

280222

PATENTE DE INVENCION

O.Z.21.338.

Memoria Descriptiva

sobre:



"Procedimiento para la obtencion de sales
alcalinas de ácidos carboxílicos cíclicos"

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

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

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

Es sabido que se obtienen sales alcalinas
de ácidos carboxílicos cíclicos de carácter aromá -
tico, cuando se calientan sales alcalinas de otros
ácidos carboxílicos cíclicos a una temperatura com-
5. prendida entre 280 y 480° C, en presencia de catali

280222

- 2 -



- zadores a presión ordinaria o elevada. Como catalizadores se emplean por ejemplo cinc, óxido de hierro o de cadmio o carbonato de hierro o de cadmio o también sales de ácidos orgánicos de dichos metales. Las
5. cantidades de catalizador añadidas son aproximadamente de un 2 hasta 5 % en peso, calculado sobre las sales alcalinas que han de hacerse reaccionar. Después del tratamiento térmico se disuelve la mezcla de sales en agua, luego se filtra y se precipitan a presión los ácidos carboxílicos libres mediante acidificación de la solución de sales alcalinas con un ácido mineral o con los ácidos carboxílicos cíclicos empleados como ácidos de partida o con anhídrido carbónico.
- 10.
15. Se ha encontrado ahora que, para la obtención de sales alcalinas de ácidos carboxílicos cíclicos de naturaleza aromática, mediante calefacción de sales alcalinas de otros ácidos carboxílicos cíclicos, en presencia de catalizadores, a presión ordinaria o elevada, se puede emplear como catalizador, sin otra elaboración química, el residuo de la filtración que queda en el filtro al filtrar una solución acuosa de la mezcla de reacción.
- 20.
25. En los métodos operatorios dados a conocer hasta ahora se ha efectuado siempre una elaboración más o menos engorrosa del residuo conteniendo catalizador, por ejemplo un tratamiento con ácido nítrico y precipitación subsiguiente del metal del catalizador de la solución. Otro método igualmente tan engorroso consistió en el hecho de extraer el residuo de
- 30.

2 80222

- 3 -



la filtración con ayuda de disolventes orgánicos.

El contenido en carbono del residuo alcanza un valor comprendido entre los límites de 1,5 y 2,5 % en peso de la materia térmicamente tratada.

5. Sorprendentemente se ha encontrado que la actividad del catalizador, que de esta manera se ha aportado de nuevo al proceso térmico de isomerización, es mayor que la de los mejores catalizadores preparados por vía de las correspondientes sales metálicas orgánicas.
10. Esto se consigue por el hecho de que el catalizador, durante la transposición térmica, se deposita en forma pirofórica sobre los productos de descomposición y por eso se presenta en una forma sumamente tensoactiva.
15. Un catalizador de eficacia particularmente buena se obtiene cuando el producto de reacción, sin contacto del aire, convenientemente en atmósfera de anhídrido carbónico, se introduce directamente en el agua destinada a disolver el tereftalato alcalino.
20. Resultados particularmente favorables se obtienen cuando la mezcla de sales seca y de reacción fuertemente alcalina debido a las reacciones de descomposición, obtenida de la transposición térmica, se disuelve en agua, con lo cual se establece por término medio un pH comprendido entre 9 y 12, luego se introduce anhídrido carbónico en la solución a elaborar hasta que se haya alcanzado el punto isocelétrico y, mediante calefacción, se origina una floculación cuantitativa de todos los componentes coloidales.
25. En este caso también se precipitan los cuerpos colorantes co-
- 30.

2 80222

- 4 -



- loidales estabilizados en parte por carga eléctrica y no eliminables por filtración, que todavía contienen parte del metal del catalizador. Otra ventaja de este método operatorio resulta en la elaboración posterior de la
5. substancia de reacción. Finalmente las partes carbonosas devueltas a la mezcla de reacción se encargan de la función de un agente de purificación o de filtración facilitando así notablemente la filtrabilidad de la solución de la substancia de reacción. El efecto de clarificación alcanza
10. en este caso la eficacia del carbón activo.

- El modo operatorio según la invención, además de una notable simplificación y un abaratamiento del procedimiento, también proporciona un aumento del rendimiento, porque las sales metálicas orgánicas todavía incluidas en el residuo carbonoso procedente de la reacción térmica y por la mayor parte no eliminables por el lavado -
15. de una manera económica, por ejemplo ftalato, tereftalato y benzoato, así como bastantes grandes cantidades de iones potasio, se van en círculo devueltas al ciclo.

20. Las partes indicadas en los Ejemplos son partes en peso.

Ejemplo 1.

- En la elaboración de una mezcla, que se ha obtenido mediante transposición térmica de 363 partes de ftalato dipotásico y 8,6 partes de carbonato de cadmio, a una
25. temperatura de reacción de 435° C y una presión de anhídrido carbónico de 10 atms., se obtiene, después de haber tratado la substancia de reacción con agua y con agitación una solución de coloración oscura muy mal filtrable con
30. un pH de 10,4, en la cual la parte insoluble en agua está



- suspendida como residuo negro. Introduciendo lentamente anhídrido carbónico, la solución calentada entre 70 y - 80° C se regula a un pH de 8,1 continuando la agitación. Operando así se produce una floculación de los cuerpos -
5. colorantes coloidales, y se obtiene una solución incolora y limpia de las sales carboxílicas. Sobre el filtro - permanece un residuo carbonoso que, además de un elevado contenido de agua y del cadmio añadido como catalizador también contiene aún sales carboxílicas neutras incluí-
10. das. El análisis del residuo carbonoso da la siguiente composición:
- | | | |
|-----|---|-----------|
| | Agua | 63 partes |
| | Cadmio | 5,6 " |
| | Tereftalato dipotásico | 5,5 " |
| 15. | Ftalato dipotásico | 1,2 " |
| | Benzoato potásico | 0,8 " |
| | Materias insolubles en ácidos | 10,8 " |
| | Potasio en otra forma, en lo esencial como carbonato | 7,1 " |
20. Mientras que de la solución del filtrado el ácido tereftálico, mediante precipitación con ácido - mineral o en atención a una devolución cuantitativa - del potasio mediante puesta en libertad del ácido se- gún la Patente Española nº. 231 939, se obtiene con -
25. un rendimiento de 94 % del teórico, calculado sobre el ftalato empleado susceptible de ser transpuesto, el re siduo carbonoso, después de secar sobre un secadero de rodillos a 130 ° C. da 31 partes de un polvo negro muy fino que contiene todo el catalizador. Con ayuda de un
30. mezclador de acción intensa, este polvo se incorpora

283222

- 6 -



- con agitación a una solución de ftalato dipotásico al 22 %, a una temperatura de aproximadamente 110° C., de manera tal que a 31 partes de polvo seco tocan 363 partes de ftalato dipotásico. Después de pulverizar la mezcla de sales en un vaporizador por rociado a un polvo seco y una densidad aparente de aproximadamente 0,55 hasta 0,65 se consigue que en cada grano de ftalato susceptible de ser transformado esté contenido contemporáneamente una partícula de catalizador. La mezcla de sales potásicas fuertemente hidrocópica, mediante un secado ulterior, se lleva entonces, a unos 250° C. a un contenido en humedad por debajo de 0,01 % y se somete de nuevo a la reacción de la isomerización. Después de elaborar el producto de la transposición térmica, lo que se efectúa de la misma manera como se ha descrito arriba, se obtienen 239,5 partes de ácido tereftálico puro. El fango seco carbonoso conteniendo el catalizador contiene esta vez un 2,4 % de componentes insolubles en ácidos, calculado sobre la mezcla de reacción seca empleada, proporción que incluso después de seguir reintegrando el polvo de catalizador en el proceso cíclico durante semanas enteras permanece constante en la forma arriba descrita. Únicamente las pérdidas originadas en el servicio por el derrame deben cubrirse suministrando ocasionalmente carbonato de cadmio en forma tal que la proporción de cadmio contenida en la mezcla de reacción se mantenga a 1,5 % aproximadamente. También el rendimiento de ácido tereftálico en la isomerización permanece constante entre 94 y 97 % del teórico.

30.

Ejemplo 2.

280222

- 7 -



23

- Un producto de reacción bruto, que en lo esencial consta de tereftalato dipotásico y que se ha obtenido de la manera conocida mediante disproporción térmica de 240 partes de benzoato potásico y 18 partes de benzoato de cinc como catalizador, a una temperatura de reacción de 445° C. y una presión de anhídrido carbónico de 31 atms., se disuelve en 920 partes de agua a unos 80° C., con agitación. De este modo, la proporción de catalizador que, después de la reacción de transposición, se presenta en forma de una mezcla óxido de cinc-carbonato de cinc, se transforma por completo en carbonato de cinc básico por la proporción de carbonato formado en la transposición térmica debido a la reacción de descomposición. A continuación se separa por filtración la solución de reacción alcalina del insoluble, que contiene la proporción del catalizador juntamente con un poco de residuo carbonoso finamente dividido. El residuo de la filtración insoluble en agua, para librarle por disolución el tereftalato dipotásico todavía en él contenido, se lava con 50 partes de agua caliente.

La precipitación y el aislamiento del ácido tereftálico de la solución clara del filtrado se lleva a cabo según el procedimiento de precipitación descrito en la Patente Española nº 231.939 con ayuda de ácido benzoico. En este caso se obtienen 113,5 partes de ácido tereftálico puro.

Naturalmente se puede también, como se ha indicado en el Ejemplo 1, tamponar la solución de tereftalato de reacción alcalina, antes de separar el residuo insoluble en agua, hasta poco antes de alcanzar el pun

280222

- 8 -



23

to neutro, por ejemplo mediante introducción de anhídrido carbónico o acidificación con ácido benzoico o ftálico, para facilitar así la elaboración ulterior. En este caso, la separación del residuo carbonoso de catalizador también puede efectuarse con ayuda de un separador.

El residuo insoluble en agua que, además de sustancias carbonosas de naturaleza ácida y un poco de tereftalato dipotásico incluido, así como de benzoato potásico, también contiene toda la porción de catalizador como carbonato de cinc en forma de división extremadamente fina y, condicionado por el elevado contenido en agua de unos 60 %, se presenta en forma de una pasta, se vuelve a añadir a continuación, sin elaboración ulterior, directamente como catalizador, a la nueva sal de partida para la disproporción térmica. Para esto se añade agitando el residuo negro y pastoso de catalizador a la solución de benzoato potásico procedente de la precipitación del ácido tereftálico, se pulveriza la suspensión en un vaporizador por rociado y se aporta de nuevo la mezcla seca de sales, sin otra adición de catalizador, a la transposición térmica para ser transformada a tereftalato dipotásico. Incluso al repetir varias veces una reconducción de esta clase del catalizador no se nota disminución alguna del rendimiento.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an-

280222



- 9 -

teriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de In-

5. vención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SALES ALCALINAS DE ACIDOS CARBOXILICOS CICLICOS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- "Procedimiento para la obtención de sales alcalinas de ácidos carboxílicos cíclicos" de naturaleza aromática mediante calefacción de sales alcalinas de otros ácidos carboxílicos cíclicos en presencia de catalizadores a presión ordinaria o elevada, caracterizado por el hecho de que se emplea como catalizador el residuo de la filtración que se obtiene al filtrar una solución acuosa de la mezcla de reacción, y
15. eso sin otra elaboración química de este residuo.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se regula la solución acuosa o conteniendo agua de la mezcla de reacción, antes de la filtración, a un pH mayor que 7, preferentemente entre 8 y 9, mediante introducción de anhídrido carbónico.

25. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el residuo de la filtración, antes de su reutilización como catalizador, se suspende como polvo finísimo en la solución de las sales carboxílicas de partida, antes de la pulverización de las mismas a la mezcla seca de sales de partida que ha de hacerse reaccionar.

30. 4ª.- "Procedimiento para la obtención de sa-

280222

- 10 -

23



les alcalinas de ácidos carboxílicos cíclicos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

23 AGO. 1962

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK
AGTIEGENGESELLSCHAFT. -

J. GOMEZ ACEBO Y MODER

8,15