

P - 35.532

42064

K-9 (MIP)/MS

341942

C07C 00/00

**Memoria descriptiva**



**para solicitar PATENTE DE INVENCION, en ESPAÑA por 20 años**

**a nombre de MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD,**

**entidad / ~~de~~ nacionalidad japonesa**

**con domicilio en 12-1, 1-chome, Yurakucho, Chiyoda-ku, Tokyo,  
Japón**

**por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ACIDO ARO  
Matico CARBOXILICO" (Clase Internacional C07c)**

---

11-8-67



Esta invención se refiere a un perfeccionamiento en el procedimiento de oxidación en fase líquida, con oxígeno molecular, de un compuesto o compuestos aromáticos que tienen al menos un sustituyente alifático oxidable, en presencia de un sistema de catalizador, bajo condiciones de alta temperatura y elevada presión, para producir el ácido o ácidos correspondientes aromático carboxílicos, y así se obtiene el producto objeto con mayor velocidad de reacción y elevado rendimiento. Asimismo, como efecto simultáneo, se aumenta la uniformidad de la reacción permitiendo una operación normal del procedimiento de reacción, y además, con el procedimiento perfeccionado de que trata la invención, pueden ser preparados con aprovechamiento industrial los correspondientes ácidos aromáticos carboxílicos, incluso a partir de compuestos aromáticos de partida que tienen varios sustituyentes alifáticos oxidables.

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ácidos aromáticos carboxílicos como los anteriormente citados, consistiendo el perfeccionamiento en el mismo en que, además de dicho sistema catalizador, se hace que haya presentes simultáneamente siliconas en el sistema de reacción en fase líquida, como sustancia activadora.

Hasta ahora se ha conocido la oxidación en fase líquida, con oxígeno molecular, de un compuesto aromático que tiene al menos un sustituyente alifático oxidable, bajo condiciones de elevada temperatura y alta presión, en presencia de un sistema catalizador tal como el de un metal pesado, por ejemplo cobalto, manganeso, níquel, o de este



metal pesado y bromo, para producir el correspondiente ácido aromático carboxílico.

No obstante, en este método convencional hay presentes todavía un gran número de problemas a resolver con respecto a la velocidad y rendimiento de la reacción, y se han buscado perfeccionamientos en estos puntos, sin limitación alguna en cuanto al material de partida.

El rendimiento podría ser aumentado en un cierto grado por medio del empleo simultáneo del catalizador de metal pesado y bromo. No obstante, para la oxidación del compuesto aromático de partida que tiene varios sustituyentes alifáticos oxidables, se requiere una alta temperatura de reacción y un largo período de reacción para conseguir la oxidación completa de todos los sustituyentes, y por lo tanto este procedimiento de reacción no es tampoco satisfactorio.

Además, el anterior método de reacción puede producir un producto secundario cuya separación del producto deseado es difícil, y asimismo su control para conseguir un transcurso normal y uniforme de la reacción no es fácil en modo alguno. Por consiguiente, la adopción de una alta temperatura de reacción y/o de un largo tiempo de reacción es desventajoso para la pureza del producto, aunque pueda parecer que se consigue un alto rendimiento del producto deseado.

En un caso típico, por ejemplo, de oxidación de p-xileno para fabricar ácido tereftálico, no es muy difícil producir ácido tereftálico de aparente elevada pureza con buen rendimiento, pero frecuentemente se encuentra el problema cuando este ácido tereftálico se



5 utiliza como material para hacer poliéster: el poliéster  
producto es cualitativamente no uniforme e inferior. Por  
consiguiente, aún se hacen diversos esfuerzos para pro-  
ducir el llamado ácido tereftálico de "calidad para fibra"  
al nivel técnico actual.

10 Dado que lo anteriormente citado es sólo  
un ejemplo, los autores de la presente invención busca-  
ron un perfeccionamiento en líneas generales del método  
anteriormente explicado, llegando a la conclusión de que  
la velocidad de reacción, así como el rendimiento de la  
misma, pueden ser aumentados llevando a cabo la oxidación  
en fase líquida citada en presencia de una cantidad muy  
pequeña de una sustancia activadora. Se comprobó además  
que, sin una temperatura de reacción elevada ni limita-  
15 ción específica del material de partida, por medio del  
procedimiento de la presente invención se aumenta la  
uniformidad de la reacción haciendo posible un control  
normal de la misma, y resultando también satisfactoria  
la calidad del ácido aromático carboxílico resultante.

