312435

16 JUN 196

P- 29.123

French Patent 79635

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 30 de abril de 1965, con el número 312.435

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 PROCEDIMIENTO DE OXIDACION-ESTERIFICACION PARA LA PRODUCCION DE CARBOALCOXIBENCENOS POR OXIDACION CATALITICA"

El presente invento se refiere a un procedimiento combinado perfeccionado de oxidación y de esterificación para la producción de carboalcoxibencenos por oxidación catalítica en fase líquida de un alcohilbenceno con oxígeno molecular, en presencia de metanol, en cuyo procedimiento se tratan los subproductos, el formiato de metilo y el metilal que provienen de la oxidación parcial del metanol, para reducir al mínimo las pérdidas en subproductos del metanol.

Tal como se ha expuesto en la patente francesa 1.250.474 del 28 de Octubre de 1959, se pueden fabricar carbo

alcoxibencenos por oxidación catalítica en fase líquida de un polialcohilbenceno con oxígeno molecular, en presencia de metanol, de manera que una parte del metanol que se carga en la operación es consumida en la producción del carboalcoxibenceno, que es el producto deseado. Sin embargo, tal como se indica en esta patente, otra parte del alcohol es consumida por oxidación parcial teniendo como consecuencia la formación de cantidades importantes de productos de oxidación del metanol, que comprenden formaldehido, ácido fórmico, formiato de metilo y metilal. El metanol y los productos de oxidación del metanol se encontrarán todos en la fase líquida, en la zona de reacción y en el gas residual que sale de la zona de reacción durante el curso de la reacción. Se puede recuperar el metanol en el gas residual y en el producto de reacción líquido para reciclarlo y, de una manera análoga, se pueden recuperar los productos de oxidación del metanol para expulsarlos del dispositivo, para impedir una dilución excesiva de la mezcla de reacción. Sin embargo, 50 moles % aproximadamente de formiato de metilo y 67 moles % aproximadamente de metilal representan metanol potencialmente recuperable, que se pierde en la operación, cuando se expulsan el metilal y el formiato de metilo.

Conforme al presente invento, se recuperan el metilal y el formiato de metilo en los productos de la reacción, (líquidos o vapores o ambos) y se les somete a un tratamiento especial de hidrólisis, de la forma que se va a describir, para recuperar interiormente el metanol y proporcionar formaldehido y ácido fórmico a expulsar del tratamiento.

Así, conforme al presente invento, se tratan

los productos de la reacción en el exterior de la zona de reacción para formar un concentrado acuoso que contiene el agua de la reacción, que es un subproducto, metanol que no ha reaccionado y productos de oxidación del metanol que comprenden metilal, formiato de metilo, formaldehido y ácido fórmico. La carga que constituye el concentrado acuso es fraccionada en una zona de destilación en una fracción ligera de cabezas, que comprende metanol, formiato de metilo y metilal, en una fracción intermedia de metanol y en una fracción de residuo acuoso que contiene ácido fórmico y formaldehido. Se carga seguidamente la fracción de destilado ligero en una zona de hidrólisis que es preferentemente una zona de hidrólisis tubular, en que es puesta en contacto con agua en fase líquida, a una temperatura comprendida entre 38 y 316ºC. aproximadamente, durante un período de reacción comprendido entre 1 y 60 minutos aproximadamente, para hidrolizar al menos una parte del metilal y del formiato de metilo, para formar metanol, ácido fórmico y formaldehido. Se recicla seguidamente el producto de la hidrolisis hacia la zona de destilación de la carga de concentrado acuoso, de manera que se recuperan simultáneamente tanto el metanol formado en la zona de hidrólisis como el metanol de la carga, para ser reciclados hacia la zona de reacción, de manera que el metilal y el formiato de metilo que no han reaccionado son reciclados hacia la zona de hidrólisis, al mismo tiempo que el metilal y el formiato de metilo nuevos o de nueva aportación que provienen de la carga, y de manera que el formaldehido y el ácido fórmico, subproductos de la hidrolisis, son expulsados en la fracción de residuos acuosos al mismo tiempo que el formaldehido y el ácido fórmico

que existen en la carga.

Las condiciones de hidrolisis a adoptar comprenden preferentemente una temperatura comprendida entre 149 y 260ºC., y un período de reacción comprendido entre 3 y 15 minutos aproximadamente. Mas preferentemente, la temperatura de la reacción de hidrolisis será casi la misma que la temperatura de los residuos de la zona de fraccionamiento y la presión ejercida sobre la mezcla de reacción de hidrolisis será aproximadamente la presión bajo la que funciona la zona de fraccionamiento.

La carga de alcohilbenceno a utilizar según el presente invento es un alcohil benceno que contiene uno o varios grupos alcohilo, de C_1 a C_4, fijados directamente sobre el núcleo bencénico, conteniendo el alcohilbenceno impurezas oxigenadas. A título de ejemplo, los productos de partida pueden ser metilbencenos tales como el tolueno, los xilenos, los trimetilbencenos, los tetrametilbencenos, el pentametilbenceno o el hexametilbenceno, o bien un etil, n-propil, isopropil, butil o isobutilbenceno correspondiente. Se pueden utilizar igualmente polialcohilbencenos que contienen varios grupos alcohilo de longitud de cadena variable, tal como por ejemplo un cimeno, el 1-metil-3-butil-benceno, el 1-metil-4-terc-butil-benceno, etc. Se puede utilizar un isomero único, varios isomeros o varios alcohilbencenos de pesos moleculares diferentes.

El alcohol de la carga es metanol.

Los materiales de partida preferidos, son los metilbencenos y el metanol, por que es preciso menos oxígeno, por que forman menos agua como subproducto y por que se simplifica el tratamiento de la mezcla de reacción.

312435

El catalizador que se utiliza es una sal de un metal pesado polivalente que es soluble en la mezcla de reacción líquida y de la que se pueden citar como ejemplos las sales (por ejemplo los naftenatos, los acetatos, los bromuros, etc.) de cobalto y de manganeso, etc. La concentración en catalizador debe estar comprendida preferentemente entre 1 y 10.000 millonesimas de metal pesado polivalente con relación al peso total de la mezcla de reacción. Se utilizan facultativamente activadores de catalizadores, y más particularmente se recurre a bromuros solubles como los bromuros de cobalto, de amonio, de manganeso, etc. o al ácido bromhidrico, en razón de su gran actividad activadora, tanto en lo que concierne a la reacción de oxidación como en lo que concierne a la reacción de esterificación.

El agente oxidante a utilizar es oxígeno molecular y una corriente de carga preferida es aire. No obstante entra dentro del marco del presente invento utilizar oxígeno molecular purificado u oxígeno molecular diluido con otro gas inerte como el anhidrido carbónico.

Los términos "operación del tipo que comprende reciclación" tal como se utiliza en esta descripción significan una operación contínua en la que los productos de la operación de transformación (tanto líquidos como bajo forma de vapores) son tratados en forma contínua fuera de la zona de reacción para eliminar los componentes no reactivos de la mezcla de reacción y en la que el alcohol que no ha reaccionado, los alcohilbencenos que no han reaccionado y los productos de transformación del alcohilbenceno son devueltos a la zona de reacción.

Los términos "productos de transformación del

alcohilbenceno" tal como se utilizan aquí, están destinados a comprender productos de tipo aromático formados en la zona de reacción, comprendiendo productos de la reacción del xileno y del oxígeno solamente, así como productos de reacción (como oxidación-esterificación) del alcohilbenceno, del oxígeno y del metanol. Igualmente, como el alcohil-benceno contiene ordinariamente pequeñas cantidades de tipo arómatico, los términos "productos de transformación del alcohilbenceno" están destinados igualmente a comprender productos de transformación de las impurezas orgánicas. En consecuencia, para los fines de esta solicitud, los términos "productos de transformación del alcohilbenceno" se definen así: son los productos de transformación aromáticos del alcohilbenceno de la carga y las impurezas aromáticas que contiene, y que comprenden alcoholes aromáticos, aldehidos aromáticos, ácidos aromáticos, esteres metilicos de ácidos aromáticos, esteres metilicos parciales de poliacidos aromáticos, etc.

Los términos "productos de oxidación del metanol", tal como se utilizan aquí significan productos de reacción del metanol y del oxígeno, comprendiendo formaldehido, ácido fórmico, formiato de metilo y metilal.

Las condiciones de reacción a adoptar pueden comprender, por ejemplo, una temperatura comprendida entre 177 y 288ºC. aproximadamente, una presión manométrica comprendida entre 35 y 70 kg/cm^2 y caudales de alimentación de aire, metanol y alcohilbenceno suficientes para mantener de 1 a 15% en peso de metanol libre en la fase líquida.

Refiriéndose ahora a la figura 1, ésta comprende una zona de reacción 10 en la que se introduce contínuamente aire por una conducción 12 que comprende una bom-

312435

ba 14. Se introduce alcohilbenceno nuevo en la zona de reacción 10 por una conducción 16 que comprende una bomba 18, al mismo tiempo que el alcohilbenceno que no ha reaccionado y los productos de transformación del alcohilbenceno, añadidos por las conducciones de reciclación 20 y 22. Se introduce metanol nuevo en la zona de reacción 10 por una conducción de alimentación de metanol 24 que comprende una bomba 26, en mezcla con metanol de reciclación añadido a la conducción 24 por una conducción de reciclación de metanol 28.

Se evacua contínuamente gas de la zona de reacción 10 por una conducción de ventilación 30 y una corriente del producto de reacción es evacuada de la zona de reacción 10 por una conducción de salida 32 que comprende una válvula de reducción de presión 34.

La corriente líquida de producto 32, que comprende metanol, productos de oxidación del metanol, alcohilbenceno, productos de transformación del alcohil benceno y agua, puede ser tratada de cualquier manera deseada para la eliminación de los componentes no reactivos, para recuperar un producto carbometoxi que corresponde al alcohilbenceno de la carga y para recuperar productos de transformación del alcohilbenceno, para la reciclación. Por ejemplo, la corriente 32 puede ser enviada a una zona de vaporización por expansión brusca 34, en la que los componentes ligeros de la mezcla de reacción, que comprenden agua, metanol que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol, alcohilbenceno y productos de transformación del alcohilbenceno, salen por la parte superior por la conducción 36 y en la que una fracción líquida que contiene una cantidad concentrada del carbometoxibenceno deseado con productos de transformación

del alcohilbenceno y alcohilbenceno que no ha reaccionado, sale por la conducción 38.

El concentrado de carbometoxibenceno puede ser tratado de cualquier manera apropiada (por ejemplo por cristalización fraccionada, destilación fraccionada, o sucesivamente por cristalización y destilación fraccionadas), en una zona de tratamiento 40, para obtener como producto un carbometoxibenceno, purificado y una fracción 44 de productos de transformación del alcohilbenceno, a los que se puede reciclar hacia la conducción de reciclación 22.

La fracción de productos de cabeza 36 que proviene de la zona de vaporización por expansión brusca 34 puede ser igualmente tratada de cualquier manera deseada para recuperar los componentes de reciclación que contiene. Por ejemplo, se puede enviar la fracción 36 a un enfriador 46, en el que es condensada y de donde sale por una conducción 48, que comprende una bomba 50 y una válvula 52, que conduce a un tambor de separación 54. Se puede añadir agua al condensado en la conducción 48, por una conducción de alimentación de agua 57, en una cantidad conveniente (por ejemplo de 5 a 50% en peso). La mezcla resultante puede ser descompuesta, en el separador 54, en una fracción acuosa que comprende agua, metanol y productos de oxidación del metanol, que es evacuada por la conducción 56 y una fracción que sobrenada de aceite, que sale por la conducción de reciclación 22 que conduce a la conducción de alimentación de alcohilbenceno 16. La fase acuosa puede ser eliminada del dispositivo por la conducción 56, pero se la envía preferentemente por una conducción de derivación 58, regulada por una válvula 60, a una zona de recuperación

de metanol, que se describirá con más detalle seguidamente.

El gas que proviene de la zona de reacción 10 puede ser tratado igualmente de cualquier manera deseada para recuperar de él los componentes de reciclación. Así, se le puede enviar al enfriador 62, en el que los componentes condensables son licuados y desde allí por una conducción 64 a un tambor 66, en el que el gas de colas es separado para ser evacuado por una conducción de evacuación de gas 68. El condensado de los productos de cabeza sale del tambor 66 por una conducción 70 que comprende una válvula de reducción de presión 72 y una bomba 74 que conduce a un separador 76, para la separación del condensado en una fase acuosa y una fase de condensado de alcohilbenceno. Se puede, si se desea, tratar el condensado de los productos de cabeza 70, en mezcla con el condensado 48 que proviene de la zona de vaporización por expansión brusca 34 anterior, cerrando la válvula 52 y abriendo la válvula 78 en una conducción de derivación 80 que conduce a la conducción de alimentación 70 del separador 76.

