



3045/19

1968

PATENTE DE INVENCION

SC. 3045/3193.

Memoria Descriptiva
sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
ACIDO TEREF TALICO".

Solicitante: RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa,
residente en: 22, Avenue Montaigne,
PARIS-8e, Francia.

El presente invento se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido tereftálico a partir de tereftalato neutro de litio o magnesio.

Se han propuesto diversos procedimientos
5. de aislamiento del ácido tereftálico a partir de los



- tereftalatos alcalinos obtenidos mediante isomerización de los ftalatos o isoftalatos alcalinos (especialmente los de potasio y sodio) en presencia de catalizadores y eventualmente bajo presión de anhídrido carbónico. Estos procedimientos han sido igualmente empleados para precipitar el ácido tereftálico a partir de soluciones acuosas de tereftalatos alcalinos, sometidos a diversos tratamientos de purificación.
- 5.
10. Generalmente el ácido tereftálico se libera por acción de un ácido fuerte, tal como los ácidos clorhídrico o sulfúrico sobre el tereftalato alcalino, como se ha propuesto en la Patente francesa número 1.120.544. En este caso, sin embargo, el metal alcalino, transformado en sulfato o cloruro, no es directamente reutilizable en un ciclo de fabricación o de tratamiento de ácido tereftálico; para asegurar la recuperación del metal alcalino es necesario tratar previamente los sulfatos o cloruros alcalinos, para
- 15.
20. obtener los hidróxidos o carbonatos correspondientes directamente utilizables en la preparación de los tereftalatos.
- Se ha propuesto paliar este inconveniente en el caso de los tereftalatos de sodio, potasio o amonio aplicando un tratamiento en dos etapas que comprende primero la formación de tereftalato ácido muy poco soluble que precipita, por acción de CO_2 sobre una solución acuosa de sal neutra, y después transformación de la sal ácida en ácido tereftálico,
- 25.
30. bien por hidrólisis (Patente francesa nº 1.153.784),



19 ENE. 1968

- o bien por acción de un ácido carboxílico, tal como el que es empleado en la preparación de los tereftalatos alcalinos (Patente francesa nº 1.167.087). En este procedimiento el metal alcalino (Na, K) está
5. bajo una forma directamente reutilizable en nuevas operaciones de preparación de tereftalato de sodio o potasio, que no es el caso del procedimiento de la Patente francesa nº 1.120.544, donde el metal alcalino pasa finalmente al estado de sulfato o cloruro.
10. La transformación del tereftalato neutro a ácido necesita, sin embargo, dos operaciones sucesivas.
- Se ha encontrado ahora y ésto es lo que constituye el objeto del presente invento, que se obtiene directamente el ácido tereftálico cuando se
15. trata un tereftalato metálico elegido del grupo formado por los tereftalatos de litio y magnesio, en solución acuosa por anhídrido carbónico a presión.
- Era particularmente inesperado liberar el ácido tereftálico por acción del anhídrido carbónico
20. sobre los tereftalatos de litio o magnesio, ya que por una parte en el caso de los tereftalatos alcalinos, además del tereftalato de litio se obtiene el tereftalato ácido, y, por otra parte el ácido tereftálico es un ácido más fuerte ($pK_1 = 2,8 \times 10^{-4}$ y
25. $pK_2 = 4 \times 10^{-5}$) que el ácido carbónico ($pK_1 = 4,3 \times 10^{-7}$).
- El procedimiento, según la presente invención, es particularmente ventajoso. Además de que se obtiene en una sola etapa el ácido tereftálico se
30. recupera el metal dispuesto para la preparación del