20 Se comprobó también que, como sustancia ac-  
tivadora, es altamente útil la silicona.

25 No está claro aún el mecanismo preciso por  
el cual la silicona actúa ventajosamente como sustancia  
activadora del sistema de reacción, y el método de oxi-  
dación que se estudia en esta invención, pero su efecti-  
vidad es notable, como más adelante se demuestra por me-  
dio de una comparación con ejemplos de control.

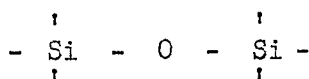
30 Según esto, el objeto de la presente inven-  
ción es proporcionar un procedimiento perfeccionado para  
la preparación de ácidos aromáticos carboxílicos, por  
medio del método de oxidación en fase líquida anterior-  
mente explicado.



De la lectura de las siguientes explicaciones se deducirán claramente aún más objetos y ventajas de la invención.

5 La silicona que se hace estar simultáneamente presente en el sistema de reacción en fase líquida, como sustancia activadora, además del metal pesado y el bromo como catalizador, según la invención, parece contribuir a aumentar la velocidad de reacción.

10 La silicona puede ser denominada también siloxano, y tiene la estructura básica representada por la fórmula siguiente:



15 Más específicamente, las siliconas conocidas incluyen, además de los compuestos de bajo peso molecular con una estructura simple tales como el hexametilidisiloxano y el octametiltrisiloxano, los polisiloxanos de pesos moleculares superiores. En la invención  
20 pueden emplearse siliconas de pesos moleculares que varían en un intervalo considerablemente amplio. Como sustituyentes que se unen al átomo de silicio, pueden indicarse también el hidrógeno, grupos alcohilo tales como el metilo y etilo, grupo fenilo y grupos alcohilo halogenados.  
25 Entre los sustituyentes indicados se prefieren aquellos que son relativamente estables químicamente, tales como el grupo metilo, el grupo fenilo, pero el sustituyente no es crítico. Además, pueden utilizarse tanto siloxanos de cadena como siloxanos cíclicos. Los compuestos de siloxano empleados en la invención son líquidos o



pastosos a temperatura ambiente, y por lo tanto son inadecuados para este fin el caucho de silicona vulcanizado y la resina de silicona con elevado peso molecular.

5 Por lo tanto, ha de entenderse que el caucho de silicona vulcanizado y la resina de silicona están excluidos de la expresión "silicona" a que se hace referencia en la presente invención.

10 Según el procedimiento de la invención, son preferidas las siliconas que son líquidas en las condiciones de temperatura y presión de la reacción, entre otras las que normalmente tienen pesos moleculares de 400 o superiores y que son líquidas en las condiciones de temperatura y presión de la reacción. No obstante, pueden utilizarse también las siliconas que se hacen gaseosas bajo las condiciones citadas, siempre que se dispongan de medios adicionales que condensen las siliconas gaseosas desprendidas por evaporación y que reciclen el condensado al sistema de reacción.

15 Los ejemplos específicos de siliconas útiles para la invención incluyen el octametiltrisiloxano, metilhidropolisiloxano, metilalcoholpolisiloxano (teniendo el grupo alcohol de 1 a 10 átomos de carbono), metilfenilpolisiloxano, dietilpolisiloxano y metilfluoroalcoholpolisiloxano (teniendo el grupo fluoroalcohol de 1 a 4 átomos de carbono).

20 Según la invención, se hace que el compuesto de silicona, tal como ha sido descrito anteriormente, esté presente en el sistema de reacción en fase líquida simultáneamente con el sistema catalizador, en una proporción que varía entre 0'0001 - 2% en peso, y pre-



feriblemente entre 0,001 y 0,2% en peso con respecto al compuesto aromático de partida. En una proporción menor que el límite inferior anterior, su rendimiento como sustancia activadora tiende a empeorar, y por otro lado la utilización de una cantidad mayor que el límite superior citado no contribuye en modo alguno a aumentar la velocidad de reacción. Por estas razones, la silicona se emplea en una proporción que se encuentra dentro del intervalo anteriormente especificado, con resultado satisfactorio.