Se añade igualmente agua en la conducción de alimentación 70 por una conducción de alimentación de agua 82, para facilitar la separación de fases. Así, por ejemplo, por la conducción 82 se puede añadir agua en 5 a 50% en peso aproximadamente de la carga en el separador 76. En el separador 76, el condensado se descompone por gravedad, decantandose en una fracción que sobrenada de condensado de alcohilbenceno que sale por la conducción de reciclación 30, que conduce a la conducción de alimentación de alcohilbenceno 16.

La fase acuosa que comprende agua, metanol y

productos de oxidación del metanol, es evacuada por la conducción 84 para ser tratada seguidamente sola o en mezcla con la fase acuosa 56 que proviene del separador 54.

Con el fin de simplificar la descripción, se admitirá que la fase acuosa 56 y la fase acuosa 84 deben ser tratadas en mezcla. No obstante, se comprenderá que, si se desea, se pueden tratar separadamente las corrientes 56 y 84.

Las corrientes acuosas son enviadas a una zona de recuperación de alcohol, en la que el formiato de metilo y el metilal son transformados en ácido fórmico, formaldehido y metanol, y el metanol así regenerado, al mismo tiempo que el metanol que no ha reaccionado, es recuperado para ser reciclado. El ácido fórmico y el formaldehido, como subproductos, al mismo tiempo que el formaldehido y el ácido fórmico formados en la zona de reacción 10, son evacuados del dispositivo en solución acuosa.

La fase acuosa 84 que proviene del separador 76 es enviada al colector 88 y la fase acuosa que proviene del separador 54 (si es tratada separadamente) es enviada por las conducciónes 56 y 58 al colector 88.

Del colector 88 parte una conducción 92 regulada por una válvula 94 y que conduce a una primera columna de destilación 96. Una fracción de retorno, que comprende metanol, agua, ácido fórmico y formaldehido, es enviada igualmente a la columna 96 por una conducción de retorno 98 regulada por una válvula 100. En la columna de destilación 96, la corriente introducida es separada en una fracción acuosa de residuo que comprende agua, ácido fórmico y formaldehido, que es evacuada del dispositivo por la con-

ducción 102. Una fracción de destilado 104, que comprende metilal, metanol, y formiato de metilo, es enviada a una segunda columna de destilación 112, en la que se obtiene una fracción de residuo de metanol concentrado 114 que es enviada por un colector 116 a una conducción 28 de reciclación de metanol.

El producto de cabeza de la columna de destilación 112 es un concentrado de metilal y de formiato de metilo, que contiene igualmente metanol y que es enviado por la conducción de cabezas 118 al condensador 120 para ser tratado seguidamente de la manera que se describirá.

Las condiciones de destilación a adoptar en las columnas 96 y 112 se pueden escoger de cualquier manera deseada, para obtener el funcionamiento descrito. Por ejemplo, las columnas 96 y 112 pueden funcionar bajo una presión manométrica de 3,5 a 10,5 kg/cm^2 aproximadamente, con una temperatura de residuo de 66 a 316º C. aproximadamente (por ejemplo una temperatura de residuo de 66 a 177ºC, aproximadamente para la columna 96 y una temperatura de residuo de 93 a 204ºC. aproximadamente para la columna 112). La presión es suficiente para mantener en fase líquida la fracción de residuo deseada.

Se comprenderá, bien entendido, que en la practica real, las columnas 96 y 112, en lugar de ser columnas separadas, tal como se indica, podrían ser una sola columna de destilación en la que la fracción 118 sería una fracción de cabezas, la fracción de metanol 114 sería una fracción de destilado de corriente lateral y en la que la fracción acuosa 102 sería una fracción de residuo.

Conforme al presente invento, el concentrado

de metilal, de formiato de metilo y de metanol, que es licuado en el condensador 120, es tratado de una manera especial.

El condensado que proviene del enfriador 120 es evacuado por una conducción 122 que comprende una bomba 124 y que conduce a un colector 126, en el que el condensado es mezclado con agua introducida por una conducción de alimentación de agua 128, que comprende una bomba 130 y un recalentador 132. Aunque se puede añadir cualquier cantidad deseada de agua al colector 126 por la conducción 128, será preferible en general añadir un exceso estequiométrico de agua, con relación al metilal y al formiato de metilo, en la conducción de condensado 122.

Desde el colector 122, una mezcla de agua y de condensado es enviada por una conducción 134 a una zona de hidrolisis 136 de cualquier construcción deseada. Así, la zona de hidrolisis 136 puede ser un tambor de reacción, si se desea. Se obtienen sin embargo resultados particularmente interesantes cuando la zona de hidrolisis 136 comprende un reactor de hidrolisis tubular, como una prolongación de la conducción 134.

La mezcla de agua y de condensado sale del colector 136 preferentemente a una temperatura comprendida entre 38 y 316ºC. aproximadamente, y bajo una presión suficiente para mantener la mezcla en fase líquida. Dado que los productos que entran en el colector 136 no contienen ácidos, y dado que se utiliza preferentemente un exceso estequimétrico de agua, conforme a una realización preferida del invento, se proporciona calor a la mezcla recalentando el agua añadida por la conducción 128 al in-

312435

tercambiador de calor 132 bajo presión, de manera que la fracción acuosa 128 equilibre termicamente la corriente de carga 122, para dar a la mezcla la temperatura de reacción deseada.

A título de variante del procedimiento o de suplemento al procedimiento, la conducción de prolongación 136 puede estar rodeada al menos parcialmente de un dispositivo de caldeo apropiado, tal como un intercambiador de calor 138 representado en la figura 1.

El caudal del producto que constituye la carga en la conducción de prolongación tubular 134, se regulará preferentemente para asegurar un período de permanencia de 1 a 60 minutos aproximadamente y todavía más preferentemente, de 1 a 15 minutos aproximadamente. La temperatura de la mezcla puede estar comprendida convenientemente entre 38 y 316ºC. aproximadamente, y todavía más preferentemente entre 149 y 260ºC. aproximadamente.

Por causa de circulación, esencialmente del tipo de tapón, que se obtiene por el hecho de la utilización de un reactor de tipo tubular, la mezcla de reacción, en el extremo de salida del reactor tubular estará constituída por productos que han reaccionado en la medida deseada y que no están impurificados por productos nuevos.

El reactor tubular 134 está unido preferentemente con un colector 139 que pone en comunicación el conducto 134 con la conducción 98 de reciclación antes indicada. Bien entendido, entra dentro del marco del presente invento fraccionar la mezcla de reacción de la hidrolisis, que proviene del reactor 134, en una zona de fraccionamiento separada (no representada).

312435

No obstante, cuando la mezcla de reacción es reciclada directamente a la columna de destilación 96, el agua que ésta encierra puede ser eliminada del tratamiento, al mismo tiempo que el agua de reacción que es un subproducto, y contiene al estado disuelto ácido fórmico y formaldehido formados en el reactor 134. El metanol formado en el reactor 134, puede ser recuperado por la conducción de residuos 114 que proviene de la segunda columna de destilación 112 y el metilal y el formiato de metilo que no han reaccionado pueden ser reciclados pasando por la conducción de productos de cabeza 118, que proviene de la segunda columna de destilación 112.

El invento se ilustrará además por el ejemplo siguiente, que está dado a título ilustrativo y no como limitativo del marco de este invento. Cuando se indican partes, son partes en peso.

Ejemplo 1: Conducir un tratamiento contínuo para la fabricación de tereftalato de dimetilo haciendo reaccionar p-xileno con oxígeno molecular, en presencia de metanol en una zona de reacción 10. Las condiciones de reacción adoptadas pueden comprender una presión manométrica de 49 kg/cm^2 aproximadamente, una temperatura de 246ºC. aproximadamente, un período de permanencia de 0,8 horas aproximadamente y caudales de alimentación de 0,4 partes aproximadamente de metanol por la conducción 24 y de 0,4 partes aproximadamente de aire por la conducción 12, por cada parte de p-xileno nuevo y de p-xileno reciclado y de productos de transformación del p-xileno.

Cargar las fases de condensado acuoso que provienen de los separadores 54 y 76 en la zona de hidro-

lisis, para fraccionarlas bajo una presión de 3,5 a 7 kg/cm^2 y a una temperatura comprendida entre 66 y 204ºC. Así, en la columna 96, separar la carga en una fracción acuosa 102 que contiene agua, ácido fórmico y formaldehido. Retirar una fracción de destilado 104 de la torre 96 y enviar esta fracción a la torre 112 para fraccionarla en una fracción 114 de reciclación de residuo constituída por metanol, y una fracción de cabezas 118 compuesta principalmente por metilal, formiato de metilo y metanol.

Someter las cantidades sacadas de la fracción 118 a hidrolisis en una zona de hidrolisis a una temperatura de 177ºC. aproximadamente y bajo una presión de 5,25 kg/cm^2 durante tiempos variables, en presencia de un exceso estequiométrico de agua.

La composición del producto que constituye la carga del reactor de hidrolisis y la composición del producto de hidrolisis al final del período de reacción indicado, se exponen en la tabla I aneja. De los analisis en el espectrografo de masas de la tabla I, se puede observar que se produce una hidrolisis importante del metilal después de solamente un período de reacción de 2 minutos aproximadamente y que ha comenzado la hidrolisis del formiato de metilo. Se observará que al cabo de 4 minutos aproximadamente, la hidrolisis del metilal y del formiato de metilo es sensiblemente completa. Así, no hay cambio importante en la composición en metanol en el producto de 4 minutos y en el producto de 8 minutos.

Cuando se fabrica tereftalato de dimetilo por oxidación con aire, en fase líquida, de p-xileno en presencia de metanol, los productos de reacción que se for-

man por la acción catalitica reciproca del p-xileno con el oxígeno molecular y el metanol, comprenden componentes de la mezcla de reacción muy variados, comprendiendo agua, formaldehido, ácido fórmico, metanol, metilal, formiato de metilo, p-xileno que no ha reaccionado, alcohol p-tolilico, aldehido p-tolilico, ácido p-toluico p-toluato de metilo, tereftalato monometilico, tereftalato dimelitico, p,p'-bitolilo p-toluato de p-tolilo, etc. En el caso en que la mezcla de reacción contenga menos de 3% en peso aproximadamente de metanol, se pueden encontrar igualmente presentes cantidades importantes de ácido tereftalico, al mismo tiempo que sales metalicas del ácido tereftalico, proviniendo el metal de un catalizador de oxidación constituido por un metal pesado polivalente.

La recuperación de tereftalato de dimetilo sensiblemente exento de impurezas a partir de una mezcla de reacción de esta complejidad trae consigo numerosos problemas. Así, los componentes de la mezcla de reacción varían en una gran medida en lo que concierne al punto de ebullición, la estabilidad y las características de solubilidad, (es decir la solubilidad en agua, en metanol , en aceite, etc.).

El presente invento aporta una solución a estos problemas así como a problemas afines.

En pocas palabras, según el presente invento, una parte de la mezcla de reacción es retirada de la zona de reacción y separada en una fracción ligera en fase de vapor que comprende agua, metanol y sus productos de oxidación, p-xileno que no ha reaccionado, productos ligeros de transformación parcial del p-xileno, como el aldehido p-to-

312435

lilico, el alcohol p-tolílico y el ácido p-toluico. Se pueden encontrar igualmente cantidades menores de productos pesados de la transformación del p-xileno. La fase de vapor ligera puede ser tratada independientemente del resto de la mezcla de reacción para recuperar el metanol, el p-xileno y los productos de oxidación parcial de p-xileno, para reciclarlos. El residuo (producto de oxidación pesado) que proviene de la operación de fraccionamiento (compuesto principalmente de productos pesados de la transformación del p-xileno) es enviado entonces a una zona de mezcla en la que es puesto en contacto con una cantidad de metanol suficiente para solubilizar completamente el tereftalato de dimetilo. Con el fin de reducir al mínimo la cantidad de metanol, es preferible solubilizar el producto de oxidación pesado con metanol, a una temperatura comprendida entre 60 y 93ºC. aproximadamente. La cantidad de metanol necesaria con este fin, está comprendida normalmente entre 0,5 y 5 volúmenes de metanol por volúmen de producto oxidado pesado; siendo ésto una cantidad de metanol suficiente para solubilizar casi completamente el tereftalato de dimetilo. Si la mezcla de reacción contiene inicialmente ácido tereftálico precipitado, el ácido tereftálico precipitado no se disuelve. En este caso, en consecuencia, se centrifuga la solución caliente del producto de la reacción para retirar el ácido tereftálico solido u otros residuos insolubles.

El filtrado de esta etapa, o la solución que proviene de la zona de solubilización (si no hay residuos precipitados) es entonces enfriado a una temperatura suficiente para precipitar selectivamente el tereftalato de dimetilo. Se puede realizar ésto por ejemplo enfriando la

solución a una temperatura de 21 a 43ºC.aproximadamente. La papilla líquida resultante de cristales de tereftalato de dimetilo puede ser tratada entonces (por ejemplo por centrifugación, filtración, etc.) para separar la papilla líquida en una fracción sólida de tereftalato de dimetilo cristalizado y una fracción de filtrado.

Se puede disolver entonces la fracción de filtrado, expansionandola bruscamente, en una fracción de destilado de metanol a reciclar hacia la zona de mezcla y en una fracción de residuos que comprende productos de oxidación parcial del p-xileno, a los que se puede reciclar hacia la zona de reacción. Si se utilizan alcoholes distintos que el metanol para la solubilización, se introducen impurezas en el tereftalato de dimetilo que constituye el producto. Si se intenta precipitar el tereftalato de dimetilo directamente a partir de la mezcla de reacción resultan introducidas en los cristales grandes cantidades de impurezas.

Refiriéndose ahora a la figura 2, se describe en ésta una zona de reacción 10 en la que se introduce contínuamente metanol, aire y p-xileno por las conducciones de alimentación 12, 14 y 16, reguladas respectivamente por las válvulas 18, 20 y 22.

Se introduce igualmente, según las necesidades, en la zona de reacción 10 (por ejemplo por una conducción de alimentación de catalizador 24 regulada por una válvula 26), una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de oxidación a base de metal pesado, por ejemplo las sales (por ejemplo los toluatos, acetatos, naftenatos, estearatos, etc.) de cobalto y de manganeso. Se mantienen

condiciones de transformación apropiadas, tales como, por ejemplo, una presión comprendida entre 35 y 70 kg/cm^2 y una temperatura comprendida entre 177 y 288ºC. Se ponen en correlación la temperatura, la presión, la concentración en catalizador, los caudales de alimentación de aire, de metanol y de p-xileno para asegurar la presencia de metanol libre y preferentemente de 1 a 15% en peso aproximadamente de metanol libre en la mezcla de reacción. Por causa de este hecho, se produce una reacción mutua en la fase líquida entre el p-xileno, el metanol y el oxígeno molecular para formar una mezcla de reacción que comprende metanol que no ha reaccionado, p-xileno que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol y productos de transformación del p-xileno, como el aldehido p-tolilico, el alcohol p-tolilico, el ácido p-toluico, el p-toluato de metilo, el tereftalato monometilico, el ácido tereftalico y el tereftalato dimetílico.

Los gases residuales, que comprenden nitrógeno (cuando la fuente de oxigeno molecular es aire), óxidos de carbono, la mayor parte del agua de reacción obtenida como subproducto, metanol que no ha reaccionado, sus productos de oxidación parcial y p-xileno que no ha reaccionado y sus productos de oxidación parcial, salen de la zona de reacción 10 por una conducción de ventilación 30 que conduce a una zona de tratamiento 32 de los gases residuales, que se describirá seguidamente.

Una corriente de producto líquido sale de la zona de reacción 10 para entrar en una zona de separación 46 por una conducción 34 que comprende una válvula de reducción de presión 36 para reducir casi hasta la presión atmos-

312435

férica la presión ejercida sobre la mezcla de reacción en fase líquida, de manera que se produce al menos una vaporización espontánea al menos parcial de los componentes ligeros de los productos de la reacción y un enfriamiento del resto del producto de la reacción. Con el fin de obtener un producto de oxidación pesado compuesto principalmente por productos pesados de la transformación del p-xileno (p-toluato de metilo y mas pesados), es necesario en general proceder a una aportación de calor. Por ejemplo, se puede separar la corriente de producto líquido en una fracción de vapor que sale por la conducción 48, que conduce a la zona de tratamiento de los gases residuales 32 y en una fracción líquida que sale por una conducción 60 que comprende una bomba 62 y que tiene una conducción de reciclación 64 que comprende un recalentador 66, para mantener una temperatura deseada, (por ejemplo 166 a 182ºC) en el fondo de la zona 46.

El producto de cabeza 48 puede ser enviado a la zona de tratamiento de los gases residuales 32, o bien la fracción de vapores puede ser tratada separadamente. En todos los casos, el condensado que proviene de los gases residuales y la fracción de cabezas condensada 48, son tratados, bien juntos (como se ha representado) bien separadamente, para retirar el agua que es un subproducto de reacción y los productos de combustión del metanol, respectivamente por las conducciones 50 y 52. El gas de colas, tal como nitrógeno, anhidrido carbónico y óxido de carbono, es evacuado a la atmosfera por la conducción 54. El metanol recuperado es reciclado hacia la conducción de alimentación de metanol 12 por una conducción de reciclación 56

y el p-xileno que no ha reaccionado y los productos de transformación del p-xileno son reciclados hacia la conducción de alimentación de p-xileno 16 por la conducción de reciclación 58.

Se envía el producto de oxidación pesado caliente 60 a una zona de mezcla 70, al mismo tiempo que metanol, obtenido de una manera que se describirá, e introducido por una conducción 72 que comprende una bomba 73. Se introducen en la zona 70 de 0,5 a 5 volúmenes aproximadamente de metanol (y preferentemente de 1 a 1,5 volúmenes aproximadamente de metanol) por cada volúmen de producto de oxidación ligero 60. Aunque la zona de mezcla 70 se puede construir de cualquier manera deseada, es preferentemente una zona de mezcla provista de una sección de reflujo 75 que comprende dispositivos de enfriamiento apropiados tal como un serpentín de enfriamiento 71. Conforme a esta forma de realización, el metanol líquido que se encuentra a cualquier temperatura conveniente (por ejemplo entre 38 y 66ºC.) es al menos parcialmente vaporizado cuando es puesto en contacto con el producto de oxidación caliente introducido por la conducción 60 y el metanol vaporizado es enfriado y devuelto gracias a una sección de reflujo 75. Resulta de ésto que, utilizando caudales de alimentación de metanol apropiados y previendo una capacidad de enfriamiento adecuada para los caudales de alimentación utilizados, la mezcla de metanol y de producto de oxidación en la zona 70 puede ser llevada a una temperatura (por ejemplo comprendida entre 60 y 93ºC. aproximadamente) tal que el producto de oxidación pesado sea enfriado en el curso del mezclado en la zona de mezcla.

312435

La mezcla así preparada es evacuada de la zona 70 por una conducción 74 que comprende una bomba 76 y regulada por una válvula 78 que conduce a una zona de cristalización 80. En el caso en que la evacuación del residuo 74 contuviese cantidades menores de ácido tereftálico no disuelto o de otros residuos insolubles, se la envía primeramente por una conducción de derivación 79, regulada por una válvula 79a, a una zona de separación tal como una centrifugadora 81, en la que el producto sólido es separado para ser evacuado por una conducción 84. El filtrado es reciclado por una conducción 86 regulada por una válvula 88 hacia la conducción 74, que va a la zona de cristalización 80.

La zona de cristalización 80 puede estar construida de cualquier manera deseada, como por ejemplo un recipiente de reposo provisto de serpentines de enfriamiento o de una recirculación por bombas, etc. Más preferentemente todavía, la zona de precipitación 80 es un cristalizador del tipo de vacío, provisto de un fondo 82 para reunir una papilla líquida de tereftalato de dimetilo cristalizado en unas aguas madres que comprenden el resto de los componentes de la carga 74, y una sección de reflujo 83 provista de un dispositivo de enfriamiento apropiado tal como un serpentin de enfriamiento 87 para enfriar los componentes vaporizados del producto 74, a fin de hacerlos volver a la parte inferior de la zona 80. Operando de esta manera, el producto cargado 74 puede ser enfriado a una temperatura de 21 a 43ºC. aproximadamente, para obtener una precipitación selectiva del tereftalato de dimetilo.

La papilla líquida así preparada es evacuada del fondo 82 por una conducción 89 que comprende una bomba

90, que conduce a una zona de separación tal como una centrifugadora 96.

En la centrifugadora 96, la papilla líquida es separada por centrifugación en una fracción de tereftalato de dimetilo que es evacuada por la conducción 98 y en una fracción de filtrado, que es evacuada por una conducción 100 que comprende una bomba 102 y un recalentador 104.

El filtrado 100 es calentado en el recalentador 104 a una temperatura suficiente para determinar la vaporización del metanol, que se realiza en una zona de vaporización por expansión brusca 106. La fracción de vapores de metanol sale por la parte superior por una conducción 108 que comprende un condesador 110, en el que el metanol es enfriado a una temperatura inferior a su punto de ebullición. El metanol así licuado es devuelto a la zona de mezcla 70 por la conducción de retorno 72. Se pueden compensar de tiempo en tiempo las pérdidas de metanol añadiendo metanol nuevo por una conducción de alimentación de metanol 114, regulada por una válvula 116. El metanol nuevo debe tener un contenido en metanol inferior a 2% en peso aproximadamente, para reducir al mínimo la hidrolisis en el curso de la purificación.

El producto de oxidación pesado que proviene de la zona de vaporización por expansión brusca 106 es evacuado por una conducción de reciclación 118 que conduce a la conducción de alimentación de xilenos 16.

Ejemplo 2: Hacer reaccionar metanol y oxígeno con p-xileno en una zona de reacción, a una temperatura de 246ºC. aproximadamente y bajo una presión manométrica de

49 kg/cm^2 aproximadamente, en presencia de un catalizador de naftenato de cobalto (período de permanencia medio 0,8 horas) utilizando una reciclación total del metanol, del p-xileno y de los productos de transformación parcial del p-xileno que provienen de la zona de tratamiento de los gases residuales 32, representados en la figura 2, y una reciclación del producto de oxidación pesado 118 que proviene de la zona de vaporización por expansión brusca 106. Introducir metanol p-xileno y aire a un caudal tal que el gas residual 30 esté casi completamente exento de oxigeno molecular y tal que la mezcla de reacción en fase líquida contenga de 5 a 10% en volúmen aproximadamente de metanol libre.

El resultado de ésto es que se obtiene una mezcla de reacción líquida con la composición indicada en la tabla II.

TABLA II

Componentes	Peso %
1. Agua	1,6
2. Metanol y productos de combustión parcial del metanol	9,1
3. p-xileno	12,6
4. Tereftalato de dimetilo	24,9
5. Productos de transformación parcial del p-xileno	51,8

Recoger la mezcla de reacción líquida, y vaporizar por expansión brusca la mezcla de reacción líquida bajo una presión próxima a la de la atmósfera y a 177ºC. aproximadamente. Por este hecho, el metanol, los productos

de combustión parcial del metanol, el p-xileno que no ha reaccionado y los productos de transformación parcial del p-xileno salen en cabeza, de manera que se obtiene una fracción de colas (productos de oxidación pesados) que contienen tereftalato de dimetilo, tereftalato monometílico, productos de transformación parcial del p-xileno y p-xileno que no ha reaccionado, con la composición indicada en la tabla III.

TABLA III

Componentes	Peso %
1. Agua	Casi 0,0
2. Metanol y productos de combustión parcial del metanol	Casi 0,0
3. p-xileno	8,7
4. Tereftalato dimetílico	30,1
5. Productos de transformación parcial de p-xileno	61,2

Disolver la fracción de producto oxidado pesado, obtenida de esta manera, en 1,3 volúmenes aproximadamente de metanol, a una temperatura de 66ºC. aproximadamente. El producto de la reacción se disuelve completamente.

Enfriar la solución resultante a una temperatura de 32ºC. aproximadamente y mantener la solución enfriada a esta temperatura durante una media hora aproximadamente, de manera que precipite el tereftalato de dimetilo.

La torta de filtro, una vez lavada con acetona, tiene una pureza de aproximadamente 99%.

La solicitante ha descubierto igualmente que se encuentra delante de serios problemas al intentar producir dicarbometoxibencenos a partir de xilenos por oxidación

312435

catalítica en fase líquida de xileno con oxígeno molecular en presencia de metanol pero en ausencia de activadores tales como activadores a base de bromo, reciclando contínuamente, por causa de los efectos de dilución y de las reacciones secundarias que tienden a impedir o suprimen completamente las reacciones de oxidación y de esterificación que son necesarias para un funcionamiento del tipo con reciclación.

La solicitante ha descubierto además que se pueden resolver estos problemas, así como problemas relacionados, creando un procedimiento del tipo de reciclación contínua, en el que un dimetilbenceno nuevo y los productos reciclados de la transformación del xileno son puestos en contacto en una zona de reacción, en fase líquida, con oxígeno molecular en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador de oxidación soluble a base de metal pesado polivalente, exento de bromo, y con metanol, en condiciones de reacción generalizadas que comprenden un período de permanencia de 0,2 a 2 horas aproximadamente, una temperatura de reacción comprendida entre 177 y 288ºC. y una presión manométrica de reacción comprendida entre 35 y 70 kg/cm^2 aproximadamente, que están en relación entre sí y con los caudales de alimentación de xileno, de aire, y de metanol, para mantener en la fase líquida de 1 a 5% en peso aproximadamente de agua y de 2 a 15% en peso aproximadamente de metanol libre. Se obtienen los mejores resultados cuando la mezcla de reacción líquida contiene de 1 a 3% en peso aproximadamente de agua y de 3 a 8% en peso aproximadamente de metanol libre.

Cuando se hace reaccionar catalíticamente un

312435

xileno con oxígeno molecular en fase líquida en presencia de metanol en las condiciones antes descritas, la velocidad de producción de ácido por las reacciones de oxidación en cuestión está equilibrada por la velocidad de esterificación, de manera que no es necesario purgar del dispositivo subproductos potencialmente transformables, para impedir la acumulación de cantidades excesivas de uno o de varios componentes.

Es sorprendente que se puedan obtener las velocidades equilibradas para las dos reacciones químicas de semejantes (reacciones de oxidación y reacciones de esterificación) por que al menos una parte de los productos de las reacciones de oxidación ejerce un efecto contrario sobre las reacciones de esterificación, y por que el metanol y al menos una parte de los productos de esterificación ejercen un efecto contrario sobre las reacciones de oxidación. Por ejemplo, los productos de oxidación del metanol, el xileno y determinados de sus productos intermedios de oxidación tales como los aldehidos toluicos y los alcoholes toluicos, sirven de diluyentes indeseables desde el punto de vista de una buena esterificación, y el agua, que es uno de los principales subproductos de la oxidación, es igualmente el principal subproducto de la reacción de esterificación. De una manera análoga, principalmente con excepción de los toluatos de metilo, los componentes de la reacción y los productos de las reacciones de esterificación, tales como el metanol, los ácidos toluicos, los ftalatos monometilicos y los ftalatos dimetilicos son no solamente diluyentes indeseables en lo que concierne a las reacciones de oxidación, sino que también constituyen una

312435

fuente desde la que se pueden formar vestigios de potentes inhibidores de oxidación por reacciones secundarias indeseables. Resulta igualmente una dilución por causa de los subproductos formados por las reacciones secundarias. Así, la oxidación parcial del metanol tiene como consecuencia la formación de cantidades importantes de formaldehido, de ácido fórmico, de metilal y de formiato de metilo, mientras que los productos intermedios del xileno reaccionan para formar cantidades menores de productos tales como los toluatos de tolilo, bitolilos, ácidos benzoico y benzoato de metilo. Tal como se expondrá mas tarde con más detalles, el problema de la dilución es decisivo en lo que concierne a las reacciones de oxidación (que son reacciones en cadena) por que una dilución excesiva de los componentes oxidables de la mezcla de reacción "perjudica" a los componentes oxidables en una medida suficiente para impedir las reacciones de oxidación.

El procedimiento del presente invento es sorprendente no solamente por causa de las velocidades de oxidación y de esterificación equilibradas que se obtienen en el curso de un funcionamiento contínuo, sino igualmente por el hecho de que se obtienen las velocidades de reacción equilibradas sin purgar productos intermedios de la serie de reacciones xileno-ftalato de dimetilo por que el equilibrio se obtienen en condiciones que conducen a buenas velocidades de producción de ftalato de dimetilo, por que se obtienen buenas selectividades tanto del xileno como del metanol en ftalato de dimetilo, por que se reduce al mínimo el tratamiento aguas abajo necesario para la recuperación de las corrientes de reciclación, etc.

Se introducen los productos principales de la carga (xileno, metanol y oxígeno molecular) preferentemente según las exigencias. En general las necesidades son suficientes para equilibrar la eliminación neta desde el dispositivo de dicarbometoxibenceno y de los subproductos. Así, por cada mol de xileno que se debe introducir, es necesario, en general, introducir de 3 a 6 moles aproximadamente de metanol y de 5 a 10 moles aproximadamente de oxígeno molecular.

La transformación de metanol en subproductos del tipo de productos de oxidación tales como el metilal, el formiato de metilo, el ácido fórmico y el formaldehido, representa una falta de selectividad para el procedimiento, ya que estos productos son subproductos que es preciso eliminar para que no aparezcan en el producto dicarbometoxi deseado. No obstante, operando conforme al presente invento, la vaporización espontánea del metanol en la mezcla de reacción se suprime en gran medida, de manera que la pérdida neta de metanol en subproductos constituye de 25 a 75 moles % aproximadamente del metanol nuevo introducido en el tratamiento.

A título de ejemplo particular de lo que antecede, se procede a un tratamiento contínuo con reciclación total, para la producción de tereftalato de dimetilo por oxidación contínua de p-xileno en fase líquida en presencia de metanol libre y de 10 millonesimas aproximadamente de naftenato de cobalto (con relación al peso de cobalto) en la zona de reacción. El reactor es preferentemente un reactor de acero inoxidable o un reactor encamisado o revestido de un metal que no sea un desactivador de

la reacción de oxidación y de esterificación (por ejemplo cobre). Existe interés en que el reactor esté revestido de un metal que resista a la corrosión por los ácidos orgánicos que se encuentran en la mezcla de reacción. Así es como existe interés en evitar el acero al carbono. Otros revestimientos que pueden convenir comprenden por ejemplo el vidrio, el titanio, etc. Introducir metanol nuevo y metanol de reciclación según un caudal de alimentación total de metanol de 0,5 partes aproximadamente por cada parte de p-xileno nuevo y de p-xileno reciclado y de productos de transformación parcial del p-xileno introducidos. Difundir aire en la zona de reacción con un caudal de 0,4 partes aproximadamente por cada parte de productos del tipo de xileno introducidos. Se introducen el metanol nuevo y el p-xileno nuevos, según las necesidades para mantener la relación en peso antes indicada. Recuperar tereftalato de dimetilo de 86% de pureza, a razón de 1,1 partes aproximadamente por cada parte de xileno nuevo. El período medio de permanencia en la zona de reacción 10 es de 0,8 horas aproximadamente (es decir 0,8 volúmenes de carga total por volúmen de espacio de reacción y por hora). En estas condiciones, se retiran de la zona de reacción dos partes aproximadamente de vapor por cada parte de producto líquido evacuado. En la zona de reacción, la mezcla de reacción contiene 1,5% en peso aproximadamente de agua, 7% en peso aproximadamente de metanol libre, 25% en peso aproximadamente de tereftalato de dimetilo, 13% en peso aproximadamente de p-xileno libre, 48% en peso aproximadamente de productos de transformación del p-xileno (distintos que el tereftalato de dimetilo) y 2% en peso aproximadamente

de productos de oxidación del metanol.

Fraccionar la corriente de producto líquido en una zona de vaporización por expansión brusca, para dar una fracción de producto de oxidación líquido pesado, exento de productos del tipo de metanol y que contiene una cantidad concentrada (por ejemplo 40% en peso aproximadamente) de productos diacidos, Tratar esta fracción en una zona de recuperación de producto, por ejemplo por recristalización en solución en metanol, para dar como producto un tereftalato de dimetilo con una pureza que pasa de 80% en peso aproximadamente y una fracción de reciclación de productos de transformación del xileno.

Enviar a un enfriador la fracción de vapores que proviene de la zona de reacción y enfriar la mezcla a una temperatura de 38ºC. aproximadamente, para licuar en ésta los componentes condensables y enviar los productos condensables, al mismo tiempo que la fracción de cabeza de la zona de vaporización por expansión brusca, a una zona de separación, para separarla en una fracción de gases residuales, una fracción de aceite que comprende xileno y productos de transformación del xileno, y una fase acuosa.

Introducir la fase acuosa en una zona de fraccionamiento para separarla en una fracción de destilado ligero de oxidación del metanol, en una fracción intermedia de destilado de metanol y en una fracción acuosa pesada.

En estas condiciones, se pueden efectuar operaciones de reciclación total contínuas en períodos de tiempo prolongados, con una selectividad del p-xileno consumido para el tereftalato de dimetilo, de 90% aproximadamente, y una selectividad del metanol consumido para el

312435

tereftalato de dimetilo, de 35% aproximadamente.

Si se intenta reducir la concentración en agua en la mezcla de reacción a 0,5% en peso aproximadamente, reduciendo la presión manométrica de reacción a 42 kg/cm^2 aproximadamente, al tiempo que se mantiene constante la concentración en metanol, la fracción de vapores que sale de la zona de reacción aumenta mucho de volúmen hasta pasar de 6 partes aproximadamente de vapor por cada parte de producto líquido en dicha zona, y es necesario aumentar el caudal de alimentación en metanol para compensar la vaporización aumentada de metanol, y aumentar el caudal de reciclación de condensado de p-xileno para compensar la vaporización aumentada del p-xileno y de los productos de transformación del p-xileno. Además, se produce una neta disminución de la selectividad del metanol. Esto representa no solamente una fuerte pérdida desde el punto de vista económico por causa de la mayor importancia de las instalaciones necesarias para tratar el producto vaporizado y por causa de las pérdidas más importantes en subproductos del metanol, sino que ésto representa igualmente una pérdida de capacidad de producción por causa de la disminución resultante del período de permanencia medio de los productos del tipo de xileno en la zona de reacción. Se tropieza igualmente con problemas serios si se recurre al expediente que consiste en aumentar la temperatura de reacción, ya que un aumento de la vaporización hará de nuevo desprenderse mas vapores y tendrá de nuevo como consecuencia una disminución de las selectividades.

Si se disminuye la concentración en metanol a menos de 1% en peso aproximadamente, (lo que se puede hacer

312435

disminuyendo el caudal de alimentación en metanol, aumentando la temperatura o disminuyendo la presión o con una combinación de ambas cosas, entonces cambia la composición de la mezcla de reacción y la concentración en ácidos aromáticos como el ácido toluico resulta grandemente aumentada. Esto no solamente disminuye las velocidades de producción, sino que también conduce a reacciones secundarias que tienen por consecuencia la formación de cantidades inhibidoras de inhibidores de oxidación. Si la concentración en metanol aumenta a más de 15% en peso, se produce una dilución excesiva de la mezcla de reacción y se retarda la reacción de oxidación, o incluso se interrumpe completamente.

Si se permite a más 5% en peso aproximadamente de agua acumularse en la fase líquida, ésto retarda o incluso impide completamente la reacción de oxidación.

Es necesario eliminar al menos una parte principal del agua que se forma durante la reacción, de manera que la mezcla de reacción no contenga más de 5% en peso aproximadamente de agua, y se llega a ésto comodamente efectuando la reacción a una temperatura que esté próxima al punto de ebullición del agua a la presión utilizada. No obstante, la vaporización del agua tiene también como consecuencia una vaporización de otros componentes de la mezcla de reacción en una medida importante, de manera que el metanol que no ha reaccionado, los productos de oxidación del metanol, el alcohilbenceno que no ha reaccionado y los productos de transformación del alcohilbenceno, son vaporizados y abandonan la zona de reacción al mismo tiempo que el agua vaporizada y los componentes del gas residual (por ejemplo nitrógeno, óxido de carbono, anhidrido carbónico).

Por causa de la cantidad relativamente importante en el vapor de compuestos que no han reaccionado o que no han reaccionado más que parcialmente, existe interés en tratar este vapor para recuperar de él los componentes de valor. La solicitante ha descubierto sin embargo que ésto plantea serios problemas, particularmente cuando se opera con reciclación.

Cuando el vapor que proviene de la zona de reacción es enfriado a una temperatura suficiente para licuar en él los componentes condensables, el condensado así obtenido está compuesto de una mezcla de agua, de metanol, de productos de oxidación del metanol, de alcohilbenceno y de productos de transformación del alcohilbenceno. Normalmente, se podría esperar que el metanol, los productos de oxidación del metanol y el agua se separasen del alcohilbenceno y de los productos de transformación del alcohilbenceno para formar una fase acuosa pesada que podría ser separada de la fase de condensado de alcohilbenceno por cualquier técnica apropiada de separación de fases, tal como por decantación por gravedad. No obstante, la presencia de grandes cantidades de metanol en la fase acuosa tiende a disminuir la densidad de la fase acuosa, mientras que la concentración en productos de transformación del alcohilbenceno en la fase de alcohilbenceno tiende a aumentar la densidad de la fase de condensación de alcohilbenceno. Así, la diferencia normal de densidad que existe entre el agua y el aceite tiende a ser reducida al mínimo en lo que concierne a los componentes del condensado y, en consecuencia, incluso en las condiciones más favorables, la fuerza motriz para la separación de fases (es decir la

312437

diferencia entre la densidad de la fase de aceite y la de la fase acuosa) disminuye considerablemente, de manera que son precisos largos períodos de decantación. Además, incluso un aumento moderado de la concentración en productos de transformación del alcohilbenceno en la fase de condensado de alcohilbenceno, conduce en realidad a una inversión de la diferencia normal de densidades, y la fase de condensado de alcohilbenceno resulta más pesada que la fase acuosa. Esto tiene como consecuencia una inversión de fases. En una situación intermedia, las concentraciones de los diversos componentes presentes, pueden ser tales que el condensado esté constituído por una sola fase que contenga a la vez el alcohilbenceno y los componentes del agua, contrariamente a las fases separadas de agua y de aceite que serían de esperar normalmente, o bien la fase acuosa y la fase aceite tengan densidades aproximadamente iguales y no se separen. Igualmente además, los cambios de composición exigidos, para determinar los cambios anteriormente indicados de la relación de densidades, son poco importantes, de manera que incluso cambios poco importantes de la composición del condensado tienen como consecuencia cambios importantes de sus velocidades de decantación observadas. La consecuencia de ésto es que, a menos de tomar precauciones especiales, no es posible obtener una separación de fases segura del condensado con una fase de condensado que sobrenada de alcohilbenceno, durante un funcionamiento contínuo.

Se ha descubierto además, conforme al presente invento, que son necesarias técnicas de tratamiento especiales si se debe realizar efectivamente un tratamiento

contínuo sobre vapores que provienen de la zona de reacción.

En resúmen, y conforme al presente invento, los vapores, que provienen de una zona de reacción en la que un alcohilbenceno es oxidado catalíticamente con oxígeno molecular en presencia de metanol, son enfriados para licuar sus componentes, condensables y los líquidos condensables son separados del gas residual y descompuestos en una fracción acuosa y en una fracción de condensado de gas residual de alcohilbenceno, en presencia de cantidades de agua suplementarias además de la cantidad de agua normalmente presente en el vapor.

Así, se puede obtener la separación de fases de una manera segura añadiendo agua al condensado en cantidades importantes (por ejemplo añadiendo de 5 a 50% en peso aproximadamente de agua con relación al peso total del condensado, o sobre una base diferente, de 15 a 100% de agua en peso aproximadamente con relación al peso de la fase acuosa). Es deseable frecuentemente eliminar selectivamente los productos de transformación pesados del alcohilbenceno.

Conforme a una forma de realización preferida de este invento, el vapor que proviene de la zona de reacción es pre-enfriado para eliminar selectivamente al menos una parte de estos monocarboxi bencenos y de los componentes más pesados que se pueden encontrar y el resto del vapor es tratado entonces como se acaba de describir.

Ejemplo 3: Comenzar un tratamiento contínuo con reciclación total, para la producción de tereftalato dimetílico partiendo de p-xileno, de metanol y de oxígeno

en un aparato para reacciones contínuas. Poner el reactor bajo la presión manométrica de 49 kg/cm^2 aproximadamente e introducir p-xileno recientemente fabricado (de 98,6% de pureza) en la zona de reacción, conteniendo el xileno nuevo una cantidad de naftenato de cobalto suficiente para proporcionar 5 millonesimas aproximadamente de cobalto disuelto en la fase líquida. Introducir aire a razón de 0,4 partes aproximadamente por parte de p-xileno. Una vez comenzada la reacción de oxidación, introducir metanol a razón de 0,4 partes aproximadamente de metanol por cada parte de p-xileno. Comenzar las operaciones de reciclación.

Así, tratar una corriente de gas residual después de su salida del reactor por la conducción de gases residuales enfriandola en un enfriador para condensar los componentes licuables, y después separando el gas de cola del condensado en un tambor previsto a este efecto. Introducir el condensado en un separador y añadir 25% en peso aproximadamente de agua al condensado. Prever una línea de toma de muestras aguas arriba de la conducción de adición de agua.

En el separador, el condensado se descompone por separación por gravedad en una fase que sobrenada de condensado de xileno, que es reciclada hacia la conducción de alimentación en xileno, y en una fracción acuosa que es fraccionada en una zona de destilación para la recuperación del metanol. El metanol recuperado es reciclado hacia la conducción de alimentación en metanol.

Sustraer del reactor una corriente de producto líquido y enviarla a una zona de vaporización por ex-

312435

pansión brusca y separarla allí en un producto de oxidación pesado y en una fracción de cabeza que es condensada en un segundo enfriador. Introducir el condensado en un segundo separador. Añadir al condensado 25% en peso aproximadamente de agua.

El condensado se descompone, en el segundo separador, en una fase que sobrenada de condensado de xileno, que es reciclado hacia la conducción de alimentación en xileno y en una fase inferior acuosa, que es fraccionada en una zona de destilación para recuperar el metanol, que es reciclado en la conducción de alimentación de metanol.

El producto de oxidación pesado es introducido en una zona de recuperación en la que el tereftalato de dimetilo es separado del producto de oxidación pesado por cristalización selectiva. El resto del producto de oxidación pesado es reciclado hacia la conducción de alimentación de xileno.

A medida que las operaciones de reciclación se suceden, disminuir progresivamente el caudal de alimentación en p-xileno nuevo y el caudal de alimentación en metanol nuevo de manera que la carga del reactor comprenda 0,5 partes aproximadamente de la carga total de metanol (con relación tanto al metanol fresco como al metanol reciclado) por cada parte de producto del tipo de xileno (con relación al xileno nuevo, al p-xileno reciclado y a los productos de transformación del p-xileno, reciclados). Se introducen 0,4 partes aproximadamente de aire por cada parte de producto del tipo de xileno. Mantener en la zona de reacción condiciones que comprenden una presión manométrica de 49

312435

JUN 1965

kg/cm^2 aproximadamente y un período medio de permanencia de 0,8 horas aproximadamente.

El tereftalato de dimetilo recuperado en la zona de recuperación, cuando se conducen las operaciones tal como se ha descrito, se eleva a 1,1 partes aproximadamente de productos sólidos de la torta de filtro por cada parte de carga de p-xileno nuevo y tiene una pureza de 86% aproximadamente. En lo que concierne a la reciclación, se recicla entre todo un total 13 partes aproximadamente de producto del tipo de p-xileno. Se reciclan 3,2 partes aproximadamente de metanol por cada parte de p-xileno recientemente cargado.

En estas condiciones se ha comprobado que la composición de la fase vapor y la composición de la fase líquida que salen de la zona de reacción son las indicadas en la tabla IV. Es preciso igualmente observar que se retiran dos partes aproximadamente de vapor por cada parte de líquido retirado.

TABLA IV

Composición del producto

Componentes	Producto líquido % en peso	Producto en forma de vapor % en peso
1. Agua	1,6	5,6
2. Metanol	6,8	21,1
3. Subproductos del metanol (1)	2,3	7,2
4. p-xileno	12,9	22,8
5. Productos de transformación del xileno (2)	48,1	12,3

312-35

TABLA IV (cont.)

Componentes	Producto líquido % en peso	Producto en forma de vapor % en peso
6. Otros (4)	2,7	0,4
7. Tereftalato de dimetilo	24,6	2,3
8. Oxígeno	-	0,9
9. Oxido de carbono	-	1,2
10. Nitrógeno	-	26,2

(1) Formaldehido, ácido fórmico, metilal, formiato de metilo.

(2) Alcohol p-tolilico, aldehido p-tolilico, ácido p-toluico, p-toluato de metilo.

(4) P-p'—bitolilo, p-toluato de p-tolilo y ácido y esteres formados a partir de las impurezas del p-xileno y productos de descomposición del catalizador.

Retirar del segundo separador muestras de la fase de condensado de xileno y del primer separador muestras de la fase de xileno. Se comprueba que tienen casi la misma densidad de 0,89 aproximadamente. Cuando se mide la densidad de muestras de la fase acuosa del segundo separador y de la fase acuosa del primer separador, se comprueba que tienen aproximadamente densidades casi iguales de 0,92 aproximadamente. Así, incluso con la adición de agua, la diferencia de densidad entre las fases de condensado de xileno y las fase acuosas, es solamente de 0,03 aproximadamente.

Retirar muestras del condensado de la conducción de toma de muestras prevista, a intervalos de una hora

312435

JUN 1965

aproximadamente. Dejar reposar las muestras para observar sus características de separación de fases.

Al comienzo de esta toma de muestras, las muestras de condensado están constituídas esencialmente por metanol y p-xileno que no ha reaccionado. No hay separación de fases en lo que concierne a las muestras de condensado, incluso con una hora aproximadamente de reposo. Sin embargo, cuando se añade a las muestras 5% en peso aproximadamente de agua, se produce una separación de fases, con la capa de xileno sobrenadando.

Durante las 2 a 4 horas de toma de muestras siguientes, existen en el condensado cantidades de agua progresivamente más importantes y se encuentran en el condensado cantidades progresivamente más importantes de productos de transformación del xileno. Durante este período, se produce una separación de fases. No obstante, la fase acuosa sobrenada frecuentemente a la fase de xileno. Por adición de 15% en peso de agua aproximadamente, se produce una inversión de fases y la capa de condensado de xileno sobrenada sobre la capa acuosa.

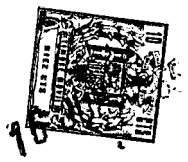
Durante los períodos de toma de muestras subsiguientes, se obtienen resultados mixtos. Así, se produce una separación de fases en el caso de determinadas muestras, pero no se produce decantación y separación de fases por diferencia de densidad. Se produce en efecto una separación por gravedad en el caso de determinadas muestras, pero con la capa de condensado acuoso sobrenadando. Otras muestras más se separan normalmente, con la fase de condensado de xileno sobrenadando sobre la fase acuosa. No obstante, no hay regla uniforme en lo que concierne a la manera en que se comportan las muestras.

312435

No obstante, en todos los casos, la adición de 25% en peso aproximadamente de agua, tiene positivamente como resultado una separación normal de las muestras de condensado en una fase que sobrenada de condensado de xileno y en una fase inferior acuosa.

Modificar el modo de funcionamiento elevando la temperatura del reactor a 260ºC. aproximadamente. Durante algunas horas, se comprueba un funcionamiento irregular de los separadores incluso añadiendo 25% en peso de agua aproximadamente. No obstante, cuando se aumenta el grado de adición de agua de manera tal que se añade 50% en peso aproximadamente de agua (con relación al condensado) resulta de ello un funcionamiento estable y satisfactorio y el condensado se separa en dos fases, la fase de condensado de xilenos que sobrenada la fase acuosa, y metanol.

La concentración de los productos de transformación del alcohilbenceno en el vapor es particularmente importante cuando la temperatura de reacción para la reacción en fase líquida es elevada o cuando la concentración en metanol en la fase líquida es elevada, o ambas cosas a la vez, para llevar al máximo la velocidad de esterificación de los ácidos aromáticos formados por las reacciones de oxidación. Así, por ejemplo, cuando la temperatura, la presión y el caudal de alimentación en metanol están en relación entre sí para proporcionar de 5 a 15% en peso de metanol líquido en la fase líquida, los componentes condensables del vapor que salen del reactor contienen cantidades relativamente importantes de metanol, de alcohilbenceno que no ha reaccionado, y de una manera más significativa, de productos de transformación del alcohilbenceno.



A título de otra variante del modo de funcionamiento, un condensado que proviene del vapor que sale de una zona de reacción en la que un alcohilbenceno tal como p-xileno es oxidado catalíticamente en fase líquida con oxígeno molecular en presencia de metanol, es tratado para una separación de fases segura y para la recuperación del alcohilbenceno que no ha reaccionado y de los productos de transformación del alcohilbenceno para la reciclación, añadiendo simultáneamente al condensado agua y al menos una parte de la carga de alcohilbenceno nuevo para el procedimiento, antes de intentar separar sus fases. Esto procura una doble ventaja. Se procura así un procedimiento cómodo para la adición de carga nueva y además, cuando se añade la carga nueva de alcohilbenceno de esta manera al tratamiento, asegura un funcionamiento regular y satisfactorio del tratamiento asegurando una separación de fases segura en una fracción superior de condensado de alcohilbenceno de reciclación y en una fracción acuosa, solamente con necesidades reducidas al mínimo de aparatos.

Conforme a otra característica más del invento, se efectúa un tratamiento con reciclación contínua expulsando una parte de los productos de transformación del alcohilbenceno para impedir una acumulación de venenos de la reacción de oxidación, que provienen de impurezas de la carga que contienen oxígeno. Por ejemplo se puede expulsar de 5 a 30 volúmenes % aproximadamente.

Durante un funcionamiento en contínuo, un gas residual sale contínuamente de la zona de reacción; está constituído por nitrógeno (cuando el aire es la fuente de oxígeno molecular), por óxidos de carbono, como el óxido de

312135

carbono y el anhidrido carbónico, por alcohol que no ha reaccionado, por productos de oxidación del alcohol, por alcohilbencenos que no han reaccionado, y por cantidades menores pero importantes de productos de transformación del alcohilbenceno. En consecuencia, se trata el gas residual preferentemente para la eliminación de productos condensables, que son tratados entonces para recoger una fracción de alcohol que no ha reaccionado y una fracción de condensado de alcohilbenceno que comprende alcohilbenceno que no ha reaccionado y los productos de transformación del alcohilbenceno. Esta fracción de condensado de alcohilbenceno es la que no se recicla preferentemente en su totalidad.

Por ejemplo, se expulsa de 15 a 90% en volúmen de los productos de transformación del alcohilbenceno desde el condensado de alcohilbenceno.

En consecuencia, conforme al presente invento, al menos una parte de la fracción de condensado de alcohilbenceno que proviene de los gases residuales es purgada fuera del dispositivo en el curso del funcionamiento en contínuo para eliminar efectivamente de esta manera las impurezas.

Aunque se puede purgar la totalidad de la fracción de condensado de alcohilbenceno, en general existe interés en reciclar al menos el alcohilbenceno que no ha reaccionado. La cantidad de producto que es reciclada normalmente está comprendida entre 25 y 75% en volúmen de la fracción total de concentrado de alcohilbenceno.

Con el fin de recuperar de manera contínua un carboalcoxibenceno deseado, se sustrae en contínuo de la

312435

zona de reacción una corriente líquida de productos de la reacción, y se la trata para retirar y recuperar el carboalcoxibenceno deseado. El alcohilbenceno que no ha reaccionado, el alcohol que no ha reaccionado y los productos de transformación del alcohilbenceno, son reciclados hacia la zona de transformación después que el carboalcoxibenceno ha sido separado para ser recuperado y purificado. Si se desea, la totalidad o una parte de los productos de transformación del alcohilbenceno a expulsar puede ser expulsada de los productos de reacción líquidos.

A título de otra variante, se ha comprobado ahora que un pre-tratamiento de un alcohilbenceno de calidad comercial, con el fin de eliminar de él la totalidad de impurezas oxigenadas, con la excepción de vestigios, hace posible un funcionamiento contínuo e ininterrumpido, incluso con cargas de alcohilbenceno de calidad comercial con impurezas oxigenadas.

Así, se somete a una carga de alcohilbenceno comercial a un pre-tratamiento para eliminar los vestigios de impurezas que contienen oxígeno, tal como los aldehidos y los compuestos peroxidados que se pueden encontrar allí. Se puede realizar ésto comodamente pre-tratando la carga de alcohilbenceno comercial con un absorbente sólido con una gran afinidad para los productos oxigenados (por ejemplo gel de silice, carbón de madera, alumina activada, una resina intercambiadora de iones bajo la forma de hidróxido, etc.). En una variante, se pueden tratar las cargas de alcohilbenceno con una base fuerte tal como hidróxido de calcio caústico o hidróxido de potasio o con un ácido mineral como el ácido clorhidrico, el ácido sulfúrico, el ácido

nítrico, etc., con el mismo fin. Las condiciones de tratamiento a adoptar son las utilizadas habitualmente para el agente de tratamiento considerado.

El alcohilbenceno pre-tratado debe estar sensiblemente exento de impurezas que contengan oxígeno y preferentemente está completamente exento de ellas. Así, por ejemplo, el alcohilbenceno puede ser un alcohilbenceno cuyo color no vire al verde cuando se trata una muestra suya de 60 g. con 2 gotas de naftenato de cobalto (es decir naftenato de cobalto de calidad comercial que contiene 6% en peso aproximadamente de cobalto).

- N O T A -

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

1.- Un procedimiento de oxidación-esterificación para la producción de carboalcoxi bencenos por oxidación catalítica en fase líquida de un alcohil benceno con oxígeno molecular en presencia de metanol, hidrolizando una mezcla de metilal y de formiato de metilo, caracterizado porque se pone en contacto dicha mezcla con un exceso estequiométrico de agua, en fase líquida, a una temperatura comprendida entre 38 y 316ºC., durante un periodo medio de contacto de 1 a 60 minutos aproximadamente, para formar así un producto que comprende agua, formaldehido, ácido fórmico y metanol y se recupera el metanol en esta

mezcla de reacción.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se fracciona una carga que comprende agua, metanol, metilal, formiato de metilo, formaldehido y ácido fórmico en una fracción ligera que comprende metanol, metilal y formiato de metilo, en una fracción intermedia de metanol y en una fracción acuosa pesada que comprende agua, ácido fórmico y formaldehido; se pone en contacto esta fracción ligera con agua para hidrolizar de esta forma el metilal y el formiato de metilo de manera que se forme un producto de hidrólisis que contiene agua, ácido fórmico, formaldehido y metanol y se recicla este producto de hidrólisis hacia esta zona de fraccionamiento, de forma que el agua, el ácido fórmico y el formaldehido, componentes de este producto de hidrólisis, son eliminados en mezcla con esta fracción de residuos acuosos, y de forma que el metanol se recupera con el metanol cargado como parte de esta fracción intermedia.

3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se produce tereftalato de dimetilo por un procedimiento de oxidación catalítica por aire, en fase líquida, de p-xileno en presencia de metanol, de forma que una parte de dicho metanol reacciona con el oxígeno molecular para dar productos de oxidación del metanol que comprenden metilal, formiato de metilo, formaldehido y ácido fórmico, y de manera que se forma agua como subproducto de la reacción, en el cual los productos de la reacción son tratados en el exterior de la zona de reacción para formar un concentrado acuoso que comprende agua, metanol que no ha reaccionado y productos de oxida-

ción del metanol; se fracciona este concentrado en una zona de destilación en mezcla con una fracción de reciclación que comprende metilal, formiato de metilo y metanol, en una fracción intermedia de metanol y en una fracción acuosa pesada que contiene ácido fórmico y formaldehido; se hidroliza el formiato de metilo y el metilal en esta fracción de destilado ligero y el producto de esta reacción de hidrólisis es devuelto a la zona de destilación como producto de reciclación, de manera que el agua, el ácido fórmico y el formaldehido procedentes de la reacción de hidrólisis salen de la zona de destilación en la fracción acuosa pesada y de modo que el metanol procedente de la zona de hidrolisis sale de la zona de fraccionamiento en la fracción intermedia de metanol y la fracción intermedia de metanol es reciclada a la zona de reacción.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la zona de hidrólisis, las condiciones de la hidrolisis comprenden una temperatura comprendida entre 149 y 260ºC. aproximadamente y un período de reacción comprendido entre 3 y 15 minutos aproximadamente.

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona de hidrolisis es una zona de hidrolisis tubular.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza la producción contínua de tereftalato de dimetilo por oxidación catalítica en fase líquida de p-xileno con oxígeno molecular, en una zona de reacción en presencia de metanol, de modo que

se forma una mezcla de reacción que comprende p-xileno que no ha reaccionado, productos de transformación del p-xileno que comprenden tereftalato de dimetilo, metanol que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol y agua; se sustrae en contínuo una parte de la mezcla de reacción de la zona de reacción; se separa en contínuo esta parte en una fracción de vapores ligeros y en una fracción de producto de oxidación pesado que contiene p-xileno que no ha reaccionado y productos de transformación del p-xileno, que comprenden una cantidad concentrada de tereftalato de dimetilo; se mezcla este producto de oxidación pesado con una cantidad de metanol suficiente para disolver casi completamente el tereftalato de dimetilo que contiene; se enfría esta solución a una temperatura suficiente para cristalizar selectivamente el tereftalato de dimetilo y se recupera el tereftalato de dimetilo.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la fracción del producto de oxidación pesado contiene residuos insolubles en el metanol que son retirados de la solución en el metanol antes de enfriar y cristalizar el tereftalato de dimetilo.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla el producto de oxidación pesado con 0,5 a 5 partes aproximadamente de metanol por cada parte del producto de oxidación, a una temperatura comprendida entre 60 y 93 grados C.

9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se enfría esta solución a una temperatura comprendida entre 21 y 43ºC. aproximadamente.

312435

10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separa la parte retirada de la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 165 y 182ºC. aproximadamente en una fracción de vapores ligeros que comprende agua, metanol que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol, p-xileno que no ha reaccionado y productos de transformación del p-xileno, y en una fracción de producto de oxidación pesado que comprende p-xileno que no ha reaccionado, productos de transformación del p-xileno y una cantidad concentrada de tereftalato de dimetilo; se recupera en continuo el metanol que no ha reaccionado, el p-xileno que no ha reaccionado y los productos de transformación del p-xileno a partir de esta fracción de vapores y se reciclan a la zona de reacción el metanol, el p-xileno y los productos de transformación del p-xileno recuperados.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mantiene, en la fase líquida de la reacción de oxidación catalítica, de 1 a 5% en peso aproximadamente de agua y de 2 a 15% en peso aproximadamente de metanol libre.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden el metanol, el oxígeno molecular y el xileno en la zona de reacción de oxidación a una temperatura escogida comprendida entre 177 y 288ºC., y bajo una presión escogida comprendida entre 35 y 70 kg/cm^2 con caudales de alimentación suficientes para mantener de 1 a 5% en peso de agua y de 2 a 15% en peso aproximadamente de metanol libre en dicha fase líquida.

13.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se escogen condiciones para mantener de 1 a 3% en peso de agua y de 3 a 8% en peso

aproximadamente de metanol libre, en la fase líquida.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se someten los reactivos a un período de permanencia de 0,2 a 2 horas aproximadamente en la zona de reacción.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recupera en contínuo, en al menos una parte de los productos de la reacción de oxidación, una fracción de condensado que comprende agua de la reacción, metanol que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol, alcohil benceno que no ha reaccionado y productos de transformación del alcohil benceno; se introduce en contínuo esta fracción de producto de condensación en una zona de separación, se introduce en contínuo un suplemento de agua en esta zona de separación en una cantidad suficiente para determinar la separación de esta fracción de producto de condensación y de esta agua añadida, en una fase inferior que comprende agua, metanol y productos de oxidación del metanol y en una fase que sobrenada que comprende alcohil benceno que no ha reaccionado y productos de transformación de alcohil benceno, y se recicla en contínuo la fracción que sobrenada a la zona de reacción.

16.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el alcohil benceno que sirve de reactivo es el para-xileno y se añade al condensado de 5 a 50% en peso de agua.

17.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se retiran en contínuo de la zona de reacción corrientes de producto de la reacción,

que comprenden una corriente de gases residuales y una corriente de mezcla de reacción líquida; comprendiendo esta corriente de gases residuales y esta corriente de mezcla de reacción líquida componentes normalmente líquidos que comprenden agua de la reacción, metanol que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol, xileno que no ha reaccionado y productos de transformación del xileno, toluato de metilo y productos pesados de transformación del xileno; se recupera en contínuo a partir de los gases residuales un primer condensado que comprende componentes normalmente líquidos, de los cuales han sido retirados al menos una parte del toluato de metilo y de los productos pesados de transformación del xileno; se separa en continuo esta corriente de mezcla de reacción líquida en una fracción líquida pesada que contiene el ftalato de dimetilo y en una fracción de vapores que comprende los componentes normalmente líquidos, comprendiendo toluato de metilo y productos pesados de transformación del xileno; se licua en continuo este vapor para formar un segundo condensado de donde se ha retirado al menos una parte del toluato de metilo y de los productos pesados del xileno y se añade a los condensados primero y segundo de 5 a 50% en peso de agua como suplemento.

18.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se retira en contínuo de la zona de reacción de oxidación una corriente de gases residuales que contiene componentes condensables que comprenden agua, alcohol que no ha reaccionado, alcohil benceno que no ha reaccionado, productos de oxidación del alcohol y productos de transformación del alcohil benceno;

312435

se recupera en contínuo a partir de este gas residual una fracción de condensado de alcohil benceno que contiene alcohil benceno y productos de transformación del alcohil benceno; se expulsa en continuo de 25 a 100% en volúmen aproximadamente de esta fracción de condensado de alcohil benceno y se recicla en continuo a la zona de reacción el resto de esta fracción de condensado de alcohil benceno.

19.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos una parte del alcohil benceno que no ha reaccionado, en la parte expulsada de la fracción de condensado de alcohil benceno, es recuperada y reciclada a la zona de reacción.

20.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se pone en contacto la carga de alcohil benceno en una zona de contacto de un agente de puesta en contacto con una afinidad selectiva para las impurezas que contienen oxígeno, que están presentes en esta carga; se retira de esta zona de contacto un alcohil benceno sensiblemente exento de impurezas y se introduce este alcohil benceno sensiblemente exento de impurezas en la zona de reacción de oxidación.

21.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de puesta en contacto es un adsorbente sólido y la zona de puesta en contacto está constituida por un lecho fijo de dicho absorbente sólido.

22.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata al menos una parte de los productos de la reacción de oxidación para recuperar una fracción de condensado que comprende agua de la

reacción, metanol que no ha reaccionado, productos de oxidación del metanol, alcohil benceno que no ha reaccionado y productos de transformación del alcohil benceno; se mezcla en contínuo agua y alcohil benceno nuevo con este condensado; se introduce esta mezcla en un separador para separarla por gravedad en una fase acuosa y en una fase de condensado de alcohil benceno que sobrenada, que comprende alcohil benceno nuevo, alcohil benceno que no ha reaccionado y productos de transformación del alcohil benceno, y se recicla en contínuo esta fase de condensado de alcohil benceno a la zona de reacción.

23.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se mezcla con esta fracción de condensado de 5 a 50% en peso aproximadamente de agua y de 5 a 25% en peso aproximadamente de alcohil benceno nuevo, con relación al peso de esta fracción de condensado.

24.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte de los productos de la reacción que se trata para recuperar esta fracción de condensado es una corriente de gases residuales.

25.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte de los productos de la reacción que se trata para recuperar esta fracción de condensado es una corriente de mezcla líquida de reacción.

26.- Un procedimiento de oxidación-esterificación para la producción de carboalcoxibencenos por oxidación catalítica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que

antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A. 16 JUN 1965

Alberto de Elzaburu
Por Poder

312435

fb.

ESCALA VARIABLE

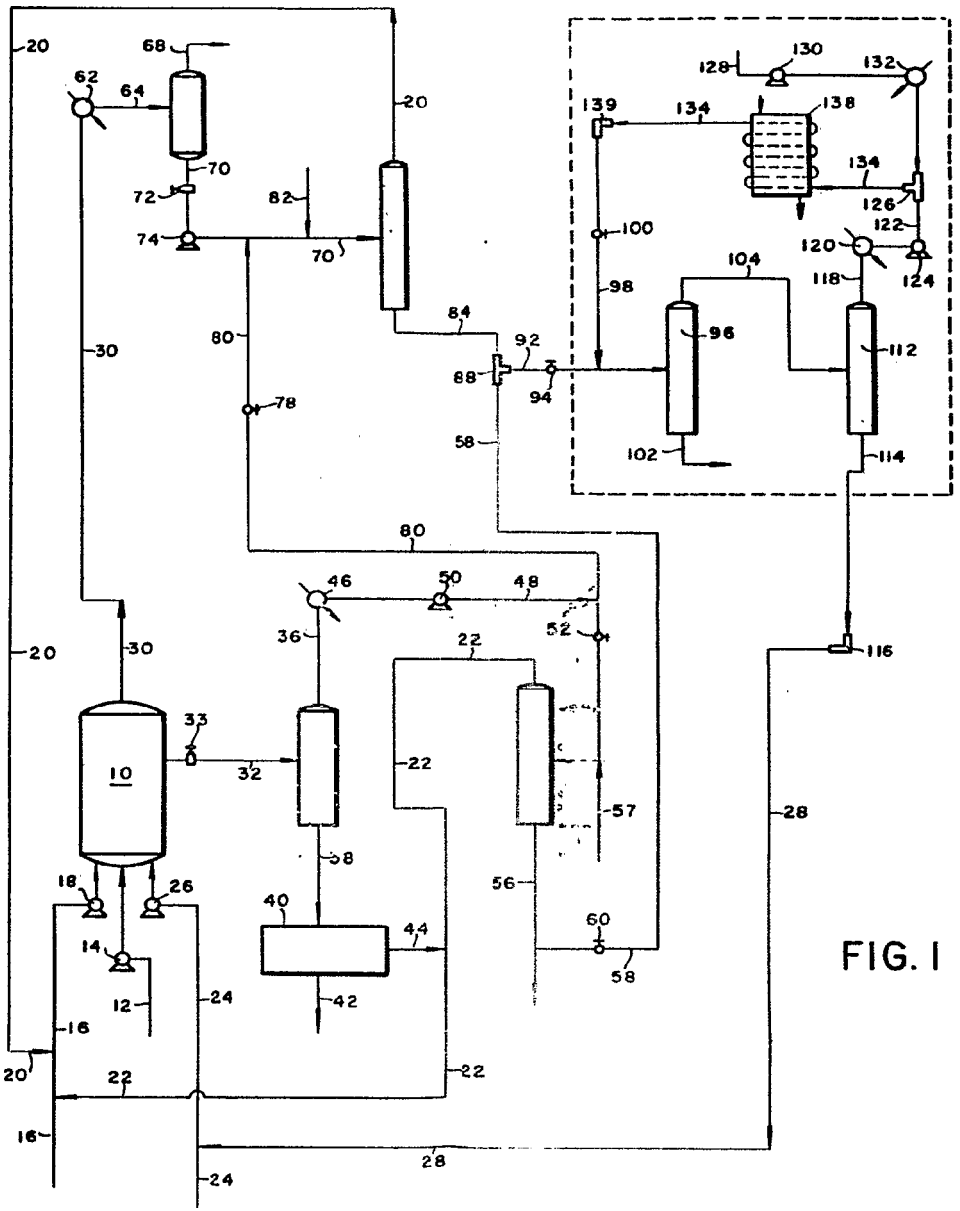
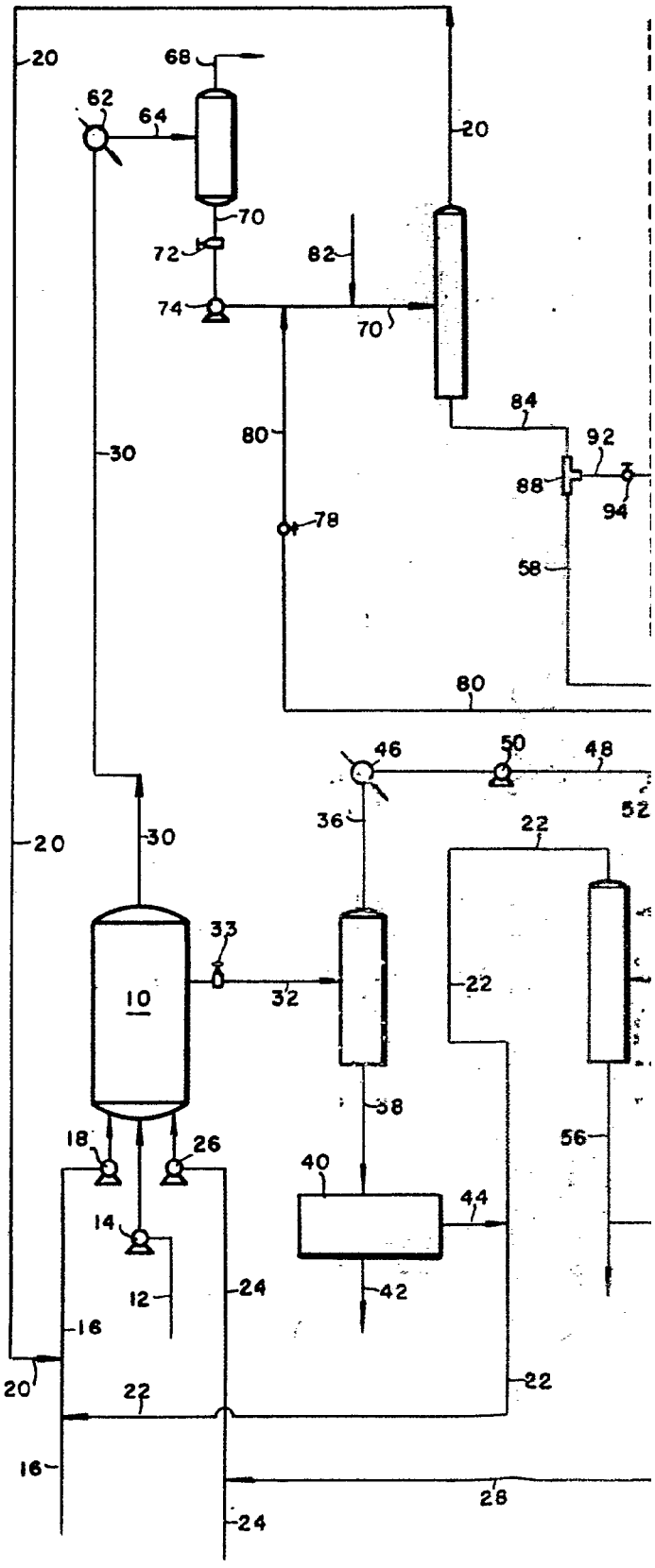


FIG. 1

ESCALA VARIABLE

312435



312435

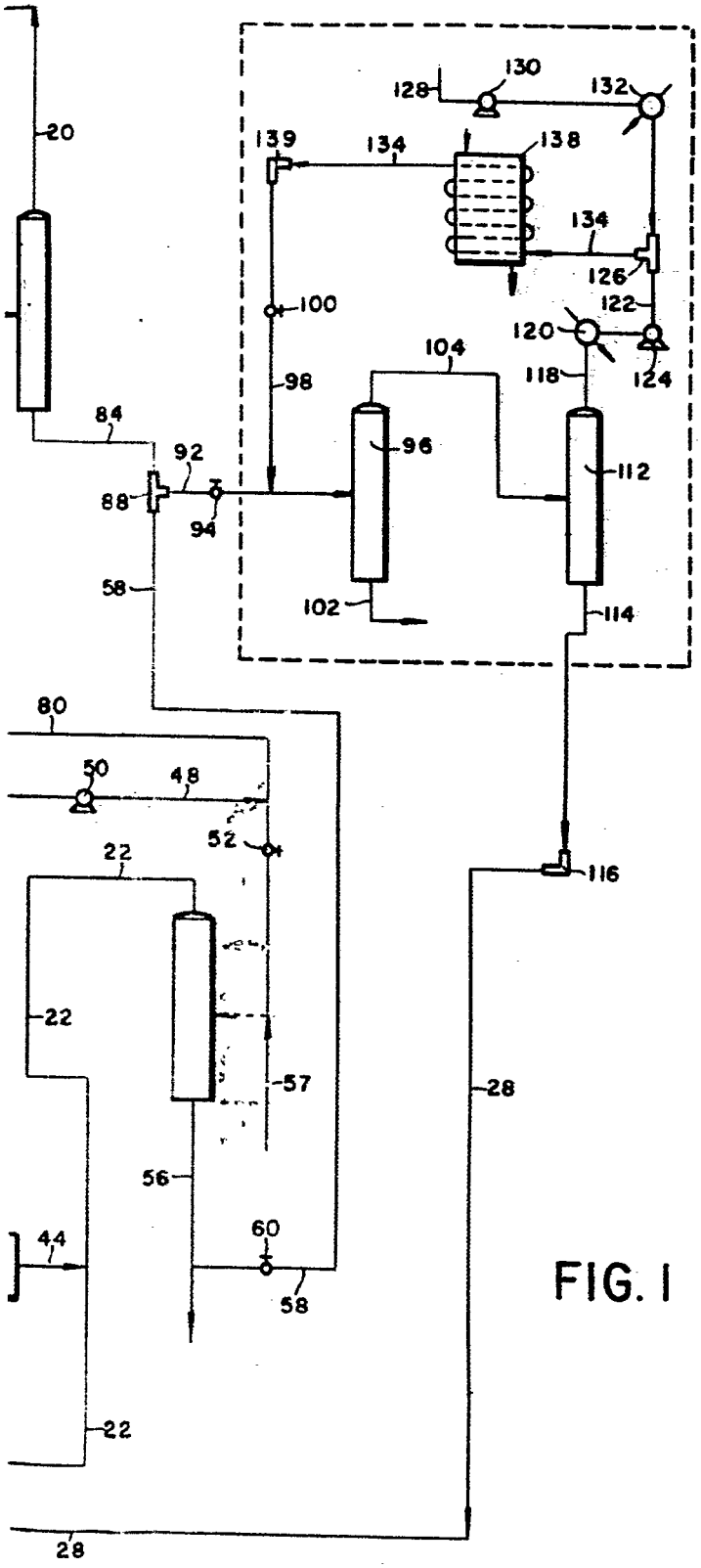

20
128
130
132
139
134
138
134
126
100
122
120
104
118
124
98
84
96
112
92
88
94
58
102
114
80
50
48
52
116
22
22
57
28
56
44
60
58
22
28

FIG. 1

ESCALA VARIABLE

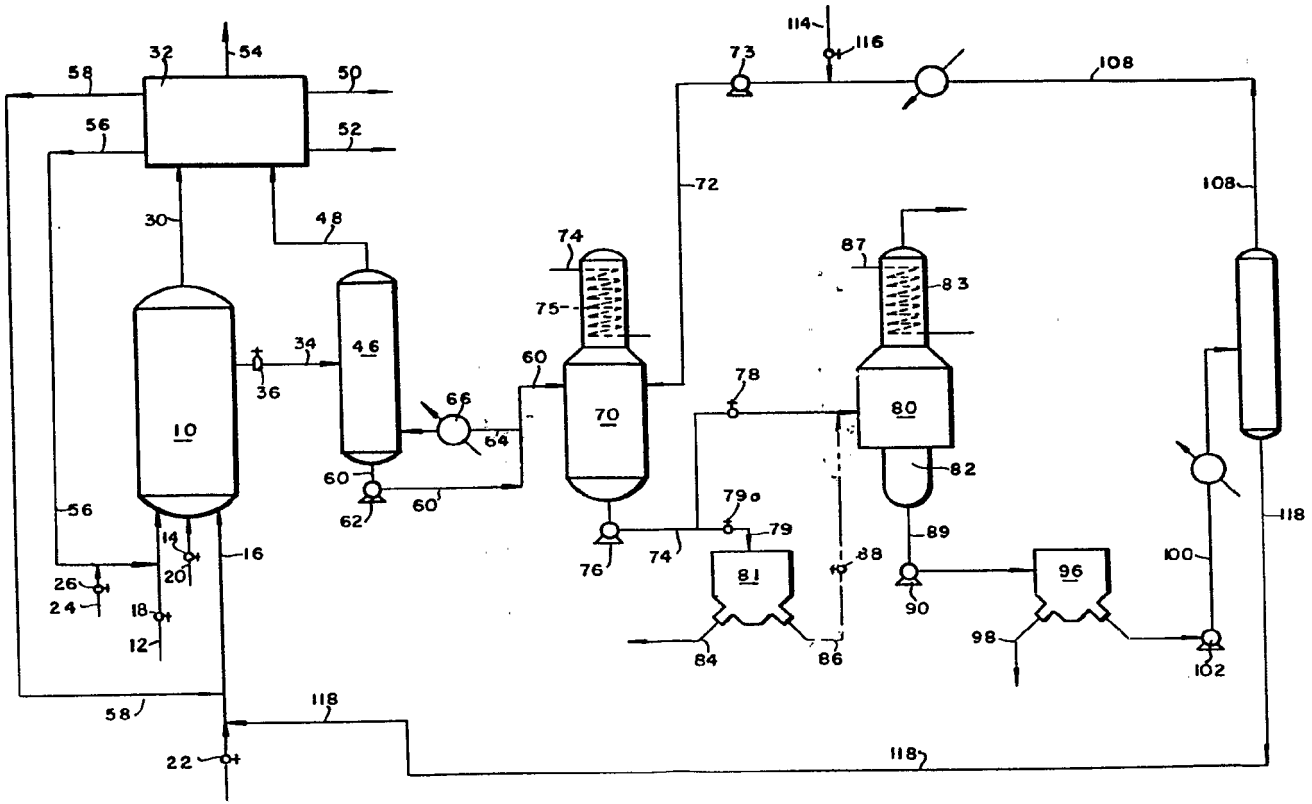


FIG. 2

312435

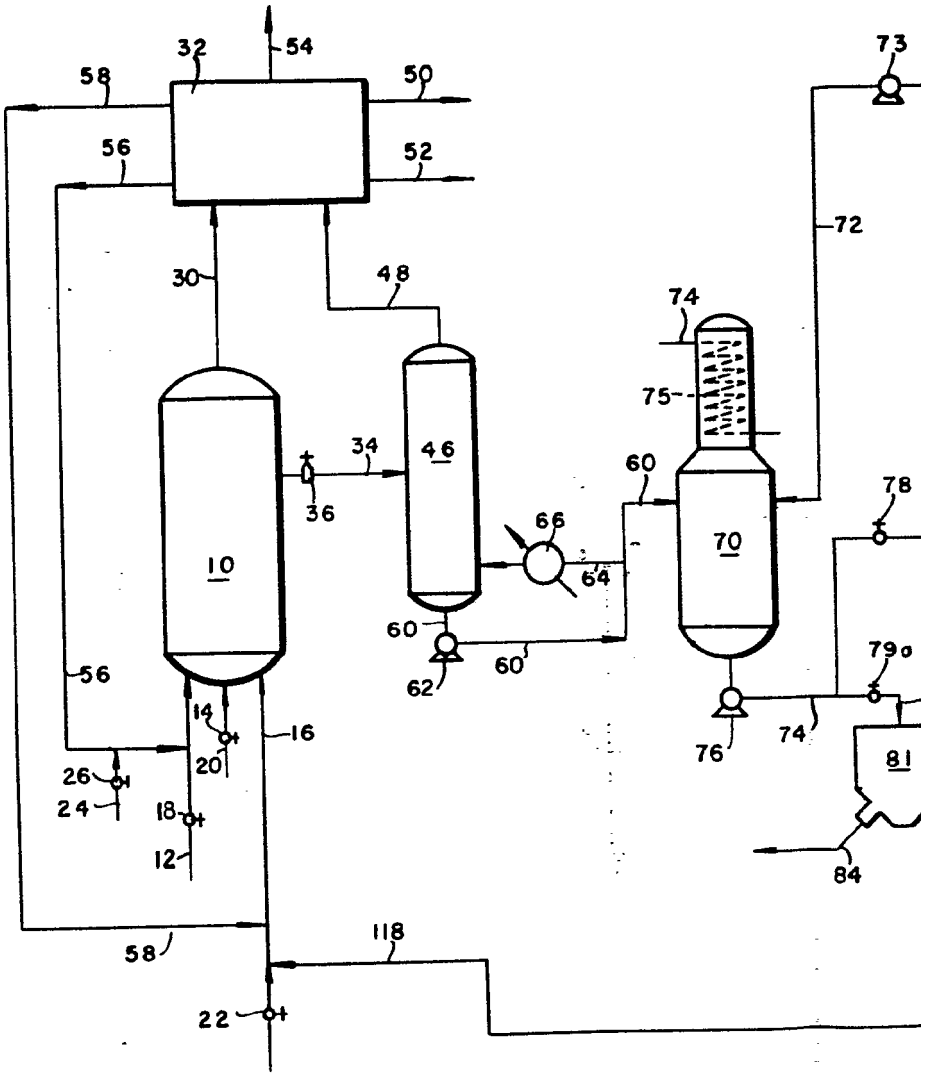

32
54
58
50
56
52
30
48
73
72
74
75
34
46
60
78
36
66
10
64
70
60
62
60
79a
56
14
16
20
26
24
18
12
76
74
81
84
58
118
22

FIG. 2

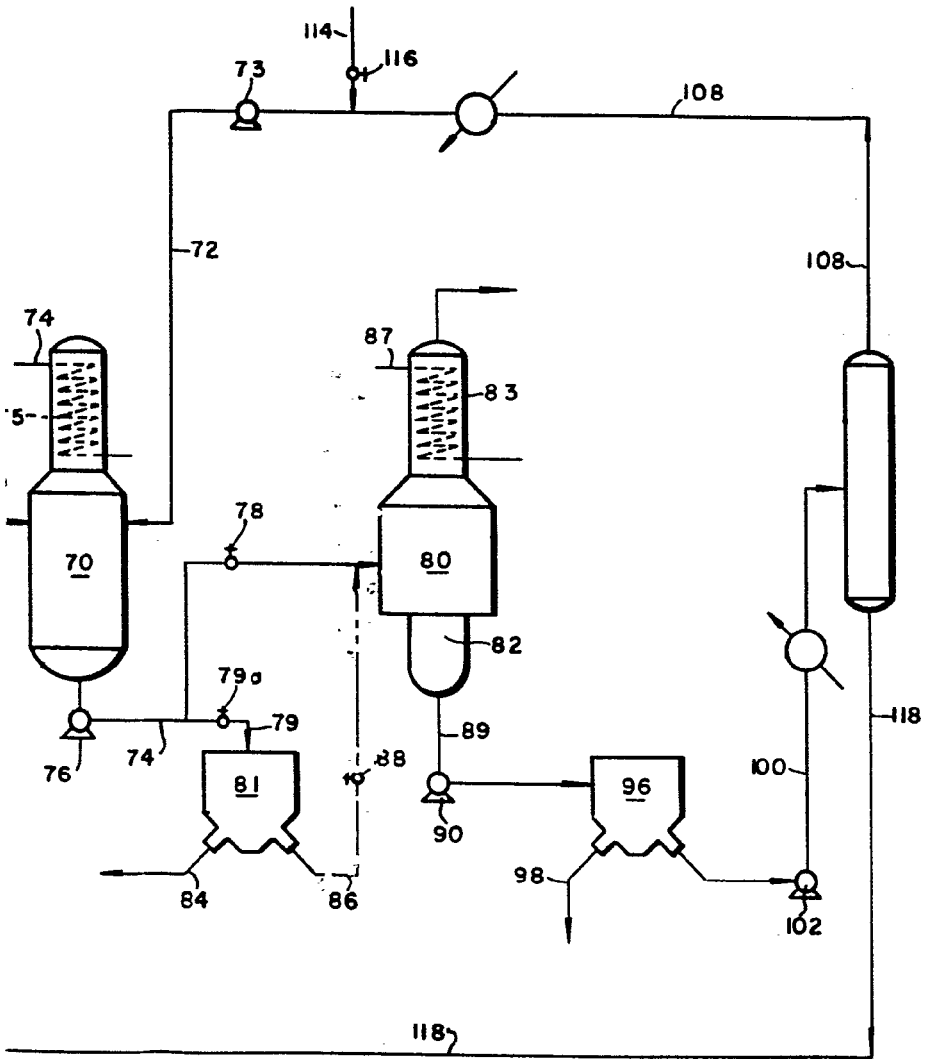

114
116
73
108
72
108
74
87
83
5
78
70
80
82
79a
79
89
76
74
88
81
96
100
90
98
102
84
86
118
118

FIG. 2