19 ENE 1933



5. tereftalato en su totalidad bajo la forma de una solución acuosa de bicarbonato que puede ser reciclada para la preparación de tereftalato de litio o magnesio. El anhídrido carbónico que se forma durante este reciclado puede ser recuperado también y nuevamente utilizado, después de la compresión y adición eventual de anhídrido carbónico fresco, para nuevas operaciones de precipitación de ácido tereftálico.
10. En virtud de las ventajas ofrecidas por el presente procedimiento, buen número de operaciones, que anteriormente eran efectuadas sobre soluciones acuosas de tereftalatos de sodio, potasio o amonio, son más ventajosamente realizadas sobre soluciones de tereftalatos de litio o magnesio. Este es el caso, por ejemplo, de la purificación del ácido tereftálico bruto.
15. En el procedimiento según la invención, el anhídrido carbónico puede ponerse en práctica a presiones que van desde 5 a 60 bares y de preferencia de 20 a 40 bares. La temperatura a la cual tiene lugar el tratamiento de la solución acuosa de tereftalato metálico por CO_2 puede estar comprendida entre la temperatura de solidificación de la solución y 80°C., y preferentemente entre 0 y 30°C. Resulta particularmente ventajoso asociar las presiones más elevadas a las temperaturas más bajas para asegurar una precipitación lo más abundante posible de ácido tereftálico.
20. En el procedimiento según la invención, el anhídrido carbónico puede ponerse en práctica a presiones que van desde 5 a 60 bares y de preferencia de 20 a 40 bares. La temperatura a la cual tiene lugar el tratamiento de la solución acuosa de tereftalato metálico por CO_2 puede estar comprendida entre la temperatura de solidificación de la solución y 80°C., y preferentemente entre 0 y 30°C. Resulta particularmente ventajoso asociar las presiones más elevadas a las temperaturas más bajas para asegurar una precipitación lo más abundante posible de ácido tereftálico.
25. En el procedimiento según la invención, el anhídrido carbónico puede ponerse en práctica a presiones que van desde 5 a 60 bares y de preferencia de 20 a 40 bares. La temperatura a la cual tiene lugar el tratamiento de la solución acuosa de tereftalato metálico por CO_2 puede estar comprendida entre la temperatura de solidificación de la solución y 80°C., y preferentemente entre 0 y 30°C. Resulta particularmente ventajoso asociar las presiones más elevadas a las temperaturas más bajas para asegurar una precipitación lo más abundante posible de ácido tereftálico.
30. Cualesquiera que sean las condiciones ele-



- gidas, se obtiene un precipitado de ácido tereftálico y una solución acuosa que contiene bicarbonato de litio o magnesio y tereftalato de litio o magnesio. El ácido tereftálico se separa de la solución por filtración, preferentemente en condiciones de presión y temperatura análogas a las de la reacción de precipitación. La solución acuosa de tereftalato y bicarbonato de litio o magnesio que resulta de la filtración, puede ser ventajosamente reutilizada en un nuevo ciclo operatorio, aportando el bicarbonato de este modo el metal necesario para este nuevo ciclo.
- 5.
- 10.

La solución que resulta de la filtración puede ser igualmente sometida a una concentración hasta obtener una proporción en sales apropiada, función de la temperatura, y, después a un nuevo tratamiento por anhídrido carbónico que da lugar a una nueva precipitación de ácido tereftálico. Esta sucesión de operaciones puede repetirse para precipitar lo más posible de ácido tereftálico.

15.

El reciclado directo de la solución acuosa de las sales de litio o magnesio obtenida por acción de CO_2 sobre una solución acuosa de tereftalato de litio o magnesio y después por filtración, constituye la solución preferente en virtud de su aptitud para la puesta en práctica continua.

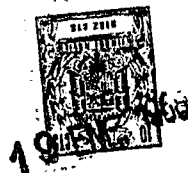
20.

25.

Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como ésta puede realizarse.

EJEMPLO 1 -

30. En un matraz de vidrio de seis litros equi-



- pado de un sistema de agitación, una envoltura termométrica, un refrigerante ascendente y un sistema de calentamiento/^{se}cargan 2.500 cm³ de agua, 200 g de ácido tereftálico, que contiene 0'84% en peso de ácido p.formilbenzoico, y 94 g de carbonato de litio.
5. A continuación se calienta el contenido del matraz bajo agitación. La disolución se completa cuando la temperatura alcanza 50°C. Se calienta entonces el contenido del matraz hasta reflujo, y después se añaden 5 g de permanganato de potasio y se mantienen a reflujo durante 45 minutos; a continuación se introducen 5 g de negro animal y se mantiene a reflujo 45 minutos, y después se filtra en caliente para eliminar el negro y los productos insolubles formados durante el tratamiento. Se obtienen 2.600 cm³ de solución pura.
10. Se introduce esta solución en un autoclave de acero inoxidable de 3,6 litros, equipado de un conducto de llegada de gas, un dispositivo de purga, y unido mediante una válvula a un aparato de filtración a presión que comprende en su base una tubuladura de evacuación del filtrado, equipada igualmente de una válvula. Se purga el conjunto dos veces por una corriente de anhídrido carbónico y después, se cierra la válvula que da acceso al filtro y se mantiene en el autoclave una presión de CO₂ de 25 bares regulando la temperatura de la solución a 25°C. Se mantiene el conjunto durante 30 minutos en estas condiciones y después se abre la válvula de acceso al filtro a una presión de CO₂ de 25 bares.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



El precipitado se lava por dos veces en 100 cm³ de agua a 25°C, se escurre y se seca. Se obtienen de este modo 66 g de ácido tereftálico que no contiene más que 0,003% de ácido p.formilbenzoico.