Como la silicona sirve para aumentar la velocidad de reacción en el sistema y el método de reacción que se estudian en esta invención, se supone que actúa como activador para dicho sistema y método de reacción, pero aún no está claro el mecanismo exacto de su comportamiento. Sin embargo, al comparar los resultados del procedimiento de la invención, en lo que respecta a conversión en un período predeterminado de tiempo, pureza y tonalidad del color del producto, y reproductibilidad de la reacción, con los de reacciones llevadas a cabo exactamente de la misma manera excepto en que se omite la presencia simultánea de la silicona, puede deducirse que el perfeccionamiento alcanzado por medio de la presente invención es muy valioso desde un punto de vista industrial.

Como compuestos aromáticos de partida útiles para la invención, pueden indicarse los compuestos que contienen al menos uno, y preferiblemente de 1 a 3, sustituyentes alifáticos oxidables. El anillo aromático puede ser o bien un anillo de benceno o de naftaleno, prefiriéndose los compuestos que tienen un anillo bencénico.



Como sustituyente alifático oxidable puede utilizarse cualquier grupo radical de alcohol, aldehído y alcohol. Los materiales de partida preferidos son, particularmente, los compuestos en los que el sustituyente es un grupo alcohol de 1 a 3 átomos de carbono. Naturalmente, los compuestos aromáticos de partida pueden contener, además de estos sustituyentes alifáticos oxidables, otros sustituyentes que no participan en la oxidación bajo las condiciones de reacción. Como constituyentes diferentes de este tipo pueden indicarse, por ejemplo, el grupo carboxilo, el grupo nitro y los átomos de halógenos.

Como algunos ejemplos específicos de estos compuestos aromáticos de partida pueden indicarse los siguientes: alcoholbencenos, tales como el tolueno, etilbenceno, cumeno, xileno, diisopropilbenceno yseudocumeno; alcoholes y aldehídos aromáticos, tales como el alcohol bencílico, el benzaldehído, alcohol metilbencílico y tereftalaldehído. Y como compuestos que poseen simultáneamente otros sustituyentes que no participan en la reacción de oxidación, pueden indicarse los ácidos aromáticos carboxílicos tales como el ácido toluico y los derivados de alcoholbenceno, tales como el clorotolueno.

Entre los compuestos ilustrativos anteriormente enumerados, los materiales de partida preferidos son, por ejemplo, el tolueno, etilbenceno, cumeno, xileno, diisopropilbenceno, pseudocumeno y ácido toluico.

Los materiales de partida anteriormente descritos pueden utilizarse o bien solos o bien en forma de una mezcla de varios compuestos específicos.



La presente invención puede aplicarse de un modo particularmente ventajoso a la preparación, a partir de compuestos aromáticos di-alcohilsustituídos, por ejemplo, p-xileno, de los correspondientes ácidos aromáticos dicarboxílicos, por ejemplo el ácido tereftálico.

La reacción se lleva a cabo según el método conocido de oxidación en fase líquida, en el que la reacción progresa con la introducción de oxígeno molecular en el sistema de reacción en fase líquida, en presencia del sistema catalizador, y bajo las condiciones de alta temperatura y elevada presión.

Aunque el disolvente no siempre se requiere, en el caso en que el ácido que ha de ser producido es líquido bajo las condiciones de reacción y sirve como disolvente, normalmente se prefiere utilizar un disolvente como medio de reacción.

El tipo de disolvente no es crítico, siempre que sea estable o inerte frente a la reacción de oxidación bajo las condiciones de reacción. Es también factible el emplear varios componentes de partida, por ejemplo dos, dejando que uno de ellos sirva de disolvente para el otro, produciendo así dos tipos de cada ácido carboxílico correspondiente.

Como disolvente pueden utilizarse ácidos grasos inferiores ácidos aromáticos carboxílicos, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados, prefiriéndose entre ellos los ácidos grasos inferiores. Los ácidos grasos inferiores que tienen en sus moléculas de 1 a 8 átomos de carbono son muy adecuados para su empleo en esta invención. Entre otros, son los más preferidos los



18

ácidos grasos saturados que tienen en sus moléculas 2-4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo los ácidos acético, propiónico y n-butírico.

5 La proporción de disolvente se encuentra, de modo adecuado, y cuando se utiliza un ácido alifático monocarboxílico, en el intervalo de 1-15 partes, y preferiblemente 3 - 10 partes en peso por cada parte del material que ha de ser oxidado.

10 La reacción se realiza bajo condiciones de calentamiento libremente variables, siempre que se evite el que tengan lugar fenómenos tales como la carbonatación del producto objeto o la formación de sustancias similares al alquitrán, variando normalmente la temperatura que puede utilizarse entre 150-300°C, y preferiblemente entre 15 aproximadamente 180-250°C.

20 La presión de reacción es variable y depende de factores tales como el material de partida y el disolvente, pero puede ser controlada libremente, según medios conocidos por sí mismos en cuanto a la oxidación en fase líquida, en un intervalo que mantenga el sistema de reacción en fase líquida. Normalmente, puede variar entre la presión atmosférica y 100 kg/cm<sup>2</sup> (presión manométrica; a no ser que se indique de otro modo, en esta memoria descriptiva la presión se expresa como presión 25 manométrica), y preferiblemente entre 10 y 50 kg/cm<sup>2</sup>.

Como catalizador, pueden utilizarse los catalizadores conocidos per se, pero en esta invención se adopta el sistema de catalizador compuesto de un metal pesado y bromo.

30

Como metales pesados del catalizador pue-



den indicarse, por ejemplo, el níquel, cobalto, hierro, cromo y manganeso, prefiriéndose particularmente el cobalto y/o manganeso. Como ya es sabido, ambos metales pesados y el bromo pueden utilizarse en una forma cualquiera de elemento, ión o compuesto. Se prefiere, no obstante, que su forma sea soluble en el compuesto de partida y/o en el medio de reacción.

Pueden utilizarse ventajosamente, por ejemplo, sistemas catalizadores como los que se indican más adelante. Como indicación, los ejemplos de metales pesados como catalizador incluyen los bromuros o carboxilatos de manganeso o cobalto, tales como el bromuro, acetato y naftenato de manganeso o de cobalto. Por otro lado, los de bromo como catalizador incluyen el bromuro de amonio, tetrabromuro de etano y bromuro de bencilo.

Por lo tanto, la expresión "metal pesado y bromo como sistema catalizador" a que se hace referencia en la invención, comprende todas estas formas conocidas.

En cuanto a la proporción de catalizador, normalmente es suficiente que varíe aproximadamente entre 0,005 - 5% en peso, y preferiblemente 0,02 - 2% en peso, del metal pesado (en el caso en que el metal pesado esté en forma de un compuesto, esta proporción es en términos del metal) con respecto al compuesto aromático de partida. Obviamente, si se desea puede utilizarse una cantidad mayor, sin ventaja apreciable sin embargo, y por lo tanto usualmente se emplean proporciones que se encuentran en el intervalo anterior. También la cantidad de bromo puede ser variada según la cantidad del cata-



lizador de metal pesado. La relación entre el metal y el bromo más frecuentemente empleada varía entre 0,1 y 10 átomos-gramo de bromo por cada átomo-gramo del metal. Naturalmente, todo lo dicho es simplemente la descripción de condiciones cuantitativas empleadas convencionalmente, y no son críticas para la invención.

Asimismo, como oxígeno molecular que ha de ser introducido en el sistema de reacción en fase líquida, el aire es el más práctico aunque pueden utilizarse también oxígeno gaseoso puro, aire enriquecido en oxígeno, o bien oxígeno gaseoso diluido con un gas inerte tal como el nitrógeno o el dióxido de carbono.

Por consiguiente, el "oxígeno molecular" a que se hace referencia en el procedimiento de la presente invención incluye también los gases que contienen oxígeno molecular.

La proporción de oxígeno que ha de introducirse en el sistema de reacción ha de ser al menos suficiente para oxidar a grupo carboxilo el sustituyente oxidable en el material de partida. En el caso en que el sustituyente sea un radical metilo, por ejemplo, se requieren 1,5 moléculas de oxígeno por cada radical metilo. No obstante, el suministro de una cantidad excesiva de oxígeno molecular, o sea, más de la proporción necesaria para la oxidación, no sólo acorta el tiempo de reacción, sino que también reduce la formación de impurezas producidas en la reacción de oxidación, y de este modo contribuye a la preparación de un ácido aromático carboxílico con elevado rendimiento. Por esta razón, se prefiere suministrar más de la cantidad estequiométrica de oxígeno molecular. Con este objeto, el oxígeno molecular se



18

5 suministra a una velocidad tal que haga que el gas de  
"combustión" o de escape descargado de la zona de reac-  
ción contenga una cierta proporción de oxígeno que no ha  
sido consumida. Sin embargo, cuando la velocidad de ali-  
mentación es demasiado grande, el resultado será que la  
mayor parte del oxígeno es descargado sin el tiempo de re-  
sidencia suficiente para su consumo. En este estado, el  
gas descargado puede formar una mezcla explosiva con el  
reaccionante o con una parte del disolvente descargado con  
10 el gas citado, y hace que la operación sea muy peligrosa.  
De acuerdo con esto, en la práctica se prefiere efectuar  
la reacción de un modo en que la velocidad de alimentación  
de oxígeno es excesiva en un grado tal que la mayor parte  
del oxígeno en el material de alimentación gaseoso sea  
15 consumida en la reacción. La proporción de alimentación  
ha de ser variada también de acuerdo con el tipo de cata-  
lizador empleado.

20 El procedimiento de la presente invención  
puede ser puesto en práctica según cualquier sistema dis-  
continuo, intermitente o continuo.

25 Así pueden ser preparados con aprovecha-  
miento industrial, por ejemplo, ácido isoftálico a partir  
de metaxileno, ácido tereftálico a partir de paraxileno,  
ácido benzoico a partir de tolueno y ácido trimelítico,  
a partir de pseudocumeno.

30 A continuación se exponen algunas de las  
realizaciones de la invención por medio de ejemplos prác-  
ticos, con controles para comparación. Como es evidente  
que en las realizaciones expuestas pueden hacerse muchas  
variaciones y modificaciones sin apartarse de la natura-



leza y espíritu de la invención, ha de entenderse que la invención no se limita a las mismas, sino a lo que se expone en las reivindicaciones anexas.

Ejemplo 1 - 6 y controles 1 - 2

5                    En un autoclave de titanio provisto de agitador, condensador de reflujo y un tubo de entrada de aire, se introdujeron p-xileno, ácido acético, el sistema catalizador y silicona como activador. La reacción fué llevada a cabo al mismo tiempo que se soplaba aire, como  
10                    oxígeno molecular, en la zona de fase líquida que contenía las anteriores sustancias, con calentamiento. Durante la reacción, el gas de escape fué descargado a través del condensador, para mantener constantemente a 25 kg/cm<sup>2</sup> la presión de la zona de reacción. Analizando la concentración oxígeno en el gas descargado pudo determinarse  
15                    la finalización de la reacción.

                    Una vez completada la reacción, se interrumpió el suministro de aire, y el sistema de reacción fué enfriado y filtrado para separar el producto  
20                    sólido de reacción.

                    Los resultados fueron tal como se exponen en la Tabla 1 siguiente, en la que también se dan los resultados de experiencias de control llevadas a cabo de una manera exactamente igual a la de los ejemplos,  
25                    excepto en que no se utilizó silicona.

11-8-67

TABLA 1

	p-xile- no (g)	ácido acé- tico (g)	Cataliz. (g)	Activa- dor (g)	Temp. de reac. °C	Velo- cidad de su ciclo minis tro de com- aire (l/h)	Tiem- po pre- ciso para com- pletar la reac. (min)	Rendim. de áci- do tereftá- lico (%) en peso)	Pure- za del ac. teref- tálico	Color APHA del ácido terefta- lico
Ejemplo 1	40	300	acetato de manganeso (0,30) acetato de cobalto (0,15) bromuro de amonio (0,20	metil polisi- loxano (0,04)	220	350	30	92	99,9	30
Ejemplo 2	40	300	"	metil etil polisi- loxano (0,04)	220	350	29	91	99,9	33



TABLA I (cont.)

Ejemplo	p-xile- no (g)	ácido acé- tico (g)	Cataliz. (g)	Acti- vador (g)	Temp. de reac. °C	Velo- cidad de su- minis- tro de aire (l/h)	Tiem- po pre- ciso pa- ra com- pletar la reac. (min)	Rendim. de áci- do tere- ftálico (% en peso)	Pure- za del ac. teref- talico	Color APHA del ácido teref- tálico
Ejemplo 3	40	300	"	metilfe- nil po- lisilo- xano (0,04)	220	350	30	91	99,9	30
Ejemplo 4	40	300	"	octa- metil- tri- siloxa- no(0,04)	220	350	31	90	99,8	34
Control 1	40	300	"	--	220	350	38	86	99,0	70
Ejemplo 5	50	200	naftenato de manganeso(1,0) naftenato de cobalto(0,50) tetrabromoeta- no (0,30)	dietyl polisi- loxano (0,08)	190	350	36	89	99,2	50



TABLA 1 (cont.)

	p-xile- no (g)	ácido acé- tico (g)	Cataliz.(g)	Activa- dor (g)	Temp. de reac. °C	Velo- cidad de su minis- tro de aire (l/h)	Tiempo pre- ciso para comple- tar la reac. (min)	Rendim. de áci- do tereftá- lico (% en peso)	Pure- za del ac. teref- tálico	Color AFHA del ácido teref- tálico
Ejemplo 6	50	200	"	metil- fluoro- etil po- lisilo- xano(0,06)	210	350	33	91	99,6	40
Control 2	50	200	"	--	210	350	42	85	98,5	80

En la tabla, la pureza del ácido tereftálico fué determinada pesando ácido tereftálico en forma de su sal de bario. El color APHA del ácido tereftálico se determina disolviendo 2,5 g. del ácido tereftálico con 100 ml. de disolución 1N de hidróxido de sodio, y comparando después el color de la disolución resultante con patrones de la American Public Health Association (APHA).



1 P A



Ejemplos 7 - 13 y controles 3 - 6

Fué repetido el Ejemplo 1, excepto en que se varió el tipo de compuesto aromático de partida. Los resultados se dan en la Tabla 2.

11-8-67

TABLA 2

Compuesto aromático de partida (g)	Acido acético (g)	Catalizador(g)	Activador (g)	Temp. de reac. (°C)	Velocidad de su para com minis pietar aire de la reac ción (l/h)	Tiempo necesario para com minis pietar aire de la reac ción (min)	Rendimiento del ácido carboxílico obtenido (% en peso)	Pureza del ácido carboxílico obtenido (%)	Color APHA del ácido carboxílico obtenido
Ejemplo 7 tolueno (100)	a) -	naftenato de cobalto(1,0) naftenato de manganeso (2,0) bromuro de bencilo (0,5)	metilfenilpolisloxano (0,08)	200	400	35	ácido benzoico (96)	99,8	- c)
Ejemplo 8 cumeno (50)	200	acetato de manganeso (0,50) bromuro de amonio (0,40)	metil-etilpolisloxano (0,04)	190	400	40	ácido benzoico(90)	98,1	40
Ejemplo 9 m-xileno (40)	200	bromuro de manganeso (0,40) acetato de cobalto (0,15)	metilfenilpolisloxano (0,04)	220	350	27	ácido isoftálico (95)	100	40



TABLA 2 (cont.)

	Compu- esto ar- mático de par- tida(g)	Acti- vador (g)	Temp. de reac. (°C)	Velo- cidad de su- mini- stro de aire (l/h)	Tiempo neces- ario pa- ra com- pletar la reac- ción (min)	Rendimiento del ácido carboxí- lico obte- nido (% en peso)	Pureza del Color APHA del ácido car- boxílico obtenido b)	
		Catalizador(g)						
Control 3	"	200	--	220	34	350	99,1	70
Ejemplo 10	p-diiso- propil- benceno (40)	300	metil- polisi- loxano (0,05)	210	45	400	96,6	200
Control 4	"	300	--	210	54	400	92,3	350
Ejemplo 11	seudo- cumeno (40)	250	naftenato de cobalto(0,50) naftenato de manganeso (1,0) tetrabromo- etano (0,40)	210	40	350	98,6	160



TABLA 2 (cont.)

Control	Compuesto aromático de partida (g)	Acido acético (g)	Catalizador(g)	Acti- vador (g)	Temp. de reac. (°C)	Velo- cidad de su- ministro de aire (l/h)	Tiempo ne- cesario pa- ra comple- tar la reac- ción (min)	Rendimiento del ácido carboxili- co obteni- do (% en peso)	Pureza del ácido carboxi- lico ob- tenido (%)	Color AFHA del ácido carboxili- co obteni- do b)
Control 5	"(40)	250	"	--	210	350	48	ácido trime- lítico(84)	93,7	300
Ejemplo 12	ácido p- toluico (40)	250	naftenato de cobalto(0,30) acetato de manganeso (0,30) bromuro de amonio(0,20)	metil- polisi- loxano (0,04)	200	300	24	ácido teref- tálico (94)	99,8	45
Control 6	"	250	"	--	200	300	29	ácido tereftá- lico (89)	98,8	80
Ejemplo 13	alcohol p- metil bencili- co (40)	200	naftenato de cobalto(1,3) bromuro de amonio (0,30)	metil- fenil polisi- loxano (0,05)	210	350	38	ácido tereftá- lico (80)	97,8	160

a) Para acortar el período de inducción, se añadieron 5 g. de ácido benzoico



TABLA 2 (cont.)

- b) El color APHA del ácido carboxílico obtenido se determina disolviendo 2,5 g. del ácido carboxílico con 100 ml. de disolución acuosa que contiene hidróxido de sodio equivalente (con respecto al ácido), y después comparando el color de la disolución resultante con patrones de la American Public Health Association (APHA).
- c) Debido al mezclado del residuo del catalizador, no apareció el color APHA.





- N O T A -

5                    Los puntos de invención propia y nueva que se  
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención , en España, por VEINTE años, son los siguient  
tes:

10                    1.- Un procedimiento para la preparación de  
un ácido aromático carboxílico por oxidación en fase lí-  
quida de un compuesto aromático que tiene al menos un sus-  
tituyente alifático oxidable con oxígeno molecular, en  
presencia de un sistema catalizador que contiene un me-  
tal pesado y bromo, bajo condiciones de alta temperatu-  
15                    ra y elevada presión, que comprende la mejora de hacer  
que haya presente en el sistema de reacción en fase lí-  
quida, simultáneamente con el catalizador, sílicona como  
activador.

20                    2.- Un procedimiento según la reivindicación  
1, en que el compuesto aromático tiene de 1 - 3 de di-  
chos sustituyentes.

25                    3.- Un procedimiento según las reivindica-  
ciones 1 y 2 , en que el sustituyente citado es un ra-  
dical seleccionado del grupo que consta de grupos resi-  
duales de alcohilo, aldehido y alcohol.

4.- Un procedimiento según la reivindicación  
3, en que el sustituyente citado es un grupo alcohilo  
de 1 a 3 átomos de carbono.

30                    5.- Un procedimiento según la reivindicación  
4, en que el compuesto aromático está seleccionado del  
grupo que consta de tolueno, etilbenceno, cumeno, xileno,  
diisopropilbenceno, pseudocumeno y ácido toluico.



6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la silicona, como activador, es una que tiene un peso molecular de no menos de 400 y que es líquida bajo las condiciones de temperatura y presión de la reacción.

5 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la silicona, como activador, es una que forma un gas bajo las condiciones de temperatura y presión de la reacción, siendo dicho gas condensable y reciclable al sistema de reacción.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la silicona, como activador, está presente en el intervalo cuantitativo de 0,0001 - 2% en peso, con respecto al compuesto aromático de partida.

15 9.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que el metal pesado en el catalizador es manganeso y/o cobalto.

20 10.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en que la reacción de oxidación se efectúa en presencia de un ácido graso inferior que tiene en su molécula de 2 a 4 átomos de carbono.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, en que el ácido graso inferior es ácido acético.

25 12.- Un procedimiento para la preparación de un ácido aromático carboxílico.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

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

5

Madrid, 10 de Mayo 1967

P.A.



11-8-67