paso del oxígeno que provoquen el arrastre de  
cantidades excesivas de metanol.

De modo sorprendente, pueden tolerarse cantida-  
des grandes de agua en la realización del procedimiento  
del presente invento. Sin embargo, cuando se hallan pre-  
15 sentes cantidades de agua excesivamente grandes, disminu-  
yen las velocidades de esterificación y oxidación. Desde  
luego, el agua de la reacción puede eliminarse esencial-  
mente al mismo tiempo que se origina, con objeto de man-  
tener unas condiciones esencialmente anhidras en el reac-  
20 tor. Sin embargo, esto no es necesario en la práctica  
del presente invento. Como la eliminación prácticamente  
completa del agua del sistema de reacción sin vaporización  
del metanol es técnicamente difícil, si no imposible, un  
aspecto ventajoso del presente invento es que puedan de-  
25 jarse acumular cantidades considerables de agua (aproxima-  
damente, 2 a 4 moles de agua por mol de componentes aromá-  
ticos) en la fase líquida sin afectar grave y perjudicial-  
mente a la economía del proceso. La cantidad de agua que  
se puede acumular en la mezcla de reacción no debe ser tan  
30 excesiva que diluya indebidamente el metanol. Así, es pre

264995



ferible que el metanol líquido comprenda, al menos, 15% en peso de la fase líquida y aún más de preferencia, de un 20 a un 50% en peso.

Es preferible emplear un proceso continuo con purgas de producto secundario cuando se precisen. Según se indicó, se halla dentro de los límites del presente invento realizar el proceso en una sola etapa o en varias etapas. Cuando se emplean varias etapas, toda la alimentación inicial puede introducirse en la primera etapa y en esta primera etapa puede actuarse de modo que, por lo menos, se oxide parcialmente una parte considerable de la alimentación inicial (por ejemplo 60 a 95 moles por ciento) y se esterifique una parte considerable (por ejemplo, 60 a 90 moles por ciento) de los grupos carboxilo formados en la reacción de oxidación. Es decir, en la primera fase, la adición de oxígeno a la alimentación inicial es el factor importante y no se intenta realizar las reacciones de oxidación y esterificación hasta que sean completas. Las reacciones de oxidación y esterificación se completan después en las etapas siguientes.

El agua, como producto secundario de la reacción, puede dejarse acumular en la fase líquida en cada etapa, pero, de preferencia, se elimina del material saliente de cada etapa antes de que se introduzca el material en una etapa posterior. Así, el producto total de cada etapa puede liberarse del agua y productos secundarios de oxidación del alcohol por destilación y otros diversos sistemas que son conocidos por los prácticos en la materia.

El invento se ilustrará, a continuación, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los que:



264995

La figura 1 es un diagrama esquemático que representa una forma según la cual puede realizarse un proceso continuo en una sola etapa, de acuerdo con el presente invento; y

5 La figura 2 es un diagrama esquemático que representa una forma según la cual puede llevarse a la práctica el presente invento empleando diversas etapas.

Proceso en una sola etapa

10 Volviendo ahora a la figura 1, se representa una zona de reacción 200, por ejemplo un reactor resistente a la corrosión (por ejemplo, vitrificado o de titanio), provisto de un sistema de agitación apropiado, por ejemplo de un impulsor 202.

15 El metanol nuevo para el proceso se introduce por medio de un conducto de carga 204 que conduce a un mezclador 206. El metanol reciclado, que se obtendrá en la forma que ha de describirse, puede agregarse al conducto de carga 204 mediante un conducto de reciclado 208, un conducto de reciclado 210 o mediante ambos.

20 Un material de alimentación, formado esencialmente por hidrocarburos aromáticos y que contiene al menos una cantidad predominante de un hidrocarburo aromático polialcoholado, se introduce desde una fuente apropiada (no representada), por medio de un conducto de carga 212, en el mezclador 206. Un compuesto de un metal pesado, catalíticamente eficaz, como el naftenato de cobalto, junto con un promotor apropiado, como el bromuro de hidrógeno, puede añadirse al conducto de carga 212 por medio del conducto de entrada del catalizador 214, controlado por una válvula 216. Los  
25  
30 productos de reciclado obtenidos en la forma que ha de des-

264935



cribirse, pueden agregarse al conducto de carga de materia-  
les aromáticos 212 por medio de un conducto de reciclado  
218, un conducto de reciclado 220, controlado por una vál-  
vula 222, o mediante ambos.

5                   La mezcla de reacción, así preparada, se hace sa-  
lir del mezclador 206 mediante un conducto 224, que lleva a  
un precalentador 226, en el que se calienta la carga. La  
carga calentada se introduce en la zona de reacción 200,  
por medio de un conducto de carga 228. Una fuente apropia-  
10                   da de oxígeno molecular, por ejemplo aire, se introduce en  
el reactor 200, por medio de un conducto de entrada de  
oxígeno 230.

                  En la zona de reacción 200, el hidrocarburo aromá-  
tico polialcohólico inicial se oxida, por lo menos en parte,  
15                   y una parte considerable de los grupos carboxilo que se for-  
man como resultado de las reacciones de oxidación se esterifi-  
can con el metanol. Como consecuencia, se forma en la zo-  
na de reacción 200 una mezcla de reacción líquida que contie-  
ne componentes de alimentación sin reaccionar y metanol sin  
20                   reaccionar, productos de oxidación del material aromático  
de alimentación, productos de esterificación y productos  
secundarios líquidos de degradación del metanol.

                  Los gases salientes se acumularán por encima del  
nivel del líquido en la zona de reacción y contendrán ni-  
25                   trógeno (cuando el origen del oxígeno sea aire), oxígeno  
sin reaccionar, si es que queda, pequeñas cantidades de  
dióxido de carbono, o monóxido de carbono, o de ambos, y  
las cantidades de componentes de alimentación y productos  
de reacción que se hallan presentes en el gas. Los gases  
30                   salientes se llevan de la zona de reacción 200 por medio de



un conducto de salida 232 adyacente a la parte superior de la zona de reacción, conduciéndolos a un refrigerante 234, en el que se licúan los componentes condensables de los gases salientes. La mezcla resultante de líquidos y gases se hace salir del refrigerante 234 por medio de un conducto 236 que conduce a un tambor separador 238. Los gases sin condensar se dejan escapar del tambor de sedimentación 238 por medio de un conducto de salida 240 y se hacen salir del sistema.

10 Los componentes condensados de los gases salientes comprenderán metanol sin reaccionar y productos secundarios metanólicos, materiales aromáticos de alimentación sin reaccionar y productos de conversión derivados de los materiales aromáticos de alimentación. El líquido condensado se hace salir del tambor de sedimentación 238 por medio de un conducto de salida de colas 242 y, si se desea, puede devolverse de aquí a la zona de reacción 200 por medio de un conducto de reciclado 244 controlado por una válvula 246. Preferentemente, sin embargo, los líquidos condensados se tratan con objeto de eliminar por lo menos el agua y los productos secundarios metanólicos del sistema. Esto puede conseguirse, de acuerdo con un procedimiento, llevando los líquidos condensados mediante un conducto 248 controlado por una válvula 250 a una zona de separación que se describirá posteriormente.

Alternativamente, los líquidos condensados se introducen en un tambor de sedimentación 252 por medio de un conducto 254 controlado por una válvula 256 que sale del conducto 248.

30 En el tambor de sedimentación 252, los líquidos

264 995



condensados se separan en una fase acuosa y una fase acei-  
tosa que contiene principalmente componentes derivados  
del material aromático de alimentación. La capa de acei-  
te puede hacerse salir del tambor 252 mediante el conduc-  
to de reciclado 218, citado anteriormente, que conduce al  
5 conducto de entrada de aromáticos 212.

La fase acuosa puede secarse por medio de un  
conducto 258 que conduce a una zona de fraccionamiento de  
una construcción adecuada, en la que pueden eliminarse el  
10 agua y los productos secundarios metanólicos.

A modo de ejemplo, la zona de separación puede  
comprender una primera columna de destilación 260 y una  
segunda columna de destilación 262. El material acuoso  
se introduce en la primera columna de destilación por me-  
15 dio del conducto 258 y se separa en ella dando una frac-  
ción de agua que se obtiene de la parte inferior de la to-  
rre, mediante un conducto de salida de colas 263 para eli-  
minarlo del sistema. De la primera columna de destilación  
260, se obtiene un producto de cabeza por medio de un con-  
ducto 264 que conduce a la segunda zona de destilación  
20 262. En la segunda zona de destilación 262, el material que  
entra en la misma se separa dando una fracción de colas  
de metanol esencialmente anhidro, que sale por medio del  
conducto antes citado 208, que lleva al conducto de entra-  
da de metanol 204. Los productos secundarios metanólicos,  
25 como el metilal y formiato de metilo, se obtienen por la  
parte superior por medio de un conducto 266 para eliminar-  
los del sistema.

Volviendo ahora a la zona de reacción 200, se ha-  
ce salir de modo continuo una corriente de producto líquido  
30



264-995

por medio de un conducto de producto 268 que conduce a una cámara de destilación instantánea 272. Como resultado de una reducción de la presión, se volatiliza el agua, metanol, productos secundarios metanólicos y material aceitoso arrastrado derivado del material inicial aromático, mientras que la parte principal del material inicial sin reaccionar y los productos de conversión del mismo continúan en forma líquida. La capa de aceite se separa de la cámara 272, mediante un conducto 273, que lleva a un conducto 294, para el tratamiento posterior en la forma que se describirá.

Los vapores de la cámara 272 se recogen por la parte superior mediante un conducto 274, que conduce a un refrigerante 276, en el que se condensan prácticamente todos los componentes de la fracción de vapor. El material líquido se hace salir del refrigerante 276 por medio de un conducto 278 que conduce a un separador 280. Si se desea, la válvula 256 del conducto 254, que conduce al tambor de sedimentación 252, puede estar cerrada y la válvula 250 del conducto 248 puede estar abierta, con lo cual, los líquidos condensados obtenidos de los gases salientes pueden añadirse por el conducto de carga 278 al separador 280, por medio del conducto antes citado 248.

En el tambor separador 280, se obtiene una fase aceitosa y una fase acuosa. Los gases salientes, si existen, se hacen salir del separador 280 por medio de un conducto de salida 282. La fase acuosa se aparta por medio de un conducto 284, que lleva a una zona de separación para la separación del agua y productos secundarios metanólicos. Convenientemente, la zona de separación comprende una tercera columna de destilación 286 y una cuarta columna de destila-



264905

ción 288., En la tercera columna de destilación 286, la fase acuosa se separa en una fracción de colas de agua, que se aparta por medio de un conducto de colas 289 para eliminarlo del sistema. El material más ligero, formado principalmente por metanol y productos metanólicos, se recoge en la cabeza por medio de un conducto 290, que conduce a la cuarta columna de destilación 288. En la cuarta columna de destilación 288, se obtiene una fracción de colas de metanol esencialmente anhidro, que se hace salir por medio del conducto 210 que conduce al conducto de carga de metanol 204. Los productos secundarios metanólicos se recogen en la cabeza por medio de un conducto 291 para la eliminación del sistema.

La fracción de aceite del separador 280 se separa por medio de un conducto 292, que contiene el conducto ramificado 220, controlado por la válvula 222, que conduce al conducto 212 de carga de aromáticos, y una ramificación 294, controlada por una válvula 296, que conduce a una zona de separación 298. Todo el aceite introducido por el conducto 294, o una parte elegida del mismo, puede introducirse en la zona de separación 298. Si se desea, una fracción elegida del aceite puede reciclarse directamente a la zona de reacción 200 del conducto 294 por medio del conducto 220, que lleva al conducto de carga de aromáticos 212.

En la zona de separación 298, un ester polimético de un ácido policarboxílico puede separarse de los productos de la reacción por cualquier técnica apropiada, como la destilación, cristalización fraccionada o un proceso combinado que comprenda destilación y cristalización fraccionada. El producto así obtenido se hace salir del sistema por un conducto de salida de productos 300 y el material restante se recicla



al conducto 220 por medio de un conducto 302.

### Procedimiento

A modo de ejemplo específico de un procedimiento realizado en el aparato representado en la figura 1, el material de carga puede ser mesitileno y el producto deseado puede ser trimesato de trimetilo. En este caso, un material inicial que puede estar formado esencialmente por mesitileno, se introduce por medio del conducto de entrada 212 y se mezcla en el mezclador 206 con una cantidad de metanol suficiente para conseguir, por ejemplo, unos 6 moles de metanol por mol de mesitileno. Se mezclan con el mesitileno un catalizador de oxidación, como el acetato de cobalto, y un promotor como el bromuro de hidrógeno, mediante el conducto de carga de catalizador 214. La corriente de alimentación resultante que se forma en el mezclador 206, se hace pasar a través del precalentador 226 y de aquí a la zona de reacción 200, en la que los grupos metilo del mesitileno se oxidan finalmente a grupos carboxilo y en la que los grupos carboxilo se esterifican con el metanol. Se comprenderá que en un proceso continuo el catalizador de oxidación y el promotor se añadirán a una velocidad de reposición y que se añadirán mesitileno puro en una cantidad equivalente a la cantidad de trimesato de trimetilo que se obtenga en la forma que ha de describirse. Análogamente, el metanol se introduce en una cantidad equivalente a la cantidad consumida por esterificación y degradación.

Para el objeto de la presente discusión, debe suponerse que las válvulas 246 y 256, en los conductos 244 y 254, respectivamente, se hallan cerradas. En este caso, los gases salientes de la zona de reacción 200 se enfrían



en el refrigerante 234 para condensar el material líquido contenido en ellos. Los gases salientes no condensables se apartan del sistema por medio de un conducto de salida 240 y el material condensable se introduce por medio del conducto 248 al conducto 278 que lleva al separador 280.

La corriente de producto de hace salir, de modo continuo, de la zona 200 por medio del conducto de salida del producto 268 y se destila instantáneamente en la cámara 272 para separar los componentes ligeros del material aromático presente en la corriente del producto de reacción. El material aromático comprenderá una mezcla diversa de materiales, como el mesitileno sin reaccionar, productos de la oxidación parcial del mismo, productos de esterificación parcial y material totalmente oxidado y totalmente esterificado que, en este caso, será trimesato de trimetilo.

El material gaseoso obtenido por la parte superior, mediante el conducto 274 de la zona 272, se condensa en el refrigerante 276 y se introduce desde aquí por medio del conducto 278 al separador 280. Los componentes residuales del aceite, si existen, se separan del separador 280 mediante el conducto 292 para el tratamiento posterior, y la fase acuosa se hace salir mediante el conducto 284 para su separación en las columnas de destilación 286 y 288, dando una fracción de agua, una fracción de metanol anhidro y una fracción de producto secundario. El agua se elimina del sistema por medio del conducto de salida de colas 289 de la columna 286, y los productos secundarios se eliminan del sistema mediante el conducto de cabeza 291 procedente de la columna 288. El metanol anhidro se recicla por medio del



264995

conducto 210.

El material aromático de la cámara de destilación instantánea 272 se hace salir por medio del conducto de salida de colas 273 y contiene mezclado con él material aromático, obtenido del separador 280, por medio del conducto 292.

De preferencia, una parte principal de la mezcla resultante se recicla directamente al conducto de entrada de aromáticos 212, mediante el conducto de reciclado 220, controlado por la válvula 222. Una pequeña parte de la mezcla se introduce por medio del conducto 294, controlado por la válvula 296, a la zona de separación 298. En la zona de separación 298, se recupera trimesato de trimetilo purificado y se hace salir por medio de un conducto 300. Los productos de la conversión parcial del mesitileno se devuelven al conducto de reciclado 220 mediante el conducto 302.

#### Reacción en varias etapas

Una forma según la cual puede llevarse a cabo un procedimiento continuo de acuerdo con el presente invento, en varias etapas, se representa en la figura 2.

Volviendo ahora a la figura 2, puede introducirse un reactor de cabeza 10 y, por lo menos, un reactor de cola 12. Los reactores pueden estar provistos convenientemente con sistemas de agitación de la construcción que se desee, como, por ejemplo, impulsores 14 a 16, respectivamente.

Un material de alimentación formado por un hidrocarburo aromático polialcohólico como el para-xileno, procedente de una fuente apropiada (no representada), se intro

264995



duce por medio de un conducto de carga 18 a un dispositi-  
vo mezclador apropiado, por ejemplo un mezclador de pla-  
cas divisorias 20, y se mezcla con el catalizador, intro-  
ducido mediante el conducto 22, metanol, introducido me-  
5 diante el conducto 24 controlado por la válvula 26 y, pre-  
ferentemente, una fracción de reciclado 28, obtenida en la  
forma que se describirá. Según se indicó, se introduce más  
de un mol de metanol por un grupo metilo a oxidar. El cata-  
lizador se introduce por medio del conducto 22 en una can-  
10 tidad para la reposición, con objeto de mantener la veloci-  
dad de reacción deseada.

El medio de reacción se elimina del mezclador 20  
mediante un conducto 30, que contiene un precalentador 32,  
que conduce al reactor 10.

15 De esta manera, se introduce la mezcla en el reac-  
tor a una temperatura de reacción en el intervalo desde  
unos 140° a unos 250° C. La presión se ajusta de modo que  
se mantenga el metanol esencialmente en fase líquida. Se  
introduce en el reactor aire u otra fuente apropiada de  
20 oxígeno mediante un conducto de inyección de aire 34, a una  
velocidad tal que con el contacto gas-líquido disponible se  
obtenga una autorización del oxígeno de, aproximadamente,  
el 50% o más.

En el reactor 10, se inicia una reacción de oxida-  
25 ción que, en las condiciones antes descritas, da lugar a la  
oxidación preferente de los grupos metilo del material hidro-  
carbonado aromático de alimentación, con lo que dichos gru-  
pos metilo pueden convertirse, finalmente, en grupos ácidos.  
Dichos grupos ácidos, en las condiciones de reacción exis-  
30 tentes, se esterifican rápidamente con el metanol presente.

264995



Solamente tienen lugar un minuto de reacciones secundarias del metanol, con lo cual no más de 0,5 a 1 moles de alcohol por mol de ester formado se convierten en productos distintos del ester. Solamente una pequeña cantidad del metanol se degrada a dióxido de carbono y agua.

5 Cuando el medio oxidante es aire, según se indicó, los gases salientes, que contienen componentes de reacción arrastrados, se hacen salir mediante un conducto de salida 36 adyacente a la cabeza del reactor 10 y se hacen pasar a través de un refrigerante 38 para condensar los componentes normalmente líquidos arrastrados o volatilizados contenidos en el mismo. El gas restante se elimina del sistema por medio de un conducto de salida 40, controlado por una válvula 42, y los líquidos condensados se devuelven al sistema por medio de un conducto de reflujo 44, controlado por una válvula 46. Los líquidos condensados pueden incluir metanol, productos de degradación del metanol, agua, hidrocarburo de alimentación y productos de oxidación de los mismos.

15 20 Por otra parte, la válvula 46 del conducto de reflujo 44 se cierra, con lo que los líquidos condensados se introducen por un conducto lateral 48 controlado por una válvula 50, a un separador 52, en el que la fase acuosa se separa de la fase aceitosa. En este caso, la fase aceitosa puede devolverse al conducto de reflujo 44, por medio del conducto de retorno 54, controlado por la válvula 56, y la fase acuosa puede hacerse salir mediante el conducto 58, controlado por una válvula 59. De preferencia, la fase acuosa en vez de ser apartada del sistema, se introduce, por medio de un conducto lateral 60 controlado por una válvula



61, a una zona de fraccionamiento que se describirá. En este caso, la cantidad de metanol apartado mediante el conducto 58 se repone continuamente por una cantidad apropiada de metanol, introducida por medio del conducto 24, con lo que se mantiene en el reactor 10 el exceso molar de metanol deseado.

El tiempo medio de permanencia del material de alimentación en el reactor 10 debe ser suficiente, de preferencia, para conseguir la conversión de un término medio al menos de uno de los grupos metilo del xileno en grupo ester. Así, el tiempo de permanencia debe ser preferentemente tal que, al menos, se convierta en parte un 60 a 90% del xileno inicial de alimentación.

Del reactor 10, se separa una corriente de producto mediante un conducto de salida 62, que conduce a una primera zona de fraccionamiento 64.

El producto de la primera etapa 62 se mezcla de preferencia, con la fracción de reciclado 60, descrita anteriormente, y una fracción reciclada 66 que se describirá posteriormente, antes de su introducción en la zona de fraccionamiento 64. La zona de fraccionamiento 64 se representa en el esquema como una sola columna de destilación. Se comprenderá, desde luego, que en la zona 64, puede emplearse una o varias columnas de destilación. Así, el material de carga de la zona de fraccionamiento 64 estará formado por una mezcla de material inicial sin reaccionar, material inicial que ha reaccionado por lo menos en parte, metanol, productos de degradación de metanol, agua, componentes de catalizador, etc. En la zona de fraccionamiento 64, la mezcla se separa dando una fracción ligera 68, que contiene metanol, agua, y, en el caso de fraccionamiento incompleto, materiales aceitosos arrastrados.

264995



La fracción ligera 68 se enfría en una zona de enfriamiento 70 y se introduce en un separador 72, en el que se separan los materiales hidrocarbonados arrastrados de la solución metanólica acuosa mediante una separación en fases.

5 La fase aceitosa se aparta por medio de un conducto 74, controlado por una válvula 76, y la fase acuosa se aparta por medio de un conducto 78.

La fase acuosa se introduce en una segunda zona de fraccionamiento que comprende, por ejemplo, una primera  
10 columna de destilación 80 y una segunda columna de destilación 82. La fracción acuosa 78 se introduce inicialmente en la columna 80, en la que se separa por la parte superior una fracción ligera, compuesta principalmente por productos secundarios de la oxidación de metanol, por medio  
15 del conducto 83.

La fracción de colas formada esencialmente por metanol, agua y componentes arrastrados del catalizador, se aparta mediante el conducto 84, que conduce a la segunda  
20 columna de destilación 82. En la segunda columna 82, el medio acuoso se separa dando una fracción 86, prácticamente de metanol anhidro, que contendrá, asimismo, componentes del catalizador arrastrados. La fracción de metanol 86 puede apartarse del sistema pero, de preferencia, se recicla por medio de un conducto de reciclado 88, controlado por  
25 una válvula 90. Así, todo o una parte del metanol recuperado por medio del conducto 86 puede reciclarse al conducto 24 de carga del metanol, que conduce al mezclador 20.

Volviendo ahora a la primera zona de fraccionamiento 64, una fracción más pesada, compuesta principalmente por xileno sin reaccionar, y al menos productos de la  
30



conversión parcial del mismo, se aparta por medio de un conducto 92 y, mezclada con el aceite arrastrado introducido en la misma mediante el conducto 74, se introduce en un segundo mezclador 94, en el que el material se mezcla con una cantidad de metanol suficiente, por lo menos, para reponer el que se separa por la parte superior de la zona 64, mediante el conducto 68. El metanol puede introducirse en el mezclador 94 por medio de un conducto de entrada 96, controlado por una válvula 98. Todo o la parte que se desee del metanol puede ser metanol reciclado introducido en el conducto 96, por medio de un conducto lateral 100, controlado por una válvula 102, que conecta entre sí el conducto de carga del metanol 96 con el conducto de reciclado del alcohol 88.

La mezcla de reacción, convertida parcialmente, así constituida, se hace salir del mezclador 94 por medio de un conducto 104, que contiene un precalentador 106, que conduce al segundo reactor 12. La mezcla de carga para el segundo reactor 12 puede calentarse a una temperatura en el intervalo de 140° a 250° C, que es la misma o diferente de la temperatura empleada en el reactor 10. En el reactor 12 se introduce aire u otro gas adecuado que contenga oxígeno por medio de un conducto de carga 108, a una velocidad tal que, con el contacto gas-líquido disponible, se obtenga una utilización del oxígeno de, aproximadamente, el 50% o mayor.

En el reactor 12, tiene lugar una conversión adicional del material de carga hidrocarbonado, que comprende la oxidación posterior de los grupos metilo y una esterificación ulterior de los grupos carboxilo. Los gases salien-



204995

tes se apartan mediante un conducto de salida 110, que lleva a un refrigerante 112, en el que se condensan los líquidos condensables que comprenden el agua, metanol, productos secundarios metanólicos y componentes aromáticos. Los gases no condensables formados principalmente por nitrógeno se hacen salir del refrigerante por medio de un conducto 114 y el material condensados se aparta por medio de un conducto de reflujo 116, controlado por una válvula 118.

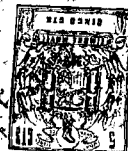
Como antes, los líquidos condensados pueden introducirse por medio del conducto lateral 120, controlado por la válvula 122, que conduce a un separador 124, en el que se forma una fase acuosa y una fase de aceite. La fase acuosa puede eliminarse del sistema por medio de un conducto de salida 126, controlado por una válvula 128. De preferencia, la fase acuosa se recicla por medio de un conducto lateral 130, controlado por una válvula 132, que lleva al conducto de carga 66 de la zona de fraccionamiento 64.

En este caso, la fase de aceite se devuelve al reactor 12 por medio de un conducto 134, controlado por una válvula 136, y se añade una cantidad de metanol, mediante el conducto de carga de metanol 96, suficiente para reponer el metanol apartado por medio del conducto 130.

Del reactor 12, se aparta una corriente de productos de oxidación, mediante el conducto de salida 138, que lleva a una tercera zona de fraccionamiento 140.

En la zona 140, el producto se separa dando una fracción más ligera compuesta por productos de conversión que tienen un punto de ebullición menor que el punto de ebullición del producto aromático esterificado deseado. De la zona 140, se separa una fracción de colas, por medio del con-

264995



ducto 142, que conduce a una segunda zona de fraccionamiento 144, en la que se obtiene el producto deseado por la parte superior, mediante un conducto 146, y en la que se aparta una fracción más pesada mediante un conducto de co-  
5 las 148. Toda o una parte elegida de la fracción de co-  
las 148 puede apartarse del sistema por medio de un conduc-  
to lateral 150, controlado por una válvula 152. Por otra  
parte, la fracción más pesada puede reciclarse al mezclador  
inicial 20 por medio del conducto de reciclado 28.

10 La fracción del producto apartada de la zona 144  
por medio del conducto 146 puede estar formada por ácido  
aromático policarboxílico totalmente esterificado (por  
ejemplo, tereftalato de dimetilo). Por otra parte, las  
condiciones de fraccionamiento pueden ajustarse de manera  
15 que la corriente de producto 146 incluya, asimismo, ácidos  
aromáticos policarboxílicos parcialmente esterificados.  
En este caso, el material esterificado incompletamente pue-  
de introducirse mediante un conducto lateral 154, contro-  
lado por una válvula 156, a un mezclador 158, en el que el  
20 material puede mezclarse con un exceso de metanol, intro-  
ducido por medio de un conducto 160, controlado por una  
válvula 162. Puede añadirse un catalizador de esterifica-  
ción apropiado, por ejemplo ácido mineral, mediante un con-  
ducto de entrada 164, controlado por una válvula 166.

25 La mezcla puede apartarse del mezclador 158  
mediante un conducto 168 que contiene, si fuese necesario,  
un precalentador 169 y que conduce a una zona de esterifi-  
cación 170, que contiene sistemas apropiados de agitación,  
como, por ejemplo, un impulsor 172. En la zona de esterifi-  
30 ficación 170, la esterificación del ácido carboxílico aro-

264995



mático se realiza hasta que es completa, en condiciones apropiadas de esterificación. Puede apartarse de la zona de esterificación 170, una corriente de producto, por medio de un conducto 174, que lleva a la zona de separación 176, en la que la corriente del producto puede separarse, dando una fase de metanol y una fase de ester. La fase de ester, formada prácticamente por ácido carboxílico aromático totalmente esterificado, se aparta por medio de un conducto de salida 178 y la fase de metanol se recicla ( por ejemplo, al conducto de carga del metanol 160 por medio de un conducto de reciclado 179 ). Con objeto de evitar un aumento excesivo del agua en el sistema, puede separarse por lo menos una parte de la fase metanólica por medio de un conducto lateral 180, controlado por una válvula 182, al conducto de carga 84, de la zona de fraccionamiento 82.

#### Procedimiento

A modo de ejemplo específico de la forma en la que puede obtenerse tereftalato de dimetilo, a partir de para-xileno, puede seguirse el orden siguiente.

Se mezclan por lo menos unos 3 moles de metanol por mol de para-xileno en la zona de mezclado 20 y con una cantidad apropiada de catalizador de oxidación, por ejemplo naftenato de cobalto. Se añade, asimismo bromuro de hidrógeno.

La mezcla de reacción, así preparada, se introduce en el reactor 10, en el que, por lo menos un 90% del para-xileno, se convierte en productos de oxidación. Es decir, un término medio de, aproximadamente 1 de los grupos metilo por molécula se oxida, al menos parcialmente, y,

264995



al menos, una parte considerable de los grupos carboxilo que se forma se esterifica. Del reactor 10, se aparta una corriente de producto por medio del conducto 62. La corriente de producto contendrá productos de oxidación del para-xileno, incluyendo tereftalato de dimetilo, para-toluato de metilo, tereftalato de monometilo, benzoato de metilo, para-tolualdehído, ácido para-toluílico, alcohol para-xilílico, para-xileno sin reaccionar, y, asimismo, metilal, acetato de metilo, formiato de metilo, metanol y agua.

10 La mezcla se fracciona en la forma descrita, dando lugar a una fase esencialmente acuosa que se aparta por la parte superior mediante el conducto 68 de la zona de fraccionamiento 64, y una fase pesada, esencialmente aceitosa, que se aparta por medio del conducto de colas 92. La fase de aceite 92 estará formada esencialmente por para-xileno sin reaccionar, y los productos de oxidación-esterificación del mismo.

La fase pesada 92 se introduce en el mezclador 94, en el que se mezcla con una cantidad de metanol suficiente para conseguir, al menos, unos 3 moles de metanol por mol de para-xileno inicial. La mezcla resultante se introduce en un segundo reactor 12, por medio del conducto 104, en el que la producción de tereftalato de dimetilo y tereftalato de monometilo es máxima. La corriente 138 del producto separado del reactor 12 contendrá esencialmente los mismos componentes que se introdujeron en el mismo pero en cantidades diferentes.

La corriente del producto 138, se introduce en una zona 140 en la que se obtiene una fracción de cabeza 66, que contiene esencialmente todo el metanol y productos secunda -

264995



rios del mismo. Una fase pesada que contiene productos de oxidación del para-xileno se aparta de la zona 140 por medio de un conducto 142, que conduce a una zona de fraccionamiento 144, en la que se obtiene una fracción 146 de producto de cabeza y en la que se obtiene una fracción 148 de reciclado de colas, que puede reciclarse por medio del conducto 28.

La fracción de cabeza 146 puede estar formada por tereftalato de dimetilo, en cuyo caso, éste será el producto final. Por otra parte, la fracción de cabeza 146 puede estar formada por una mezcla de tereftalato de dimetilo con tereftalato de monometilo. En este caso, la mezcla puede introducirse por medio del conducto ramificado 154 al mezclador 158, en el que puede añadirse un exceso adicional considerable de metanol, junto con un catalizador ácido de esterificación como, por ejemplo, un ácido mineral. La mezcla resultante se introduce en la zona de esterificación 170, en la que la esterificación se lleva a cabo hasta ser completa. El producto de esterificación se lleva a cabo haciéndole salir por medio de un conducto 174, que conduce a una zona de separación 176.

Una fracción del producto, formada esencialmente por tereftalato de dimetilo, se hace salir por medio de un conducto 178, y, mediante un conducto de reciclado 179, se obtiene una fracción de metanol.

El invento se ilustrará aún más por medio de los siguientes ejemplos específicos que se indican solamente a modo de aclaración y no como limitaciones del alcance de este invento.

264995



Se preparó una mezcla de metanol y orto-xileno en una proporción tal que contuviera unos tres moles de metanol por mol de orto-xileno. A esta mezcla se le añadió un 2 % de acetato de cobalto, un 2% de acetato de manganeso y un 2% de bromuro de hidrógeno (referido al peso por ciento de la mezcla). La mezcla resultante se sometió, a continuación, a una reacción de oxidación-esterificación en dos etapas. Las condiciones de reacción en la primera etapa comprendían una temperatura de unos 180° C., una presión de unos 39 kgs/cm<sup>2</sup> y una velocidad de paso de, aproximadamente, un volúmen de alimentación total por volúmen del reactor por hora. Se hizo pasar aire a través del reactor a una velocidad conveniente para conseguir la máxima utilización del oxígeno, en este caso, a la velocidad de unos 15 moles de aire por mol de orto-xileno por hora. La composición del producto total del reactor de la primera etapa se indica en la tabla I.

TABLA I

Distribución de producto, etapa I

	<u>Componente del producto</u>	<u>Peso %</u>
20	Ftalato de dimetilo	3.4
	Ftalato de monometilo	10.9
	Benzoato de metilo	1.3
	Orto-tolusto de metilo	2.8
	Orto-tolualdehido	4.5
	Acido orto-toluico	18.7
	Ftalida	9.4
	Orto-xileno	4.4
	Alcohol orto-xililico	1.2
	Metilal	2.8
25	Acetato de metilo	1.4
	Formiato de metilo	0.5
	Metanol	28.3
	Agua	18.4

El producto total de la etapa I se fraccionó con objeto de separar el metanol, agua, formiato de metilo, acetato de metilo y metilal de la mezcla de reacción. El material restante, formado por orto-xileno y productos de

264995



de oxidación del mismo, se introdujo en la segunda etapa, junto con la adición de una cantidad de metanol suficiente para conseguir unos tres moles de metanol por mol de compuestos de tipo xileno. Como los componentes de catalizador introducidos inicialmente en la primera zona de reacción se hallaban presentes en la fase de aceite, no se añadió más catalizador.

Las condiciones de reacción en la segunda etapa comprendían una temperatura de unos 200° C, una presión de unos 49 kgs/cm<sup>2</sup>, una velocidad de paso de, aproximadamente, 0,5 volúmenes de alimentación total por volumen de reactor por hora y una velocidad de introducción del aire de, aproximadamente, 15 moles de aire por mol de compuesto tipo xileno por hora. Se recuperó el producto total de la segunda etapa y se analizó, encontrándose que tenía la composición indicada en la tabla II.

TABLA II

Distribución del producto, etapa II

	<u>Componente del producto</u>	<u>Peso %</u>	<u>Selectividad</u>
20	Ftalato de dimetilo	18.9	25.4
	Orto-toluato de metilo	4.8	8.2
	Ftalato de monometilo	23.7	34.0
	Benzoato de metilo	2.1	3.9
	Ftalida	8.7	16.8
	Orto-telualdehido	1.2	2.5
	Acido orto-toluico	3.8	7.0
	Orto-xileno	0.2	0.5
	Alcohol orto-xilífico	0.8	1.7
	Metilal	2.5	-
25	Acetato de metilo	0.6	-
	Formiato de metilo	1.5	-
	Metanol	18.7	-
	Agua.	11.5	-

Se observará en la tabla II que se produjo un rendimiento elevado y selectividad dando ftalato de dimetilo y ftalato de monometilo.

264995



A partir de las tablas I y II anteriores, se observará, además, que la ftalida, formada en la primera etapa, se convierte parcialmente en la segunda etapa.

5 Por consiguiente, la pérdida de orto-xileno, por la formación del producto secundario ftalida, puede evitarse mediante el reciclado de la ftalida, ya que la ftalida se convierte en ftalato de dimetilo mediante el procedimiento del presente invento.

10 Debe hacerse observar que todos los agentes necesarios para el proceso se añadieron al principio en este experimento. Es decir, el catalizador de metal pesado y el bromuro de hidrógeno se añadieron en la primera etapa. Para la reacción de la segunda etapa no fué preciso volver a llenar. Así, no tuvo lugar ningún efecto observable cuando se agrega más bromuro de hidrógeno durante la serie de reacciones de la segunda etapa. Debe hacerse observar, además, que menos del 2%, aproximadamente, del material inicial (orto-xileno y metanol) se convirtió en componentes gaseosos salientes, como el dióxido de carbono.

15 20 Cuando se sustituyó el orto-xileno por para-xileno, y se repitió el ejemplo, se obtuvieron resultados equivalentes. En este caso, la ftalida no está presente, desde luego, en el producto.

#### Ejemplo II

25 30 Con objeto de ilustrar la necesidad de mantener el metanol en fase líquida en todo lo posible, se realizó una comparación, respecto a los resultados indicados en el ejemplo I, en la que el metanol convertido en productos secundarios ascendió a unos 2 moles por mol de ácido dicarboxílico producido y los resultados del experimento se descri-

264995



ben a continuación.

La operación de ensayo que se realizó con fines comparativos fué una operación por cargas, respecto al orto-xileno a convertir, en la que todo el xileno se introdujo al comienzo de la operación. Sin embargo, la operación fué semi-continua con respecto al metanol. El material inicial del experimento fué una mezcla de metanol con orto-xileno, en las proporciones convenientes para conseguir unos 4 moles de metanol por mol de orto-xileno.

Además, se añadieron un 2% en peso de acetato de cobalto, un 2% de acetato de manganeso y un 2% en peso de bromuro de hidrógeno. Los porcentajes en peso anteriores se calcularon como porcentajes en peso referidos al peso de la mezcla. La reacción se realizó a una temperatura de unos 193° C y se introdujo aire a la velocidad de unos 10 moles de aire por mol de orto-xileno introducido, por hora. En este caso, sin embargo, la presión de reacción se rebajó a 32 kg/cm<sup>2</sup>, con lo cual, se obtuvo una cantidad relativamente grande de condensado de los gases salientes.

Esto era atribuido al hecho de que la reacción se llevó a cabo, en este caso, en las proximidades del punto de ebullición del metanol y agua. El condensado que contenía agua y metanol no se devolvió al reactor, pero se introdujo continuamente durante el transcurso de la reacción una cantidad equivalente de metanol anhidro. De este modo, la concentración de agua en el reactor se redujo al mínimo. Sin embargo, fué necesaria una gran cantidad de metanol en la fase de vapor con objeto de conseguir este resultado. Al cabo de unas 4 horas de funcionamiento, el condensado se recogió y analizó con objeto de determi-

264995



nar la cantidad de metanol convertida en producto secundario y los productos del reactor se analizaron para determinar la conversión en xileno. Se encontró que se había obtenido un rendimiento de, aproximadamente, el  
5 70% de material dicarboxílico. Sin embargo, se convirtieron en productos secundarios más de unos 9 moles de metanol por mol de producto dicarboxílico.

Así, en condiciones comparables de temperatura, concentración, tiempo de permanencia y rendimiento de  
10 material dicarboxílico, pero con grandes cantidades de metanol en la fase de vapor y una baja concentración de agua en el reactor, se convirtieron en productos secundarios unas 5 veces más de metanol en comparación con el ejemplo I.

15

### Ejemplo III

Se preparó una mezcla de metanol con mesitileno en la proporción de unos 6 moles de metanol por mol de mesitileno. A la mezcla se le añadió un 2% en peso de cada uno de los compuestos  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , más un 2% de bromuro de hidrógeno. La mezcla resultante se hizo reaccionar durante unas 6 horas en condiciones de reacción que comprendían una temperatura de unos  
20 185°C, una presión de unos 35 kg/cm<sup>2</sup> y una velocidad de paso del gas de unos 9 moles de aire por mol de mesitileno introducido por hora.

25

Como no se disponía de ningún procedimiento analítico completo para analizar los productos del ejemplo anterior, se empleó el procedimiento siguiente. Los materiales ligeros, como el metanol y el agua, se evaporaron del producto. Se añadió metanol puro al producto  
30

264995



(6 moles de metanol por mol de alimentación) con objeto de convertir todos los componentes ácidos del producto en esterés. Esto se llevó a cabo con objeto de simplificar el análisis. La reacción de esterificación se realizó a una temperatura de unos 71° C, añadiéndose continuamente cloruro de hidrógeno anhidro como catalizador. Al cabo de unas 4 horas, la mezcla de esterificación se enfrió a temperatura ambiente y precipitó una cantidad considerable de material cristalino. Este material se recogió, se secó y se analizó. Se encontró que estaba formado esencialmente por trimesato de trimetilo puro.

#### Ejemplo IV

A una mezcla de p-dihisopropil-benceno con metanol en la proporción de unos 4 moles de metanol por mol de diisopropil-benceno se le añadió un 2% en peso de cada uno de los productos  $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La mezcla de reacción resultante se hizo reaccionar durante unas 5 horas en condiciones de reacción que comprenden una temperatura de unos 175° C, una presión de unos 35 kg/cm<sup>2</sup> y una velocidad de paso del aire de unos 9 moles de aire por hora, por mol de diisopropil-benceno. Se mantuvo en el reactor un volumen esencialmente constante del líquido, sustituyendo los materiales condensables arrastrados con los gases salientes como vapores por cantidades equivalentes de metanol. Como consecuencia de ello, se inició la oxidación del p-diisopropil-benceno y la esterificación de los grupos carboxilo formados por oxidación. Al cabo de una hora de reacción, se introdujo bromuro de hidrógeno acuoso (solución al 48%) con objeto de provocar las reacciones de oxidación y esterificación.



Como no se disponia de un procedimiento analítico completo para analizar los productos de la reacción anterior, se empleó el procedimiento siguiente. Se separaron metanol y agua de la mezcla de reacción y los sólidos aceitosos restantes que quedan se pusieron en suspensión en metanol hirviente y se filtró en caliente. Por enfriamiento, se recuperaron los cristales que precipitan del filtrado y se disolvieron en metanol caliente. Por enfriamiento, se obtuvo un producto cristalino que se encontró por análisis que estaba formado esencialmente por tereftalato de dimetilo puro.

15

- NOTA -

Los puntos de Invención propia no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción, por DIEZ años, son los siguientes:

1º.- Un método para la preparación de un compuesto aromático conteniendo por lo menos un grupo metil ester a partir de un material de alimentación que es esencialmente de hidrocarburos aromáticos, conteniendo un hidrocarburo aromático polialquílico, que comprende las operaciones de mezclado de dicho material de alimentación con un exceso molar de metanol y haciendo entrar en contacto con dicha mezcla, oxígeno molecular en presencia de

264995



una cantidad eficaz catalíticamente de un metal pesado polivalente, que contiene catalizador de oxidación bajo condiciones de oxidación en fase líquida, mientras se mantiene esencialmente dicho metanol en fase líquida exclusivamente, para convertir de este modo por lo menos una parte de los grupos alquílicos de dicho componente aromático polialquílico de dicho material de alimentación, en grupos metil ester, para de este modo proporcionar por lo menos un compuesto producto, conteniendo por lo menos un grupo metil ester y recuperando dicho compuesto producto, conteniendo dichos grupos alquilo 1 a 4 átomos de carbono.

2ª.- Un método de acuerdo con el punto 1ª, para la preparación de un compuesto aromático, que contiene una pluralidad predeterminada de grupos metil éster, a partir de un hidrocarburo aromático polialquílico, que consiste en llevar a cabo la reacción en presencia de un promotor y una cantidad de metanol suficiente para proporcionar por lo menos 1,5 mol equivalentes de dicho alcohol por mol equivalente de grupos alquilo a convertir en dicho número predeterminado de grupos metil éster, a una temperatura comprendida en el intervalo de 140 a 250° C aproximadamente y una presión suficiente para mantener esencialmente dicho metanol en fase líquida exclusivamente.

3ª.- Un método continuo de acuerdo con los puntos 1ª. a 2ª., que comprende las operaciones de mezclado de material de alimentación nuevo con metanol nuevo, carga continua de dicha mezcla en una zona de conversión, conteniendo una mezcla líquida de reacción con un exceso



de metanol, hidrocarburo aromático como material de alimentación, productos de conversión de éstos, incluida agua y cantidades eficaces catalíticamente de un compuesto catalizador de oxidación de metal pesado polivalente y un promotor ácido, poner en contacto dicha mezcla de reacción en dicha zona de reacción, con oxígeno molecular bajo condiciones de oxidación en fase líquida, que incluyen una temperatura comprendida en el intervalo de 140 a 250° C aproximadamente, y una presión comprendida en el intervalo de 14 a 70 kg/cm<sup>2</sup>, suficiente por lo menos para mantener esencialmente dicho metanol en fase líquida exclusivamente, con lo cual la conversión de dicho metanol en productos secundarios líquidos y no aromáticos se reduce al mínimo, y con lo cual son convertidos en grupos metil ester por lo menos una pluralidad por molécula de dichos grupos alquílicos de dicho aromático polialquílico, retirando continuamente de dicha zona de conversión por lo menos una corriente de producto líquido, separando continuamente de dicha corriente de producto agua, productos secundarios no aromáticos del metanol, metanol y un ester aromático polimetílico, con lo cual el resto de dicha corriente consiste principalmente en componentes aromáticos no convertidos y convertidos parcialmente, recuperando dicho ester polimetílico y reciclando dicho metanol y dicho resto de dicha corriente de producto a dicha zona de conversión, siendo cargado continuamente dicho material de alimentación nuevo en cantidad equivalente a la cantidad de ester polimetílico recuperado, siendo cargado dicho metanol nuevo en una cantidad esencialmente equivalente a la cantidad

264995



de metanol convertido en productos secundarios líquidos y no aromáticos y en grupos metoxi.

5 4<sup>a</sup>.- Un método como en el punto 2<sup>a</sup>, en el cual la zona de conversión comprende una pluralidad de escalones, en el que en el primero de dichos escalones es cargado el material de alimentación nuevo, en el que de cada uno de dichos escalones es retirada continuamente una corriente de producto líquido, en el que de cada una de dichas corrientes de producto retiradas son separados  
10 agua y productos secundarios no aromáticos del metanol, en el que dicho producto ester polimetílico es adicionalmente recuperado de la corriente de producto del último escalón, en el que la corriente de producto así tratada, procedente del último escalón, es reciclada al primer es  
15 calón, en el que cada resto de dichas corrientes de producto así tratadas es cargado en el escalón inmediato que le sucede y en el que es cargado metanol nuevo en cada uno de los escalones en cantidad equivalente a la cantidad consumida.

20 5<sup>a</sup>.- Un método continuo de acuerdo con el punto 1<sup>a</sup>., que comprende la entrada en contacto continua de xilol con oxígeno molecular y unos 3 a 6 moles de metanol por mol de xilol, en una pluralidad de escalones en presencia de cantidades eficaces catalíticamente de un  
25 compuesto catalizador de oxidación consistente en un metal pesado polivalente, y ácido bromhídrico bajo condiciones de oxidación en fase líquida, en cada uno de dichos escalones, incluyendo una temperatura comprendida en el intervalo de unos 140 a 250° C aproximadamente  
30 y una presión suficiente para mantener esencialmente dicho metanol en fase líquida exclusivamente, comprendien-

264995



do dicho xilol el material de alimentación para el primero de dicha pluralidad de escalones, comprendiendo el material de alimentación para los restantes escalones el producto procedente del escalón precedente libertado por lo menos de agua y productos secundarios no aromáticos del metanol, siendo recuperado un producto consistente en dimetilftalato, a partir de los productos del último escalón, operando en cada uno de dichos escalones bajo una presión suficiente para mantener esencialmente el metanol en fase líquida exclusivamente.

6º.- Un método como en el punto 5º, donde son empleados aproximadamente de 0,05 a 0,8% en peso de dicho catalizador consistente en un metal pesado polivalente y de 0,5 a 2,0% en peso aproximadamente de dicho ácido bromhídrico.

7º.- Un método como en el punto 6º, donde el catalizador consistente en un metal pesado polivalente, es una sal de cobalto.

8º.- Un método de acuerdo con el punto 1º, que comprende las operaciones de hacer pasar continuamente aire a través de la zona de reacción, que contiene una mezcla líquida de reacción agitada continuamente, la cual comprende un benceno polialquílico en exceso de un mol de metanol por mol de benceno polialquílico, productos de conversión de dicho benceno polialquílico y dicho metanol incluida agua, productos secundarios no aromáticos del metanol y un ester aromático polimetílico, cantidades eficaces catalíticamente de un compuesto catalizador de oxidación consistente en un metal pesado polivalente, y ácido bromhídrico, siendo dicho aire pasado



264995

a través de dicha zona de reacción bajo condiciones de oxidación en fase líquida, incluyendo una temperatura comprendida en el intervalo de unos 140 a 250° C aproximadamente y una presión comprendida en el intervalo de 14 a 70 kg/cm<sup>2</sup> suficiente para mantener esencialmente dicho metanol en fase líquida exclusivamente y a una velocidad de flujo suficiente para consumir por lo menos un 50% aproximadamente del oxígeno molecular en el aire, retirando continuamente de dicha zona de reacción un gas residual que contiene nitrógeno y que normalmente arrastra componentes líquidos de dicha mezcla de reacción, liquidando y recuperando dichos componentes normalmente líquidos de dicho gas residual, separando agua y productos secundarios no aromáticos del metanol procedentes de dicho líquido recuperado, y reciclando el residuo de dicho líquido recuperado, a dicha zona de reacción, separando continuamente una porción de dicha mezcla líquida de reacción, separando continuamente agua, productos secundarios no aromáticos del metanol y dicho ester polimetílico de dicha porción de líquido retirada, devolver al ciclo continuamente el resto de dicha parte líquida retirada, y recuperando continuamente dicho ester polimetílico.

9º.- Un método como en el punto 8º., en el que dicha mezcla líquida de reacción contiene de 0,05 a 0,8% en peso aproximadamente de compuesto catalizador, consistente en metal pesado, soluble y catalíticamente eficaz, 0,5 a 2% en volumen aproximadamente de ácido bromhídrico, de 2 a 4 moles, aproximadamente, de agua por mol de componentes aromáticos de dicha mezcla de reacción y 20 a 50% en peso aproximadamente de metanol, y en el que la veloci-

264995



dad de flujo del aire es tal que el gas residual no contiene más de 15% en volúmen de oxígeno.

10<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 9<sup>a</sup>, en el que el benceno polialquílico es un benceno poliisopropílico.

5            11<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 10<sup>a</sup>, en el cual el benceno poliisopropílico es un benceno diisopropílico y el producto ester es un dimetilftalato correspondiente a dicho benceno diisopropílico.

10           12<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 9<sup>a</sup>, en el cual el benceno polialquílico es un benceno polimetílico.

13<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 12<sup>a</sup>, en el que el benceno polimetílico es un benceno trimetílico.

15           14<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 13<sup>a</sup>, en el que el benceno trimetílico es mesitileno y el producto ester es trimetil trimesato.

15<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 12<sup>a</sup>, donde el benceno polimetílico es un xileno.

20           16<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 15<sup>a</sup>, en el que el xileno es ortoxileno y el producto ester es dimetilftalato.

17<sup>a</sup>.— Un método como en el punto 15<sup>a</sup>, en el que el xileno es paraxileno y el producto ester es tereftalato de dimetilo.

25           18<sup>a</sup>.— Un método para la preparación de un compuesto aromático.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con



264 995

los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

15 JUN 1937  
P. A.

*Orta*

MB/No

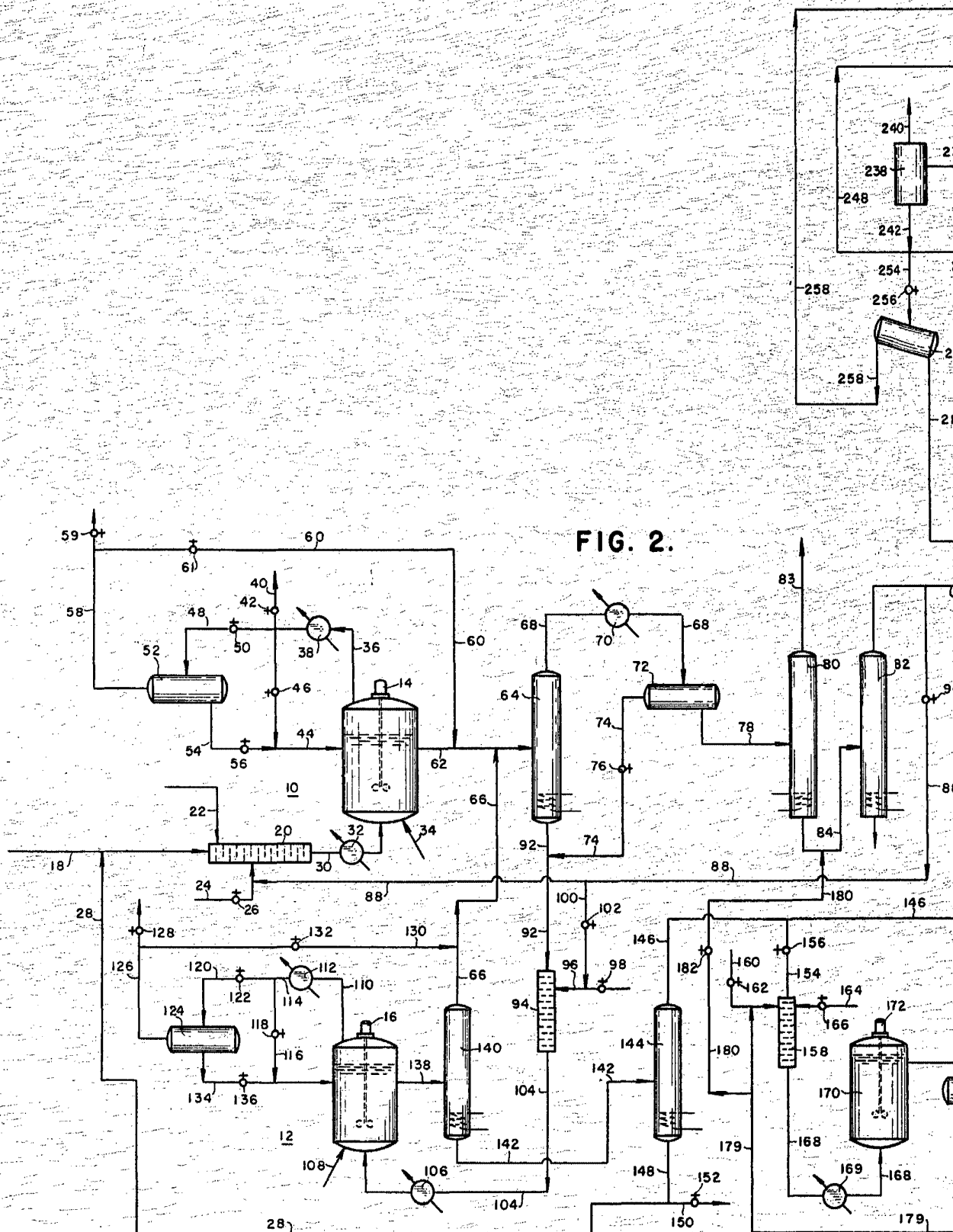
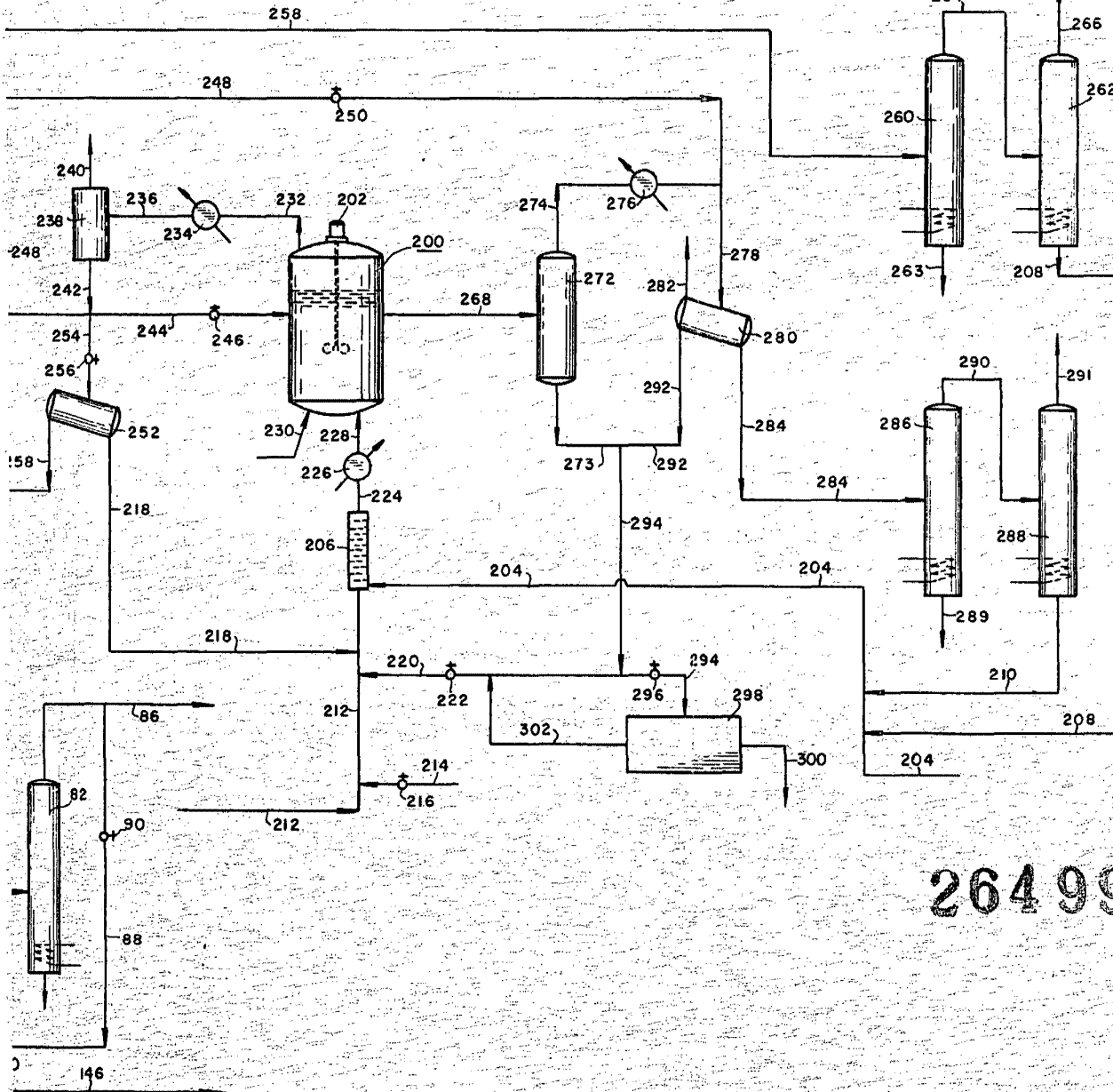


FIG. 2.



FIG. 1.



264995

*Carls*