5. Las aguas de lavado y la solución que resulta de la filtración del ácido tereftálico son cargadas en el matraz de 6 litros utilizado anteriormente. Se añaden 67 g de ácido tereftálico y se repite la sucesión de operaciones. Se obtienen de nuevo 66 g de ácido tereftálico que solamente contiene 0,003% de ácido p.formilbenzoico. Utilizando cada vez el filtrado obtenido, se repiten 10 veces las operaciones anteriormente indicadas, recuperando cada vez la misma cantidad de ácido tereftálico con la misma pureza.

15. EJEMPLO 2 -

Se repite el ensayo del ejemplo 1, pero efectuando la precipitación a diferentes temperaturas. Se obtienen los resultados contenidos en la siguiente Tabla:

20.

Temperatura en °C.	Peso de ácido tereftálico aislado, en g.
80°C	0
60	15
40	35
25	66
16	85
3	110

30.



1968

EJEMPLO 3 -

Se repite el ensayo del ejemplo 1, pero efectuando la precipitación a presiones diferentes, y a la temperatura de 16°C. Se obtienen los resultados siguientes:

5.

	Presión de reacción en bares	Presión de filtración en bares	Peso en g de ácido tereftálico aislado
10.	5	5 ± 1	10
	10	10 ± 2	38
	15	15 ± 2	53
	20	20 ± 3	77
	25	25 ± 3	85
15.	30	30 ± 3	98
	35	35 ± 3	101
	40	40 ± 3	101

EJEMPLO 4 -

20. En un matraz de vidrio de 6 litros, equipado de un sistema de agitación, una envoltura termométrica, un refrigerante ascendente y un sistema de calentamiento, se cargan 107 g de ácido tereftálico que contiene 0,84% en peso de ácido p-formilbenzoico,
25. 64,5 g de carbonato de magnesio (con una titulación del 40% de MgO) y 2.500 cm³ de agua.

Se calienta a continuación el contenido del matraz bajo agitación, a una temperatura de 50°C., aproximadamente. En 15 minutos, la disolución se com-



1968

5. plota. Entonces se añaden 3,1 g de permanganato de potasio y se mantiene a 50°C durante 45 minutos; a continuación se introducen 2,5 g de negro animal y se mantiene a 50°C durante 30 minutos, y después se filtra en caliente para eliminar el negro y los productos insolubles formados durante el tratamiento. De este modo, se obtienen 2.550 cm³ de solución pura.
10. Se introduce esta solución en un autoclave en acero inoxidable idéntico al descrito en el ejemplo 1. El conjunto se purga dos veces por una corriente de anhídrido carbónico y, después, se cierra la válvula que da acceso al filtro y se mantiene en el autoclave una presión de CO₂ de 25 bares regulando la temperatura de la solución a 16°C. El conjunto se mantiene durante 30 minutos en estas condiciones, y después se abre la válvula de acceso al filtro a una presión de CO₂ de 25 bares.
15. El precipitado se lava por dos veces en 100 cm³ de agua fría, se escurre y se seca. De este modo se obtienen 53 g de ácido tereftálico con una titulación del 100% y que no contiene más que 0,020% de ácido p. formilbenzoico.
20. Se carga de nuevo este filtrado en el matraz de 6 litros utilizado anteriormente. Se añaden 53 g de ácido tereftálico bruto de 0,84% en peso de ácido p. formilbenzoico y, se repite la sucesión de operaciones. Se obtienen de nuevo 53 g de ácido tereftálico purificado que dosifica al 100% y que no contiene más que 0,017% de ácido p. formilbenzoico.
25. 30.



1968

Utilizando cada vez el filtrado obtenido, se repiten 3 veces las operaciones anteriores recuperando cada vez la misma cantidad de ácido tereftálico que presenta la misma pureza.

5.

- NOTA -

- Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Francia, con fechas 19 de enero de 1967 y 14 de septiembre de 1967, bajo los números PV.91.791 y PV.121.023, respectivamente, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO TEREFTALICO"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de ácido tereftálico, a partir de una solución acuosa de tereftalato de litio o magnesio, caracterizado porque en una primera etapa, la citada solución acuosa de tereftalato de litio o magnesio se trata con anhídrido carbónico a presión, a una temperatura comprendida entre su temperatura de cristalización y 80°C y en una segunda y última etapa, el precipitado de ácido tereftálico resultante se separa por filtración



19 ENE 1968

preferentemente bajo presión de anhídrido carbónico.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la presión se halla comprendida entre 5 y 60 bares, preferentemente entre 20 y 40 bares.

10. 3ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque una solución acuosa de tereftalato de litio o magnesio, cuya temperatura de cristalización es inferior a 30°C, se mantiene a una temperatura a lo sumo igual a 30°C en el momento del tratamiento con CO₂.

4ª.- Procedimiento para la obtención de ácido tereftálico; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 ENE. 1968

RHONE-POULENC, S.A.,
A. GOMEZ ACEBO Y MODERNA
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz