



PATENTE DE INVENCION

-----

299386

299386

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

" Procedimiento de preparación continua  
de ácidos aromáticos".

-----

*Solicitante:* STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en  
910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, 6068. EE.UU.  
de AMERICA.

-----

Esta invención se relaciona con la preparación de  
ácido tereftálico y/o ácido isoftálico de pureza excepcional-  
mente elevada, directamente mediante oxidación con aire en fa-  
se líquida catalítica de p-xileno, mezclas de p-xileno y m-xi-  
leno, ó m-xileno. Más particularmente, se refiere esta inven-

5



ción a la fabricación de ácido tereftálico y ácido isoftálico mediante técnicas de oxidación continua aplicables al uso de ciertos disolventes de reacción para una específica oxidación con aire en fase líquida catalítica.

5 El descubrimiento del sistema catalítico que comprende una combinación de bromo y metales conocidos como metales pesados ( peso atómico de 50 a 200 aproximadamente ) conduce a la producción de rendimientos comercialmente aceptables de ácidos policarboxílicos aromáticos sobre una base única y  
10 completa, por primera vez, desde la oxidación en fase líquida catalítica de hidrocarburos aromáticos sustituidos polinucleares, con oxígeno molecular, por ejemplo, aire. La utilización comercial del citado descubrimiento permitió la producción de ácidos policarboxílicos aromáticos en una operación estrictamente del tipo de cargas, especialmente ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido trimésico y ácido trimetílico, sin contaminación de derivados que contienen azufre ó sustituidos con nitrógeno. La demanda de ácido tereftálico de calidad superior pareció inducida por dicho descubrimiento. La operación estrictamente por cargas de la recién descubierta oxidación con aire catalítico pareció limitarse a la producción de ácido tereftálico de una pureza del 98 al 98,5 % con rendimientos próximos al 90 % molar. La ventajosa modificación de las técnicas de operación de la recién descubierta oxidación con aire en fase  
20 líquida catalítica, única y completa, permitió la preparación de ácido tereftálico de una pureza superior al 99 %, en rendimientos superiores al 90 % molar.

Esta invención tiene por objeto principal la producción de ácido tereftálico a partir de p-xileno con rendimientos del 90 % molar y superiores, aproximadamente, de una  
30



299386

calidad por lo menos igual o superior a una pureza del 99,9 %.

Este objeto principal se consigue mediante oxidación continua en una etapa simple todavía sobre una base única y completa.

Por " única y completa " se entiende que el xileno inicial y los productos oxigenados intermedios al xileno y al ácido ftálico no se someten de nuevo a oxidación después de haber sido retirados de la zona de reacción. Es posible evitar toda recirculación de materiales oxidables y convertibles en ácidos ftálicos, puesto que prácticamente todo el material de alimentación de xileno inicial ha sido oxidado y se producen pocos subproductos oxigenados intermedios.

Es un hecho reconocido el que se han propuesto oxidaciones continuas para usar el sistema catalizador de bromo en combinación con metales pesados para la preparación de ácidos policarboxílicos aromáticos mediante la oxidación con aire en fase líquida catalítica de aromáticos polialquílicos. Sin embargo, estos procedimientos continuos implicaban zonas de reacción en serie, flujo a contracorriente de aire y material de carga aromático, disolvente anhidro en la última zona de oxidación y otras características que hacían la operación bastante completa para una explotación comercial. La presente invención proporciona un procedimiento de oxidación continua más simplificado, que supone solamente el uso de una zona de oxidación. Básicamente, las condiciones fundamentales de la citada oxidación con aire en fase líquida catalítica permitieron la primera oxidación comercial por dicho medio sobre una base única y completa. Es decir, la oxidación se lleva a cabo en una fase líquida en la zona de oxidación con oxígeno molecular como oxidante, preferiblemente suministrado por aire, usándose la combinación de bromo y metal pesado para proporcio-

299386



nar el sistema catalizador, y disponiendo en la zona de oxidación una fase líquida de un medio de reacción inerte y volátil, tal como ácido monocarboxílico inferior ( $C_2$  a  $C_8$ ) alifático saturado de la serie de ácido acético, como medio o disolvente de reacción. Por medio de reacción volátil se entiende uno que tiene una apreciable presión de vapor a 149-232° C y en la zona de oxidación total una presión de 21,09 a 35,15 kg/cm<sup>2</sup>. El ácido acético, debido a su naturaleza refractaria, su capacidad de disolver muchas formas de compuestos de bromo que producen iones bromuros bajo las citadas condiciones de temperatura, así como disolver muchos de los metales pesados para proporcionar estos metales en forma iónica, su bajo poder disolvente para muchos ácidos policarboxílicos aromáticos, especialmente ácido tereftálico e isoftálico a temperaturas ordinarias del orden de 38 a 66° C y a su disponibilidad entre sus otras características ventajosas, es el medio de reacción preferible a pesar del hecho de que el ácido acético aireado a 149 - 232° C es extremadamente corrosivo para muchos metales usados en la fabricación de aparatos de tratamiento químico. El uso de un medio de reacción volátil e inerte permite la conveniente eliminación de calor de reacción mediante el uso de condensadores de rechazamiento refrigerados con agua, que devuelven el condensado de ácido acético a la zona de oxidación junto con agua subproducto. Asimismo, bajo la concentración de oxígeno bastante elevada que se mantiene en el procedimiento continuo de esta invención, se oxida mucho menos ácido acético a  $CO_2$  y agua con relación a lo que se experimentaría con otros ácidos alifáticos inferiores de la serie del ácido acético.

30

El procedimiento continuo de esta invención se lle-



299386

va a cabo como sigue respecto a la oxidación de p-xileno a ácido tereftálico. Se emplea un reactor tubular vertical fabricado de acero inoxidable tal como de los tipos 316 y 317, ó titanio ó tantalio ó aleaciones a base de níquel conteniendo cantidades sustanciales de cromo ( 14 a 17 % ) y molibdeno ( 15 a 18 % ) y cantidades menores de hierro ( 4 a 7 % ) y tungsteno ( 3 a 5,25 % ) entre otros. El tamaño, es decir altura, diámetro, relación entre altura y diámetro, es cuestión a elegir y no constituye ninguna limitación en la técnica de oxidación de esta invención. Se emplea un condensador de reflujos, preferiblemente un condensador de rechazamiento vertical, adecuadamente dispuesto para recibir una mezcla gasiforme (mezcla de gases y vapores de materiales normalmente líquidos, concretamente ácido acético, agua, hidrocarburos, etc.) de la zona de oxidación del reactor. Se emplean también medios para ventilar a través de un reductor de presión vapores o mezcla gasiforme no condensada en el condensador de reflujos. El reactor de oxidación está provisto naturalmente de conducciones de carga para introducir el material hidrocarburo aromático, medio de reacción y catalizador, preferiblemente una solución en ácido acético del catalizador. También es necesaria una entrada para la introducción de aire en la fase líquida de la zona de oxidación. Es necesaria para este procedimiento continuo la provisión de la retirada de la resultante mezcla de reacción a la recuperación del producto, tal como a través de un reductor de presión a una zona de agrupamiento y cristalización.

El reactor se carga con un volumen de solución en ácido acético del sistema catalizador. Esta solución puede precalentarse a la temperatura de oxidación, hasta el umbral de la misma, del material de carga hidrocarburo aromático a oxidar, ó bien



299386

puede calentarse la solución en el reactor para iniciar la operación. Es conveniente a efectos de iniciación de la operación calentar la solución bajo una capa de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, para conservar la máxima actividad del catalizador. Una adecuada temperatura de iniciación de la oxidación para xileno o  
5 oxidado con aire es del orden de 154 a 193° C aproximadamente. La cantidad de solución en ácido acético cargada ha de tener en cuenta la dilatación de la fase líquida causada por ebullición y el efecto de aireación. La solución precalentada ó el calentamiento  
10 in situ de la solución se efectúa a la presión seleccionada para la oxidación pues este procedimiento continuo se lleva a cabo a presión constante. Puede emplearse una relación en peso entre disolvente y xileno del orden de 1 a 10 partes de ácido acético por cada parte de xileno.

15 La oxidación de xileno tiene lugar rápidamente y con conversiones tan excepcionalmente elevadas que el manejo en suspensión de ácido tereftálico de baja solubilidad e incluso del ácido isoftálico, más soluble, presenta problemas técnicos de manipulación del material para la retirada de mezcla de reacción  
20 cuando se emplean relaciones de disolvente de 1 a 2 partes por parte de xileno (aproximadamente 62 y 44 % de sólidos por peso, respectivamente, para el ácido tereftálico), requiriendose una especial manipulación de estas suspensiones de elevado contenido de sólidos para evitar el atascamiento de las conducciones y  
25 válvulas de descarga. La manipulación de suspensiones resultantes de relaciones de disolvente del orden de 2,5 a 10 sobre la base anterior, ofrece pocos o ningún problema especial.

30 Para iniciar el procedimiento continuo de esta invención, se introducen simultáneamente el xileno y aire en la solución en ácido acético en fase líquida del sistema catalizador a

299386

una temperatura del orden de la iniciación de la oxidación o a la superior gama de temperaturas de operación de 199 a 232° C. La simultánea introducción de xileno y aire se continua hasta que la relación en peso entre ácido acético y xileno se alcanza para completar la iniciación. Seguidamente se cargan simultáneamente xileno, solución en ácido acético y aire, siendo la relación en peso entre ácido acético y xileno sustancialmente la misma alcanzada durante la iniciación. Cuando el procedimiento empleado para la iniciación emplea la gama inferior de temperaturas para iniciación de oxidación, no se retira sustancialmente ningún calor de reacción hasta que la fase líquida alcanza la deseada temperatura de reacción del orden de 199 a 232° C. Esto se consigue fácilmente empleando un bajo nivel de entrada de aire, es decir de 0,89 a 2,55 m<sup>3</sup> (medidos en condiciones normales) por kg. de xileno cargado e incrementando la entrada de aire al nivel de 3,2 a 4,53 m<sup>3</sup> por kg. de xileno cargado cuando la temperatura de la fase líquida alcanza el deseado nivel de oxidación del orden de 199 a 232° C. Para una operación en estado invariable, después de haberse completado la iniciación, la entrada de aire, por economía de sobrecargamiento y utilización del mismo, debe ser ligeramente superior a la requerida para suministrar 3 moles de oxígeno por mol de xileno introducido. El exceso de aire respecto a la cantidad necesaria para proporcionar los 3 moles teóricos de O<sub>2</sub> por mol de oxígeno, es del orden del 1,0 al 40 % aproximadamente. Esto asegura la presencia de oxígeno libre sin reaccionar en la mezcla gasiforme retirada de la zona de oxidación. El preferido exceso de aire sobre la cantidad teórica es del orden de 1,0 a 20 % aproximadamente durante una operación en estado invariable. Dicho de otra manera, durante unas condiciones de opera-

- 8 -  
295386



ción en estado invariable, es preferible que haya del 1,0 al 3 % de oxígeno en la mezcla gasiforme de la zona de oxidación medidos sobre una base de ácido acético libre.

5 Durante la operación en estado invariable el tiempo de permanencia del xileno en flujo estancador en la zona de oxidación debe ser del orden de 20 a 60 minutos aproximadamente. Con el tiempo de permanencia inferior, se obtiene ácido tereftálico de un número ácido de 675, una densidad óptica (medida en una pila de 4 cm a 380 m $\mu$  de la sal diamonio en hidróxido amónico) inferior a 0,5, un contenido de 4-carboxibenzaldehído (4 - CBA) de 0,5 y superior al 82 % molar, como masa de filtro de ácido acético lavado y secado. Mientras que con 10 el tiempo de permanencia en la porción superior del orden antes mencionado se produce masa de filtro de ácido tereftálico en rendimientos superiores al 93 % molar, con un contenido de 15 4-CBA del 0,15 % o menos, una densidad óptica de 0,15 y un número ácido de 675 de producto de ácido acético lavado y secado, cuando ambas oxidaciones se llevan a cabo bajo las mismas 20 condiciones de relaciones entre alimentación de hidrocarburo y aire, la misma concentración de catalizador y a la misma temperatura, aproximadamente 210<sup>o</sup> C y la misma presión.

A los efectos del procedimiento de oxidación continua de esta invención, los componentes del sistema catalizador, basado en su concentración en el disolvente del medio de 25 reacción de ácido acético serán preferiblemente del orden de 0,02 a 0,5 % en peso de cada uno de los componentes de bromo y metal pesado. Se comprenderá que las superiores concentraciones de los componentes del catalizador están asociadas a las inferiores relaciones entre disolvente y xileno y que los valores 30 inferiores de concentraciones del componente catalizador es



239386

tarán asociados a la superior relación entre disolvente y xileno. Sin embargo, pueden emplearse si se desea concentraciones de los componentes del catalizador superiores al valor precedente y en algunos casos pueden emplearse concentraciones de catalizador menores aún. En general, la concentración de catalizador basada en el disolvente de reacción de ácido acético será adecuadamente del orden de 0,01 al 1,0 % en peso para cada uno de los componentes.

En general, a los efectos de esta invención, el sistema catalizador único se proporciona mediante la combinación de iones de bromo y iones metálicos pesados, iones de metales elegidos de entre los clasificados como metales pesados en "Periodic Chart of Elements", páginas 56 y 57 del "Handbook of Chemistry", 8ª edición, publicado por Handbook Publishers, Inc., Sandusky (Ohio), son deseablemente aplicables. De estos metales pesados, los que tienen un número atómico no superior a 84 son muy adecuados y se obtienen excelentes resultados mediante el uso de metales que tienen un número atómico de 23 a 28, inclusive. Los metales del grupo consistente en manganeso, cobalto, níquel, cromo, vanadio, molibdeno, tungsteno, estaño y cerio, aisladamente ó en combinaciones de los mismos, produce unos resultados particularmente excelentes. Los metales pueden usarse en la forma elemental, combinada e iónica. Especialmente útiles y preferidas son las combinaciones que contienen cobalto y manganeso aisladamente ó en combinación con otros metales pesados para suministrar los iones metálicos pesados.

El bromo puede emplearse como bromo elemental ( $\text{Br}_2$ ), bromo iónico (por ejemplo  $\text{BrNa}$ ,  $\text{BrNH}_4$ , etc.) ó combinado (por ejemplo bromato potásico, tetrabromoetano, bromuro de bencilo, etc.) que se disocia bajo las condiciones de temperatura de la



299386

reacción para dar iones bromuros. Naturalmente, los bromuros metálicos pesados pueden proporcionar tanto los iones metálicos pesados como iones bromuros. Pueden emplearse sales orgánicas, por ejemplo acetatos, propionatos, naftenatos, octanatos, etc., de los metales, así como sales inorgánicas, por ejemplo haluros, boratos, nitratos, etc., y complejos orgánicos tales como los de acetilacetona, 8-hidroxiquinolato y tetraacetato de etileno y diamina de los metales. La relación entre bromo y metal puede variar desde el orden de 1 a 10 átomos de bromo por átomos totales de metal hasta 1 a 7 átomos de metal total por átomo de bromo. El sistema catalizador preferido proporciona del 0,1 a 1,0 % de bromo y del 0,04 al 1,0 % total de cobalto y manganeso, siendo ambos porcentajes en peso, basados en el peso del hidrocarburo aromático a oxidar.

La densidad óptica del ácido policarboxílico aromático es una medida de una solución de la sal amónica del ácido en hidróxido amónico. Por ejemplo, la densidad óptica del ácido tereftálico se mide disolviendo un gramo del mismo en 25 ml de solución acuosa de hidróxido amónico, cuya solución de hidróxido amónico se prepara diluyendo hidróxido amónico concentrado (gravedad específica 0,880) con un volumen acuoso de agua destilada. La densidad óptica se determina midiendo la solución de sal amónica en hidróxido amónico en una pila de 4 cm a 380 m $\mu$  y en algunos casos a 340 m $\mu$ . La medición de la densidad óptica es una indicación de la calidad, es decir pureza, del ácido policarboxílico aromático, incrementándose la pureza al disminuir el valor de la densidad óptica; por ejemplo, una densidad óptica de 1,2 a 1,6 indicada para el ácido tereftálico producido por una operación estrictamente de cargas o lotes,



295580

indica un ácido tereftálico de pureza muy inferior a la de un ácido tereftálico producido mediante el procedimiento continuo de esta invención, que tiene una densidad óptica de 0,5 a 0,1 e inferior.

5                    Los siguientes ejemplos ilustran el procedimiento de oxidación continua de esta invención, En estos ejemplos, el término "parte" indica parte en peso, "m<sup>3</sup>/h" se emplea como abreviatura de metro cúbico en condiciones normales por hora y "kg/cm<sup>2</sup>" se usa para indicar kilogramo por centímetro cuadrado  
10 de presión.

EJEMPLO I A III

Se emplea un reactor tubular vertical provisto de un condensador de rechazamiento vertical ventilado a través de un reductor de presión ajustable. El condensador se refrigera  
15 con agua y funciona aproximadamente a 38° C para condensar agua y ácido acético. La mezcla gasiforme ventilada a través del reductor de presión ajustable tiene una conducción de muestras antes del reductor de presión para permitir el muestreo a efectos de análisis de oxígeno. El reactor tiene una entrada de aire en  
20 la porción inferior del mismo por encima del fondo. La alimentación líquida (xileno más solución en ácido acético del sistema catalizador) entra por la porción inferior del reactor junto a la entrada del aire. El reactor dispone también de medios para calentar su contenido para la iniciación.

25                    En un depósito de la alimentación del material de carga, se prepara una mezcla de p-xileno y solución de ácido acético ( 97 % ácido acético, 3 % agua) conteniendo un 0,085 % total de cobalto y manganeso y un 0,115 % de bromo, ambos porcentajes basados en el peso del ácido acético. La relación entre el ácido acético al 97 % y p-xileno es de 4 a 1 aproximada-  
30



299386

mente, sobre una base en peso. El p-xileno contiene un 98,1 % de p-xileno, un 1,4 % de m-xileno, un 0,1 % de o-xileno, un 0,2 % de benceno etílico, un 0,1 % de tolueno y un 0,1 % de saturados y benceno.

5 El reactor se carga con 150 partes aproximadamente de solución de ácido acético al 97 % conteniendo un 0,085 % total de cobalto y manganeso y un 0,115 % de bromo. El aire del reactor es desplazado con nitrógeno y el reductor de presión se fija en 22,50 kg/cm<sup>2</sup>. Se calienta el contenido del reactor a 193° C. Se llena la conducción del material de carga. Cuando el contenido del reactor está a 193° C, se introduce aire a 28,88 m<sup>3</sup>/h aproximadamente y simultáneamente se introduce alimentación de material de carga a diferentes ritmos para establecer diferentes periodos de permanencia. Se incrementa la entrada de aire tan pronto como la temperatura de reacción aumenta y se emplea una entrada de aire del orden de 85 a 99 m<sup>3</sup>/h para mantener una temperatura de reacción en la zona de reacción en fase líquida de 210° C aproximadamente y un exceso de oxígeno del 3,0 al 4 % en el gas de salida por volumen, sobre una base de ácido acético libre. Después de unos 45 a 60 minutos de operación, se abre la conducción de descarga del reactor y se retira continuamente el resultante efluente líquido del reactor a través de un reductor de presión a una de varias zonas de cristalización. Se toman muestras del efluente líquido del reactor al comenzar la descarga y seguidamente a intervalos de unos 45 minutos. Del contenido total de sólido de las muestras se determina que en el momento de la retirada de la segunda muestra, la oxidación continúa alcanza unas condiciones de estado invariable. El ácido tereftálico se recupera por centrifugación de cada intervalo del producto (i-

10

15

20

25

30



299386

igual al intervalo de las muestras), se lava con ácido acético y se seca.

5 En la siguiente Tabla, se muestran el tiempo de permanencia del p-xileno, la producción y calidad de ácido tereftálico y el promedio de oxígeno en el gas ventilado. La producción de ácido tereftálico está basada en el producto recuperado, lavado y secado.

|            |                              | : Calidad del producto :    |            |                   |           |                    |  |
|------------|------------------------------|-----------------------------|------------|-------------------|-----------|--------------------|--|
| Ejemplo nº | : Tiempo permanencia minutos | : % molar ácido tereftálico | : N° ácido | : Densidad óptica | : % 4-CBA | : Promedio oxígeno |  |
|            |                              |                             |            |                   |           |                    |  |
| I          | : 21                         | : 82                        | : 675      | : -               | : 0.5     | : 3.3              |  |
| II         | : 27                         | : 86                        | : 675      | : -               | : 0.04    | : 3.2              |  |
| III        | : 50                         | : 93                        | : 674      | : 0.064           | : 0.15    | : 4.3              |  |
|            | :                            | :                           | :          | :                 | :         | :                  |  |

15

EJEMPLO IV

20 Se repite el procedimiento de los ejemplos I a III cargando aproximadamente 100 partes de la solución en ácido acético de catalizador expuesta en dichos ejemplos y bombeando luego continuamente desde el depósito de alimentación una mezcla de p-xileno y conteniendo la solución en ácido acético una relación entre ácido acético al 97 % y p-xileno de 2 a 1 en peso. El tiempo de permanencia del p-xileno es de 53 minutos. Mediante este procedimiento, se obtiene producto de ácido tereftálico de un porcentaje molar de 90 aproximadamente ( producto centrifugado, lavado y secado), con un número ácido de 674 y un contenido en 4-CBA del 1,04 %.

25

29386

EJEMPLO V



5 Se repite el procedimiento de los ejemplos I a  
IV con un tiempo de permanencia del p-xileno de 25 a 50 mi-  
nutos aproximadamente, una presión aproximada de 28,12 kg/cm<sup>2</sup>  
y una temperatura de reacción de 227-232° C aproximadamente.  
La relación entre ácido acético al 97 % y p-xileno es de 2 a  
1. El oxígeno medio en el gas ventilado es del orden de 1 al  
3 %. La concentración de catalizador en la solución de ácido  
10 acético es del 0,4 % total aproximadamente de cobalto y manga-  
neso y el bromo es del 0,5 % en peso aproximadamente del di-  
solvente de ácido acético. De tales procedimientos de oxida-  
ción es obtenible ácido tereftálico lavado y secado en produc-  
ciones superiores al 90 % molar, con contenidos de 4-CBA infe-  
riores al 0,5 %, del orden del 0,01 al 0,1 % en peso.

15

EJEMPLO VI

Se repite el procedimiento del ejemplo V, con la  
excepción de que el xileno empleado es una mezcla que contiene  
3,0 % de etil benceno, 27 % de p-xileno, 69,1 % de m-xileno y  
0,8 % de o-xileno. La masa de la centrifugadora, lavada y seca  
20 da es una mezcla de ácidos isoftálico y tereftálico. Este pro-  
ducto es obtenible en producciones del 90 % molar aproxima-  
damente, basado en el m-xileno y p-xileno cargados; número áci-  
do de 675, densidad óptica de 0,5 a 0,17 e inferiores, con un  
contenido total de carboxibenzaldehido ( 3-CBA y 4-CBA) del  
25 0,01 al 0,07 %.

De modo análogo a lo que antecede, puede oxidarse  
m-xileno por el procedimiento continuo de esta invención con  
producciones de ácido isoftálico del 90 % molar y superiores,  
y de calidad comparable.

30

Aunque los anteriores ejemplos ilustran el procedi-



299386

5 miento de ésta invención mediante el uso de iones de bromo en combinación con iones de cobalto y manganeso, dicho procedimiento puede realizarse con bromo en combinación con otros metales pesados aisladamente o en otras combinaciones, como fácilmente se comprenderá según el arte de reciente publicación relacionado con el método de oxidación básica. Por ejemplo, son muy útiles combinaciones de manganeso, cobalto y cerio, manganeso y cromo, cobalto y molibdeno, cobalto y plomo, entre otras. Asimismo, para reducir el contenido en carboxibenzaldehído del producto recuperado, además de, así como en lugar de, usar superiores temperaturas, presiones y concentraciones de catalizador, el aire empleado puede ser ventajosamente aire sobrecargado normal, enriquecido con oxígeno, hasta un contenido en oxígeno desde más del 20 % hasta el 50 % en volumen. Asimismo, 10 el disolvente del medio de reacción de ácido acético puede contener del 85 al 100 % de ácido acético o incluso algún anhídrido acético en lugar del 97 % de ácido acético empleado en los ejemplos.

Como se indica en los anteriores ejemplos, el preferido procedimiento de iniciación para el procedimiento continuo de esta invención implica la carga a la zona de oxidación de una solución en ácido acético del catalizador precalentado a una temperatura del orden de 176° a 193° C, inclusive o calentando la solución en ácido acético del catalizador en la zona de reacción a estas temperaturas. Seguidamente se introduce simultáneamente con aire una mezcla de material de carga de alimentación de xileno y solución en ácido acético del sistema catalizador. La entrada de aire inicial se efectúa a un bajo ritmo, anteriormente expuesto, y cuando 20 25 30 la temperatura de reacción aumenta el ritmo de introducción

29386



de aire se incrementa rápidamente, dentro de dos a cinco minutos, a los niveles superiores de entrada de aire anteriormente expuestos.

N O T A

5                    Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que  
10 el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en EE.UU. de América con fecha 30 de abril de 1963 bajo nº 277.022, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se  
15 solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de preparación continua de ácidos aromáticos"; caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento de preparación continua de ácidos aromáticos, especialmente productos de ácido ftálico se  
20 leccionados de la clase consistente en ácido tereftálico, ácido isoftálico y mezclas de estos dos, mediante la oxidación en fase líquida catalítica de un xileno seleccionado de la clase consistente en p-xileno, m-xileno y mezclas de los dos, con  
aire de un 20 a un 50 % de oxígeno en volumen, en una zona de  
25 oxidación en la que se mantiene una fase líquida y en presencia de una solución en ácido acético de iones de bromo y un metal pesado como sistema catalizador, caracterizado porque esencialmente consiste en cargar continuamente en dicha zona de oxidación el citado xileno, solución en ácido acético del  
30 referido sistema catalizador y aire, siendo la relación en pe

299386



so entre el ácido acético y el xileno del orden de 1 a 10, siendo las concentraciones totales de metal pesado y bromo del orden de 0,01 a 1,0 % en peso, basado en el ácido acético, siendo la relación de aire y xileno del orden de 1,0 al 40 % de exceso sobre la requerida para proporcionar la relación teórica de 3,0 moles de oxígeno por mol de xileno, y siendo la temperatura de reacción de la fase líquida en la zona de oxidación del orden de 199° a 246° C a 21,09-35,15 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de permanencia del xileno en la zona de oxidación del orden de 10 a 60 minutos; retirándose continuamente la resultante mezcla de reacción en fase líquida a un ritmo tal que proporcione el citado tiempo de permanencia del xileno para la recuperación del producto de ácido ftálico citado.

2ª.- Procedimiento de preparación continua de ácidos aromáticos, especialmente para la producción de ácido tereftálico, caracterizado porque comprende la continua y simultánea introducción en una zona de oxidación que tiene una fase líquida consistente esencialmente en ácido tereftálico suspendido en una solución de ácido acético, del 0,03 al 0,5 % en peso de iones de bromo y iones de cobalto y manganeso total como sistema catalizador a 199-246° C y 21,09-35,15 kg/cm<sup>2</sup> de aire, p-xileno y una solución en ácido acético de iones de bromo y iones de cobalto y manganeso en dicha concentración de los componentes del sistema catalizador, con una relación en peso entre ácido acético y p-xileno del orden de 2 a 5 partes por parte en peso de p-xileno, siendo la relación de aire del orden de 3,32 a 3,82 m<sup>3</sup> por kg. de p-xileno introducido; y la retirada de la resultante mezcla de reacción de dicha zona de oxidación para establecer un tiempo de perma

299386



nencia del p-xileno de 10 a 50 minutos en la citada zona de oxidación.

5 3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de la zona de oxidación se mantiene a 210° C a 22,50 kg/cm<sup>2</sup>, la relación en peso entre ácido acético y p-xileno es de 4 a 1 y la concentración del componente catalizador es del 0,085 % total de cobalto y manganeso y 0,115 % de bromo basado en el ácido acético.

10 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de la zona de oxidación se mantiene en el orden de 218 a 232° C a 28,12 kg/cm<sup>2</sup>, la relación en peso entre ácido acético y p-xileno es del orden de 2 a 1 a 4 a 1, los componentes del sistema catalizador en ácido acético son de una concentración en peso del 0,4 % de cobalto y manganeso totales y del 0,5 % de bromo.

15 5<sup>a</sup>.- Procedimiento de preparación continua de ácidos aromáticos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta MEMORIA consta de DIEZ Y OCHO hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

STANDARD OIL COMPANY

30 ABR 1964

A. GOMEZ ACEBO Y MODER  
S. R.