

280114

PATENTE DE INVENCION

O.Z. 21.373.



Memoria Descriptiva 1846

sobre:

"Procedimiento para la separación de ácidos dicarboxílicos cíclicos"

==.==.==.==.==.==.==.==.==

Solicitante: BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana residente en Ludwingshafen/Rhein, Alemania.

==.==.==.==.==.==.==.==.==

La invención se refiere a un procedimiento para la separación de ácidos dicarboxílicos cíclicos, más precisamente dicho a un procedimiento para la separación de ácidos dicarboxílicos cíclicos que, mediante tratamiento térmico, se han obtenido de sales

5.

280114

- 2 -



alcalinas de otros ácidos carboxílicos cíclicos.

La separación de ácidos carboxílicos cíclicos de mezclas de reacción tales como se obtienen por ejemplo mediante oxidación de xilenos o mediante transfor-

5. mación térmica de sales de otros ácidos carboxílicos cíclicos, presenta grandes dificultades. La purificación se efectúa frecuentemente por el rodeo de los ésteres correspondientes.

10. Además es sabido que en la isomerización de sales potásicas de ácidos bencencarboxílicos, a temperaturas elevadas y bajo presión de anhídrido carbónico, se obtiene un ácido tereftálico de buena pureza. Pero también en este procedimiento, al trabajar con las temperaturas elevadas de isomerización, se presentan nuevas impurezas debido a procesos del cracking, que, a consecuencia de los grupos formadores de sales contenidos en ellas, en la elaboración de la mezcla de reacción se comportan como el ácido tereftálico y son precipitadas con éste y, debido a su poca solubilidad, son incluidas en la pasta cristalina, de manera que un tratamiento posterior con agua o con disolventes orgánicos no conduce a la pureza deseada.
15. Igualmente se manifiestan de una manera muy perturbadora las pequeñas cantidades de ácido benzoico, así como trimésico, que en este procedimiento se originan contemporáneamente como productos de descomposición, ya que éstas, debido a su poca solubilidad, igualmente son precipitadas con el ácido tereftálico y no pueden separarse completamente de éste con los métodos corrientes.
20. Ya se han descrito procedimientos, en los cuales
25. les el ácido tereftálico se precipita de una mezcla de -

30. les el ácido tereftálico se precipita de una mezcla de -

280114

- 3 -



- reacción, que se ha obtenido mediante tratamiento térmico de sales potásicas de otros ácidos carboxílicos cíclicos, en atención a la obtención de una mayor pureza y a la posibilidad de la devolución para el potasio
5. con anhídrido carbónico o con el mismo ácido bencencarboxílico empleado para la transformación térmica en lugar de un ácido mineral. El ácido tereftálico preparado según estos procedimientos, sin embargo, todavía no presenta la pureza requerida.
10. Por eso, para purificar tereftalatos alcalinos brutos obtenidos mediante transposición térmica, - ya se han disuelto éstos en agua, en disolventes orgánicos solubles en agua, o en mezclas de los mismos, se han separado en forma sólida los tereftalatos dipotásicos contenidos en la solución y transformados en ácido tereftálico. Este procedimiento, sin embargo, debido a su elevado consumo de energía, se ha demostrado ser muy antieconómico y, además, tampoco dió el grado deseado de pureza.
15. En otro procedimiento, el ácido tereftálico se pone en libertad en dos etapas, con lo cual primeramente se separa el tereftalato monobásico de potasio prácticamente insoluble en agua con ayuda de las sales ácidas de los ácidos carboxílicos orgánicos de partida o con ácido carbónico. Este procedimiento, en atención a una devolución cuantitativa de potasio, dió certamente el resultado deseado, pero la realización técnica, a consecuencia de la necesidad de establecer relaciones molares cada vez equivalentes al ajuste del equilibrio de precipitación, a la pesada y al análisis continuos
- 20.
- 25.
- 30.

280114

- 4 -



1962

- unidos a ello de los productos intermedios resultó bastante difícil a manejar en el servicio. Además, la porción continuamente variada de ftalato y benzoato no transformada hizo necesario adaptarse continuamente al equilibrio de precipitación variando cada vez la cantidad a aplicar de los componentes precipitantes. Mientras que este procedimiento para la precipitación del ácido tereftálico, que se obtuvo mediante una transposición térmica, frente a los procedimientos dados a conocer hasta
5. allí, también respecto a la calidad alcanzada, dió los mejores resultados, el grado de pureza obtenido al emplear normalmente este método de precipitación todavía no fué satisfactorio en cuanto a los requisitos a cumplir por el ácido ftálico que ha de elaborarse a po -
10. liéster, a menos que, después de separar el ácido, se haya aún efectuado una purificación posterior o reprecipitación costosa y engorrosa que exige mucho tiempo.
- Esto es, cuando se trabaja según el modo de operar conocido hasta ahora, en el cual se emplea para
15. la precipitación una cantidad anteriormente pesada de anhídrido ftálico y se prescinde de la cristalización contemporánea y clasificación al precipitar el ácido tereftálico y el tereftalato monobásico de potasio, se obtiene ciertamente el número de acidez teórico del pro
20. ducto aislado, pero el ácido tereftálico precipitado de esta manera no adquiere las propiedades de pureza extremadamente elevadas necesarias para una esterificación directa con glicoles a fin de formar un poliéster altamente valioso, ya que debido a hiperacidificación y a
25. una formación rápida y no uniforme del precipitado se
- 30.

280114

- 5 -



van incluyendo en el cristal todavía pequeñas cantidades de sustancias extrañas perturbadoras tales como ácido ftálico, ácido benzoico (como producto de desintegración térmica), álcali y hierro.

5. Se ha encontrado ahora que ácidos carboxílicos cíclicos, que llevan dos grupos ácidos formadores de sales, se separan de una manera particularmente ventajosa de mezclas, tales como se originan particularmente en la transposición térmica de sales alcalinas
10. de otros ácidos carboxílicos efectuada ventajosamente en presencia de catalizadores a 250 hasta 450° C. y a presiones comprendidas entre 1 y 30 atms., mediante acidificación de las mezclas de sales diluídas, eventualmente después de filtrar la solución obtenida para aislar el catalizador, cuando a la solución se añade tal
15. cantidad de ácidos monocarboxílicos cíclicos o de sales alcalinas ácidas de ácidos carboxílicos cíclicos, que a continuación deben transponerse térmicamente, a temperaturas comprendidas entre 80 y 250° C., preferentemente
20. entre 100 y 180° C., que el pH de la mezcla se encuentre entre 4,1 y 6,5, se separa el precipitado completamente cristalizado a 20 hasta 30° C., le suspende en agua, se calienta a temperaturas de por lo menos 115° C. por debajo de la presión que cada vez se forma, se añade a esta suspensión tanto anhídrido o ácido libre del
25. ácido carboxílico cíclico que sirve para la transposición térmica, que el pH de la mezcla se encuentre entre 2,1 y 4,5, se enfría la mezcla de reacción a 100 hasta 115° C. y se separa el ácido carboxílico cíclico
30. completamente cristalizado.

280114

- 6 -

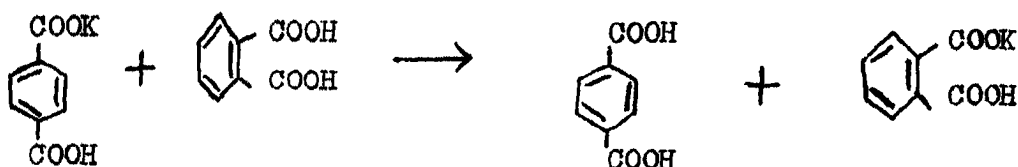
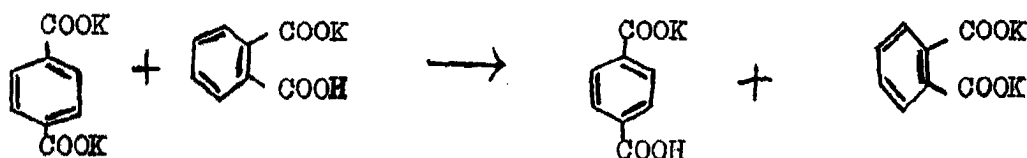


- Como sustancias de partida entran en consideración las mezclas de las sales alcalinas de ácidos carboxílicos cíclicos, por ejemplo aromáticos, cicloalifáticos y heterocíclicos con dos grupos formadores
5. de sales tales como se obtienen en la transposición térmica efectuada de la manera habitual de sales del potasio o del talio, de mezclas de sales sódicas o potásicas con un contenido en sodio de 0,5 hasta 70 % , calculado sobre el contenido en álcali de la mezcla de
 10. ácidos carboxílicos cíclicos mono- o polivalentes, que también pueden contener sustituyentes en el núcleo, por ejemplo átomos de halógenos o grupos alquilo. Las mezclas de sales tales como se obtienen de manera habitual mediante calefacción, por ejemplo a 250 hasta 400^o
 15. C. aproximadamente, a presión ordinaria o elevada, de sales tales como de potasio o de talio, de ácidos carboxílicos mono- o polivalentes, por ejemplo de los ácidos benzoico, ftálico, isoftálico, hemimelítico, trimelítico, trimésico, melofánico, prehnítico, piromelítico o melítico o de ácido naftálico, ácido 2-oxinaftalencarbocílico, ácido salicílico, ácidos piridincarbocílicos, ácidos ciclohexánicos o ciclopentancarbocílicos o ácido difénico, mediante tratamiento con aire o con ácido nítrico de grafito, hulla, lignito, turba,
 25. madera, lignina, extractos del carbón, alquitranes, peces, cok o asfaltos, contienen, además de las sales formadas por transposición térmica o isomerización de ácidos cíclicos, todavía pequeñas cantidades de ácidos no transformados, además una serie de subproductos de color oscuro por la mayor parte de naturaleza ácida y de
 - 30.



- constitución en parte aun desconocida, así como porciones carbonizadas y los catalizadores empleados contemporáneamente en el tratamiento térmico. De los catalizadores mencionaremos por ejemplo óxidos, carbonatos o halogenuros del cinc, cadmio o del hierro bivalente, así como en particular también sales orgánicas de estos metales. Además, las mezclas de sales obtenibles mediante calefacción pueden también contener aun pequeñas cantidades de hidruros o carburos, en particular de potasio o sodio. De la mezcla de reacción, los ácidos carboxílicos, que contienen dos grupos ácidos formadores de sales, se separan, transmitiendo el ion alcalino enlazado a ellos, a nuevo ácido de partida de manera tal que se ponen en libertad gradualmente los dos grupos formadores de sales del ácido carboxílico.

En el caso de la obtención de ácido tereftálico, el procedimiento puede representarse mediante la siguiente ecuación de reacción:



- En este caso se procede en forma tal que se disuelve la mezcla de reacción en agua o en disolventes solubles en



- agua tales como metanol, etanol, dioxano, tetrahidrofurano y se calienta la solución a 80 hasta 250° C., preferentemente a 100 hasta 180° C., eventualmente después de eliminar por filtración las impurezas que hayan quedado sin disolver, por ejemplo productos de carbonización y eventualmente catalizadores, se añade a esta solución caliente una solución tal de una sal alcalina ácida de un ácido carboxílico cíclico hasta que la sal alcalina neutra del ácido carboxílico cíclico a obtener se haya transformado en la sal monoalcalina.
- 5.
- 10.
- Esto se puede reconocer en el hecho de que en una prueba, mediante otra adición de la sal ácida, ya no se produzca precipitado alguno. Como el pH en el punto de equivalencia se regula a un determinado intervalo, por ejemplo en la obtención de tereftalato monobásico de potasio a un valor comprendido entre 5,4 y 6,1, conviene efectuar la adición de la sal ácida del ácido carboxílico cíclico, que sirve de agente precipitante, dosificándola a través de un regulador del pH de función automática. Se mantiene la mezcla de reacción todavía a la temperatura de precipitación por 2 hasta 3 horas, se enfría luego a unos 20 hasta 30° C. y se separa el precipitado, por ejemplo mediante centrifugación. El filtrado se concentra por evaporación, eventualmente después de añadirle catalizador, y se lleva a la reacción térmica de la isomerización. El residuo precipitado se suspende con agua y se calienta bajo presión a unos 140 hasta 180° C. A éste se añade el ácido carboxílico cíclico a isomerizarse o su anhídrido, preferentemente en estado fundido. También en este caso, la can-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

280114

- 9 -



- tidad necesaria de anhídrido se deja dosificar a través de un regulador automático del pH, ya que el pH en el punto de equivalencia se ajusta a un determinado intervalo, por ejemplo en la obtención de ácido tereftálico
5. a un valor comprendido entre 3,9 y 4,1. Se deja enfriar la mezcla de reacción, mediante enfriamiento de expansión, a aproximadamente 110° C., se mantiene la temperatura todavía por unas 2 horas y se separa el ácido carboxílico cíclico separado, por ejemplo mediante centrifugación, a esta temperatura. Cuando se acidifica, sin embargo, la mezcla de reacción más de lo que corresponde a los valores pH de los puntos de neutralización de la sal ácida o del ácido carboxílico libre a obtener, es decir operando de acuerdo con el modo operatorio anterior, también se precipitan subproductos, como por ejemplo en la obtención del ácido tereftálico, a saber ácidos benzoico, isoftálico o trimésico y se van incluyendo en el precipitado respectivo. Además se disminuye notablemente el efecto de purificación obtenido por la
 10. cristalización a consecuencia del precipitado mucilaginoso, amorfo, que se forma por el rápido exceso del producto de solubilidad, así como de la inclusión del agua madre. Mediante el modo de operar reivindicado se obtiene, en cambio, enfriando gradualmente, un efecto de cristalización particularmente bueno, con lo cual los menores cristales se disuelven y se fijan creciendo sobre los mayores. Los cristales así obtenidos se dejan separar mediante centrifugación. Esto no era posible hasta
 15. ahora, por ejemplo en el ácido tereftálico obtenido mediante transposición térmica. En ambos peldaños conviene
 - 20.
 - 25.
 - 30.

280114

- 10 -



- agitar intensamente procurándose así que los componentes se mezclen rápidamente. Los ácidos carboxílicos cíclicos así obtenidos se distinguen por su pureza especial. El agua madre puede emplearse como componente de precipitación para el primer peldaño de precipitación.
- 5.

El ácido dicarboxílico cíclico así obtenido puede transformarse, sin purificación ulterior, con alcoholes bivalentes, tales como etilenglicol o hexahidroxililenglicol, a poliésteres de alto valor

10. Las partes mencionadas en los Ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1

- 222 partes de tereftalato dipotásico que se han obtenido en manera conocida mediante tratamiento térmico
15. de ftalato dipotásico en presencia de 1 % de catalizador de cadmio a 10 atms. de presión de anhídrido carbónico y 435° C. y que contienen aun aproximadamente 10,8 partes de carbonato potásico y 7 partes de benzoato potásico, se disuelven por hora en 1224 partes de agua y se separan, mediante un separador de platos, del catalizador no disuelto y del residuo carbonoso. Con ayuda de una bomba dosificadora a pistón se pulveriza continuamente, mediante una tobera, una cantidad variable de tereftalato dipotásico en una caldera provista de agitador, que al
20. mismo tiempo sirve de caldera de precipitación y cristalizador, mientras que con otra bomba dosificadora, desde un recipiente depósito, se introducen por hora 227 partes de ftalato monobásico de potasio, que se han disuelto en 555 partes de agua de 95 hasta 100° C. y que proceden del segundo peldaño de precipitación. En la calde
- 30.

280114

- 11 -



- ra de precipitación existe un débil vacío (10 mm de columna de agua) y se mantiene a una temperatura de precipitación de 95 hasta 100° C. La hiperacidez obtenida en la caldera de precipitación por la introducción del
5. ftalato monobásico de potasio efectúa una reacción inmediata del carbonato en exceso. El anhídrido carbónico puesto en libertad se va separando por aspiración mediante el vacío. Sin esta medida, el anhídrido carbónico, a esta temperatura de precipitación, quedaría
10. incluido en el precipitado del tereftalato monobásico de potasio, que así entonces sería sólo muy difícil - mente filtrable y del todo no centrifugable. La adición de la cantidad correcta de tereftalato dipotásico se va regulando mediante un regulador del pH ajustado a un intervalo de pH de 5,5 hasta 5,8 variando la
15. carrera del émbolo de la bomba dosificadora, mientras que la altura de nivel de la caldera de precipitación y con ello el tiempo de permanencia se mantiene constante con ayuda de un regulador-flotador. Mediante una
20. bomba centrífuga de circulación se va extrayendo "malta mojada" desde la salida del fondo de la caldera, y ésta se va aportando, desde arriba, a la caldera de precipitación, haciendo pasar al mismo tiempo un electrodo de antimonio a través de una célula medidora del pH,
25. para el gobierno del pH, con lo cual se favorece el efecto de agitación en la caldera de precipitación provista de agitador y se favorece la sedimentación de los cristales pesados y con ello más grandes y más fácilmente filtrables. En este caso, los cristales menores
- 3 o. y específicamente más ligeros del tereftalato monobási

280114 18A



- 12 -

co de potasio con un diámetro de $\leq 2 \mu$ se disuelven y se fijan creciendo sobre los cristales mayores en la región superior del líquido de la caldera con agitador.

- Desde la tubería de derivación de la caldera
5. de precipitación se extraen mediante la bomba, después de establecer las condiciones de reacción, por hora 2045 partes de la mezcla de reacción enfriando al mismo tiempo a 20 hasta 30° C., y se introducen en otro recipiente provisto de agitador, que, a su vez, igualmente está
 10. equipado de una bomba de circulación y de un dispositivo regulador de nivel de la carga, y en el cual la mezcla ácida de tereftalato se hace circular mediante la bomba para completar la cristalización, con otro tiempo de permanencia de 110 minutos. Mientras que el verdadero tiempo de permanencia para la precipitación del tereftalato ácido de potasio se halla por debajo de un minuto, se obtienen, al emplear un tiempo de permanencia total de 150 minutos, en estas condiciones especiales de
 15. la precipitación, cristales muy uniformes, bien definidos de un tamaño de grano medio comprendido entre 5 y
 20. 92 μ , hallándose la mayor parte de la granulación cerca de $\leq 30 \mu$. Después de enfriar a 20 hasta 30° C., la mezcla de reacción así obtenida se deja de una manera sorprendentemente buena separar en una centrífuga (decantadora) de marcha totalmente continua, dentro de la cual
 25. viene ramificada continuamente una correspondiente corriente parcial a partir de la tubería de derivación.-- El residuo se elimina continuamente por el lavado con
 30. 94 partes de agua fría por hora y se separa en forma de pasta que, además de 182,5 partes de tereftalato monobá

280114

- 13 -



sico de potasio, contiene todavía 25 partes de ftalato dipotásico. En el filtrado de la centrífuga, que sale claro, está contenida la totalidad de la porción de ftalato dipotásico, además de 7 partes de benzoato potásico y 2 partes de tereftalato monobásico de potasio.

5. El filtrado, después de añadirle la cantidad correspondiente de catalizador, después de neutralizar y evaporar hasta sequedad, se lleva a la transformación térmica a tereftalato. La proporción en materia sólida que, además de agua, contiene una porción de 182,5 partes de tereftalato monobásico de potasio y 25 partes de ftalato dipotásico, se va diluyendo por hora con 337 partes de agua en un recipiente cónico provisto de agitador y se lleva continuamente, con una bomba dosificadora helicoidal, a la caldera de precipitación que se halla bajo 3,5 atms. de presión de vapor, estando provista la caldera de precipitación, a su vez, igualmente de un agitador. Mediante una bomba dosificadora a pistón calentada se lleva anhídrido ftálico líquido en una tubería aparte, a la caldera de precipitación, a partir de una caldera depósito, donde se mantiene anhídrido ftálico en estado fundido, a una temperatura de 140 hasta 150° C. La temperatura de precipitación se mantiene constante, mediante calefacción con vapor, a 140 hasta 145° C., y el pH, cuyo ajuste exacto se efectúa mediante un electrodo de antimonio con regulador del pH gobernando la bomba dosificadora del anhídrido ftálico, se mantiene constante entre 3,9 y 4,1. Haciendo circular mediante una bomba la mezcla de reacción, en la cual el ácido tereftálico precipi-

280114

- 14 -



1940

- tado se presenta como componente de materia sólida en forma de una malta mojada, además de una solución al 27 % de ftalato monobásico de potasio, se ajusta un tiempo de permanencia de 240 minutos mediante una bomba centrífuga de circulación y manteniendo constante el nivel del producto de carga en la caldera de precipitación. El tiempo necesario para la precipitación, para una precipitación cuantitativa del ácido tereftálico, se halla por debajo de un minuto.
- 5.
10. A partir de la tubería de derivación de la caldera de precipitación se dejan expansionar por hora 853 partes de la mezcla de reacción en forma tal que, con una evaporación simultánea de agua en un recipiente con agitador colocado a continuación, a la mezcla de reacción a expansionar se le añade contemporáneamente "malta mojada" ya expansionada del producto a través de una válvula de tres vías. Esta "malta mojada" se hace circular, mediante una bomba, en el recipiente con agitador, a una temperatura de 109° C., con un tiempo de permanencia de 120 minutos, a fin de completar la cristalización. Ya que la solubilidad del ácido tereftálico, a esta temperatura, es de sólo aproximadamente 0,05 partes por litro de agua, era sorprendente el hecho de que, por este corto tratamiento posterior, cristalitas menores todavía se fijan creciendo sobre cristales mayores.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Debido al efecto de cristalización y de clasificación así obtenido, se consigue la formación de un ácido tereftálico particularmente puro con una distribución uniforme de la granulación, con lo cual el 88 % de todos los cristales presentan un tamaño de grano comprendido



entre 5 y 40 μ .

La separación del ácido tereftálico precipitado de la solución salina se efectúa a una temperatura de 105 hasta 108^o C. con ayuda de una centrifuga

5. con tubo de vaciado, con lo cual se separan por hora 150 partes de ácido tereftálico que se lavan con 550 partes de agua y vapor. El ácido tereftálico así obtenido se distingue por su grado de pureza particularmente alto, tiene una riqueza en ácido de más de 99,9 % y
10. puede, gracias a su buena calidad cromática y pureza, emplearse sin purificación intermedia, por ejemplo para la esterificación directa con glicol a poliéster.

- El agua madre, que consta de una solución concentrada de ftalato monobásico de potasio, se emplea como componente de precipitación en el peldaño de precipitación I.
- 15.

- Cuando, en cambio, para la precipitación se procede según métodos de operar conocidos hasta ahora, por ejemplo según el de la Patente Alemana N^o 1.063.593,
20. Ejemplo 1, se obtienen, a título de comparación, los resultados siguientes del análisis:

280114



- 17 -

ratura de reacción de 450° C. y una presión de anhídri-
do carbónico de 21 atms., se hacen reaccionar lentamen-
te con ácido benzoico a una temperatura de 95° C. en un
recipiente a presión provisto de agitador hasta que el
5. pH de la mezcla de reacción se haya ajustado, constan-
temente a 5,75 (medio a 82° C.).

Para ello se consumen 24,4 partes de ácido
benzoico. La cristalización del tereftalato monobásico
de potasio precipitado, en atención a la obtención de
10. la gran pureza del producto separado y a un tamaño de
grano uniforme, así como a una buena filtrabilidad, se
efectúa de la misma manera como se ha descrito en el
Ejemplo 1 para la precipitación con ftalato monobásico
de potasio. Después de un tiempo de permanencia de aprox.
15. 90 minutos y enfriamiento a 25 hasta 30° C. se efectúa
la separación del tereftalato monobásico de potasio (40,8
% del teórico) del benzoato potásico disuelto mediante
centrifugación y lavado con 20 partes de agua de 40° C.
En el filtrado separado ya no puede identificarse com-
20. puesto alguno de ácido tereftálico, lo que se comprue-
ba mediante acidulación ulterior de una prueba con áci-
do mineral a un valor pH de unos 2.

A continuación, las 40,8 partes de tereftala-
to monobásico de potasio obtenidas a partir del primer
25. peldaño de precipitación se preparan en forma análoga
a la de la malta mojada con 500 partes de agua, y en
un recipiente a presión provisto de agitador, que está
calentado a 150° C. y que presenta una presión de va -
por de 3,6 atms., se añade por dosificación tanto ácido
30. benzoico dentro de una hora hasta que se haya estable-

280114

- 18 -



- cido un valor pH constante de 4,0. La cantidad consumida de ácido benzoico, en este caso, es de 24,5 partes. La cristalización y separación del ácido tereftálico precipitado se efectúa de la misma manera como
5. la descrita en el Ejemplo 1. Después de secar se obtienen 33,2 partes de ácido tereftálico con un número de acidez de 675 y un excelente valor colorimétrico. Acido benzoico no es identificable en él.
10. El filtrado, que consta de benzoato potásico, se une con la solución de filtrado de benzoato potásico resultante del primer peldaño de precipitación, después de añadir la cantidad correspondiente de catalizador de cinc se hace evaporar hasta sequedad, y se emplea como producto de partida para la disproporción
15. térmica conocida en tereftalato dipotásico y benceno. Cuando, por el contrario, se lleva a cabo la precipitación de la misma cantidad de tereftalato dipotásico (48,5 partes) mediante adición de 48,9 partes de ácido benzoico a la misma temperatura, pero en un proceso
20. de precipitación a un solo peldaño y sin observar las descritas condiciones del pH y de la cristalización, la solución de reacción, después de su precipitación, presenta un valor pH de únicamente 4,45, y en la mezcla de reacción se encuentra entonces siempre
25. una mezcla de ácido tereftálico, tereftalato ácido, ácido benzoico y benzoato potásico. Después de separar de la solución de filtrado se obtienen, como materia sólida, sólo 10 partes de un ácido tereftálico de color amarillento con un número de acidez de 660 (=60,3%
30. del teórico). Acidificando ulteriormente la solución

280114

- 19 -



- de filtrado con adicionalmente 20,5 partes de ácido benzoico o con la cantidad correspondiente de un ácido mineral, se puede aún precipitar el residuo de la porción empleada de tereftalato. El ácido tereftálico resulta,
5. sin embargo, en este caso siempre en forma impura y mucilaginosa, y no puede, por lo tanto, emplearse directamente para la obtención de poliésteres lineales.

Ejemplo 3

- 165 partes de una mezcla de reacción, que contiene catalizador, de la sal dipotásica de una mezcla de isómeros del ácido cis-trans-ciclohexandicarboxílico-(1,4), que se ha obtenido mediante reacción térmica de ftalato dipotásico a tereftalato dipotásico y la hidrogenación subsiguiente del mismo, se disuelven en 700
10. partes de agua y 375 partes de alcohol, y se separa la solución por filtración del residuo carbonoso que también contiene el catalizador. A continuación se introduce tanto ftalato monopotásico en la solución neutra de la sal dipotásica calentando la mezcla en un autoclave provisto de agitador a 115° C., hasta obtener un pH
15. de 5,4, para lo cual son necesarias 135 partes de ftalato monopotásico. Después de enfriar a 30 hasta 35° C. se separa por filtración el precipitado del ftalato dipotásico disuelto que consta de la sal monopotásica difícilmente soluble del ácido ciclohexandicarboxílico,
20. que, después de evaporado hasta sequedad y después de añadir la cantidad necesaria de catalizador, se lleva a la reacción térmica a tereftalato dipotásico, y se elimina por lavado con 75 partes de una mezcla fría de agua-alcohol. La torta de filtración húmeda se suspende
25. 30.

280114

- 20 - 18



- entonces con 225 partes de agua en un autoclave provisto de agitador, en el cual se introduce a presión, además, tanto anhídrido ftálico fundido hasta que se haya establecido un pH de 4,1. Después de continuar la agitación por 1 hora a 135° C., se deja enfriar a unos 50° C. y se separa filtrando el ácido ciclohexan-(1,4)-dicarboxílico prácticamente precipitado del ftalato monobásico de potasio disuelto, que se empleará para la precipitación en el primer peldaño de precipitación, se
5. lava bien con 75 partes de agua fría, y se obtienen, después de secar, 109 partes de ácido ciclohexandicarboxílico prácticamente incoloro de alta pureza y con un número de acidez de 651. Cuando se lleva a cabo la precipitación sin observar un control del pH mediante fuerte acidificación con ácido ftálico o anhídrido ftálico,
10. y sin cristalización simultánea, se obtendrá un producto de coloración amarillenta e impurificado con ácido ftálico, que no puede emplearse sin más ni más para reacciones con altas exigencias respecto a pureza.

20.

Ejemplo 4

- 198 partes de la sal dipotásica del ácido piridindicarboxílico-(2,5), que se ha obtenido en la forma ya conocida mediante tratamiento térmico de la sal dipotásica del ácido piridindicarboxílico-(2,3) en presencia de una sal de cadmio como catalizador, se disuelven a 60° C. en 630 partes de agua. La solución de reacción alcalina y de coloración pardorrojiza, que, además del catalizador, contiene aún un residuo carbonoso, se trata agitando con anhídrido carbónico hasta que se haya establecido en la solución un pH de 8,5. Después de
- 25.
- 30.

280114

- 21 -



- añadir 2 partes de carbón activo se enfría, continuando la agitación, a temperatura ambiente y se filtra la solución salina del residuo insoluble. A continuación se añade, por pequeñas porciones, en el primer peldaño
5. de precipitación a la solución clara del filtrado, en un recipiente a presión provisto de agitador, tanta sal monopotásica del ácido piridincarboxílico-(2,3) (= ácido quinoleico), que sirve de producto de partida, y se calienta a 105° C. hasta que se haya alcanzado un valor
10. pH constante de 4,3. La cantidad de sal ácida del ácido quinoleico consumida para este fin es de 171 partes. Se enfría luego la mezcla de reacción a 5 hasta 10° C., se añaden 180 partes de metanol y se separa mediante filtración la sal monopotásica precipitada del ácido
15. isocincomérónico de la sal dipotásica hallándose en disolución del ácido quinoleico. Después de evaporar la solución de filtrado a 1/3 de su volumen y de añadir 120 partes de metanol, precipita el residuo del isocincomerato ácido del agua madre, que, después de su separa -
20. ción, juntamente con la cantidad principal en el segundo peldaño de precipitación, en una caldera a presión con agitador, se hace reaccionar a 130°C. con una cantidad tal de una solución acuosa de ácido quinoleico al 20 % hasta que se haya alcanzado un pH de 2,3. Se enfría la
25. mezcla de reacción en el transcurso de 1 hora a 30° C., y a continuación se separa por filtración el precipitado, que consta de ácido isocincomerónico del filtrado-ma
30. dre, que contiene la porción total de ácido piridindicarboxílico-2,3 empleada para la precipitación en forma de la sal monopotásica fácilmente soluble, y que se emplea

280114

- 22 -



62

- en la próxima precipitación como agente precipitante para el primer peldaño de precipitación. Después de secar se obtienen 127 partes de un ácido isocincomerónico particularmente puro, que presenta un índice colorimétrico con ácido sulfúrico de 5, mientras que una prueba precipitada con un ácido en exceso, sin observar las condiciones de cristalización arriba mencionadas, da un índice colorimétrico de 300 hasta 400.

N O T A

10. 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 de - talle en cuanto no alteren su principio fundamental;
15. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ACI DOS DICARBOXILICOS CICLICOS"; caracterizándose por lo si guiente:
20. 1ª.- "Procedimiento para la separación de áci dos dicarboxílicos cíclicos", que llevan dos grupos áci dos formadores de sales, a partir de mezclas tales como especialmente se originan en la transposición térmica de sales alcalinas de otros ácidos carboxílicos cíclicos
25. llevada a cabo a 250 hasta 450° C., a presiones compren didas entre 1 y 30 atms., ventajosamente en presencia de catalizadores, mediante acidificación de las mezclas disueltas de sales, eventualmente después de filtrar la solución resultante para aislar el catalizador, carac -
30. terizado por el hecho de que a la solución se añade una

280114



- 23 -

- cantidad tal de ácidos monocarboxílicos cíclicos o sales ácidas de ácidos carboxílicos cíclicos, que a continuación deben ser sometidos a la transposición térmica, a temperaturas comprendidas entre 80 y 250° C., preferentemente entre 100 y 180° C., que el pH de la mezcla se encuentre entre 4,5 y 6,5, se separa el precipitado cristalizado a 20 hasta 30° C., se suspende éste con agua, se calienta a temperaturas de por lo menos 115° C. por debajo de la presión que cada vez se forma,
5. se añade a esta suspensión tanto anhídrido o ácido libre del ácido carboxílico cíclico que sirve para la transposición térmica, que el pH de la mezcla se encuentre entre 2,1 y 4,5, se enfría la mezcla de reacción a 100 hasta 115° C. y se separa el ácido carboxílico cíclico cristalizado.
10. 15.

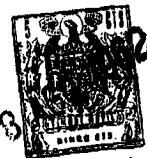
2°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la adición de los distintos componentes de precipitación se efectúe dosificándolos a través de un regulador del pH.

20. 3°.- Procedimiento según la reivindicación 1ª ó 2ª caracterizado por el hecho de que en la separación de tereftalato monobásico de potasio se trabaje en un intervalo de pH comprendido entre 5,4 y 6,1, preferentemente entre 5,5 y 5,8, y en la separación de ácido tereftálico en un intervalo de pH comprendido entre 3,6 y 4,3, preferentemente entre 3,9 y 4,1.
- 25.

- 4°.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado por el hecho de que, haciendo circular la mezcla de reacción, se efectúe una clasificación de los cristales separados.
- 30.

280114

- 24 -



5ª.- "Procedimiento para la separación de ácidos dicarboxílicos cíclicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

18 AGO. 1962

Madrid,

BADISCHE ANILIN-& SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT. -

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
D.º.

