



15 ABR 1925

PATENTE DE INVENCION	
SECCION TECNICA	U. S. Ser. No. 691.964
ASOCIACION I. P. G.	
CLASE <u>C</u> <u>07</u>	
*SUBCLASE <u>C</u>	

361685

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento catalítico para la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos"

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

Solicitante: STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, 60680, EE.UU. de A.

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

Extracto del descubrimiento

La temperatura calculada para el desarrollo de cristalitas de nucleación (regla de Tammann) para el paladio metálico es de 900^oC., pero se ha averiguado que la

5. temperatura real para el desarrollo de cristalitas de nu-

**POOR
QUALITY**



15 ABR 1969
15 ABR 1969

- elección del paladio metálico se encuentra por debajo de 200°C. En ausencia de contaminadores del paladio como son el azufre y el cobre, su desarrollo de cristalitas es la primera causa de desactivación del paladio
5. dispuesto sobre un soporte sólido para la reducción de ácido formilbenzónico a ácido toluico a temperaturas superiores a 200°C. La actividad del catalizador para la reducción con hidrógeno molecular de ácido aromático sustituido con formilo a ácido toluico, se realiza sensiblemente
 10. mediante el uso de paladio dispuesto sobre un soporte sólido cuya cristalita tenga un área superior a 0,6 metros cuadrados por gramo ($m^2/g.$).

Principios Fundamentales del invento

La patente de los Estados Unidos número

15. 3.058.957 enseña una vía de purificación para los productos de ácido ftálico impuro obtenidos por oxidación de xileno con ácido nítrico mediante el tratamiento con hidrógeno catalítico de un derivado fusible de producto de ácido ftálico impuro o una solución de producto de ácido ftálico impuro en un disolvente polar y mediante destilación de un derivado fusible del material procedente de la etapa de reducción catalítica. El producto purificado final no es el ácido libre sino más bien el destilado de derivado fusible que cuando se trata de purificaciones
20. de ácido tereftálico o ácido isoftálico son dialquílicos, v.g., ésteres dimetílicos. Según dicha patente, resultan útiles los metales nobles del grupo VIII dispuestos sobre un soporte sólido o extendedor. La patente belga número 645.853 enseña la purificación de ácido tereftálico impuro
25. disolviéndole en agua a temperaturas superiores a
- 30.



15 ABR. 1969

- 200°C. y a presiones necesarias para mantener el agua en la fase líquida, tratando con hidrógeno la solución resultante en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente un metal noble del grupo VIII depositado sobre carbón, separando la solución tratada del catalizador, precipitando ácido tereftálico de la solución separada y recuperando ácido tereftálico purificado libre de impurezas de la solución de líquido acuoso de cristalización, lavando y secando después el ácido tereftálico recuperado.
- 5.
- 10.

- Los productos impuros de ácido tereftálico y ácido isoftálico procedentes de la oxidación de xilenos con ácido nítrico o con oxígeno molecular (v.g. oxígeno gaseoso o aire) en condiciones de fase líquida y en presencia de ácido acético y catalisis proporcionada por catalizadores de oxidación metálicos en combinación con activadores de la oxidación de cadenas secundarias y/o iniciadores como puede ser una fuente de bromo o acetaldehído o metiletilcetona, contienen todos ácido formilbenzoi
- 15.
- 20.
- co y una masa de color reductible y/o formadores de color como impurezas.

- En cada una de las purificaciones mencionadas anteriormente se dio un énfasis particular al uso de paladio metálico depositado sobre un soporte sólido, especialmente grafito. Para que dicho catalizador proporcione reducción, la efectividad del catalizador deberá ser grande y sensiblemente selectiva y tener una vida útil razonablemente larga. Cuando la efectividad del catalizador es pequeña, los intentos llevados a cabo para vencer esa pequeña efectividad mediante el uso de una mayor fuerza im-
- 25.
- 30.

15 ABR 1962

- pulsora de nitrógeno, por ejemplo mediante concentraciones superiores de hidrógeno y/o temperaturas más elevadas de reducción, producen reducciones perjudiciales del anillo bencénico, grupos de ácido carboxílico y aún anhídrido ftálico a ftalida. La corta vida del catalizador expresada en partes en peso de ácido ftálico por parte de catalizador. Aumenta de una forma tan desordenada el costo de la reducción como etapa en la purificación, que la purificación resulta carente de atractivo comercial y virtualmente de utilidad desde un punto de vista técnico.
- 5.
 - 10.

- Así, para la reducción catalítica de impurezas asociadas con ácidos aromáticos derivados de la oxidación de compuestos aromáticos sustituidos con metilo, con ácido nítrico u oxígeno molecular, en presencia de paladio extendido o depositado sobre un soporte sólido, el catalizador de paladio reciente debe poseer una efectividad inicial elevada, retener una efectividad elevada, tener la selectividad deseada y una vida relativamente larga de catálisis con relación al ácido aromático que se purifica por eliminación de impurezas reductible.
- 15.
 - 20.

Resumen del invento

- Hemos descubierto una nueva clase de catalizador consistente en paladio metálico depositado o extendido sobre un soporte sólido que tiene una efectividad inicial elevada, retiene dicha efectividad elevada y tiene una vida relativamente larga de catálisis cuando se utiliza para la utilización de ácidos policarboxílicos aromáticos por el tratamiento con hidrógeno de composiciones flúidas que contienen el ácido policarboxílico aromático o un derivado fusible y precursores susti-
- 25.
 - 30.

POOR
QUALITY



15 ABR. 1963

- tuídos con formilo del ácido policarboxílico aromático, cuerpos de color y formadores de color como impurezas. La nueva clase de catalizador es ventajosamente útil para la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos disueltos en un disolvente polar en el que las impurezas y/o sus productos de reducción quedan retenidos como solutos en el disolvente polar en las condiciones empleadas para separar el precipitado de ácido policarboxílico aromático sólido de la solución del líquido de cristalización de dichas impurezas y/o sus productos de reducción. Hemos descubierto que el nuevo tipo de catalizador, consistente en un soporte sólido sobre el que se extiende o deposita paladio metálico, se caracteriza porque tiene, basado en el peso total del catalizador, normalmente de un 0,10 a un 10%, convenientemente de un 0,2 a un 5%, y preferiblemente de un 0,2 a un 1,0%, todos en peso, de paladio metálico cuyas partículas tienen un área de superficie superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g.}$, por ejemplo del orden de $0,6$ a $3,0 \text{ m}^2/\text{g.}$, preferiblemente superior a $0,8 \text{ m}^2/\text{g.}$

- Una especie preferida del nuevo tipo de catalizador de este invento consiste en partículas de paladio metálico que tienen un área de superficie superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g.}$ depositadas y/o extendidas sobre grafito en una cantidad de paladio de 0,1 al 5% en peso basado en el peso del soporte. Esta especie es la preferida para utilizarse con soluciones acuosas en fase líquida de ácido tereftálico impuro y/o ácido isoftálico impuro que contengan de 10 a 50



15 ABR. 1969
15 ABR. 1969

- partes en peso de dichos ácidos por 100 partes en peso de agua, porque dichas soluciones a las temperaturas necesarias para disolver las citadas cantidades de soluto disuelven virtualmente cualquier otro soporte sólido del catalizador comúnmente empleado como son la alúmina, sílice, sílice-alúmina, carburo de silicio, diatomita u otras tierras de diatomeas y similares y añaden sales de aluminio, silicio, etc., de dichos ácidos como impurezas al producto recuperado.
- 5.
- 10.

Estas impurezas salinas pueden eliminarse por elaboración adicional, pero las etapas suplementarias de elaboración hacen que carezca de atractivo la vía de purificación desordenadamente compleja.

- 15.
- 20.
- 25.

Para sistemas de disolventes polares no tan corrosivos al soporte sólido, para utilizarse con derivados fusibles de ácidos policarboxílicos aromáticos, o con ácidos policarboxílicos aromáticos que no sean los ácidos iso- y/o tereftálico, el paladio metálico con un área superficial superior a 0,6 m²/g. puede depositarse y/o extenderse sobre otros soportes comúnmente usados para materiales catalíticos que comprenden, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina, carburo de silíceo, tierras de diatomeas, y similares.

- 30.

Para las especies preferidas del nuevo tipo de catalizador, el soporte de grafito puede tomar cualquier forma sólida, por ejemplo, filamentos de grafito, varillas, rejilla, escamas, esferas y nódulos.

15 ABR. 1953



- Mientras se llevaban a cabo los estudios sobre la efectividad inicial de los catalizadores de paladio metálico sobre soportes para la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos mediante tratamientos con hidrógeno catalítico, hemos descubierto que los tipos de catalizador recién preparados variarían hasta un factor de aproximadamente 1.000. También hemos descubierto que cuando los catalizadores consistentes en paladio metálico depositados y/o extendidos sobre un soporte sólido se utilizaban en los procesos de elaboración a los que estaban destinados, la vida útil del catalizador variaría en el orden de 100 a 3.000 partes en peso de ácido policarboxílico aromático por parte en peso de catalizador empleando catalizador que tenía el mismo porcentaje en peso de paladio, y los mismos soportes con un gran área superficial, por ejemplo del orden de 1.000 a 3.000 m²/g. Se pensó que el área del soporte era la única característica esencial para la efectividad de los catalizadores de paladio metálico sobre soporte, pero por nuestros descubrimientos hemos averiguado que el área del paladio metálico era el factor más crítico tanto para la efectividad como para la vida útil del paladio metálico depositado y/o extendido sobre soportes sólidos, especialmente soportes de grafito cuando el catalizador se utilizaba en ausencia de cobre, azufre y otros contaminadores conocidos de la efectividad del paladio en la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos.
30. Calculamos la temperatura para el desarrollo



15 ABR. 1965

- de cristalitas de nucleación en el paladio metálico utilizando la regla de Tammann y averiguamos que la temperatura calculada era de 900°C . que está muy por encima de los 100 a los 475°C de temperatura utilizadas en la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos. No obstante, en ausencia de contaminadores conocidos, la efectividad catalítica del paladio sobre soporte descendía aún de un modo notable a dichas temperaturas, más bajas, sin eliminación de ningún material de paladio metálico del catalizador sobre soporte. Descubrimos entonces que la temperatura para el desarrollo de cristalitas de nucleación en el paladio era inferior a 200°C . A pesar de que esta diferencia entre los 900°C . calculados y la temperatura real para el desarrollo de cristalitas de nucleación explicaba las reducciones inesperadas en la efectividad catalítica, la diferencia no indicaba el tamaño crítico de cristalita para elevadas conversiones y el régimen de desarrollo del tamaño de cristalita que cabría esperar dentro de la escala de 100 a 475°C .

- Determinamos mediante tratamiento térmico de paladio sobre soporte en un gas inerte: Argón, a temperaturas progresivamente crecientes, que el desarrollo de cristalita del paladio metálico era apropiadamente lento dentro de la escala de 100 a 475°C , especialmente a 100 a 375°C . Pero aún quedaba la tarea de averiguar el tamaño crítico de cristalita o área para el paladio metálico sobre soporte. Para determinar el tamaño o área críticos de cristalita para el paladio metálico sobre soporte, se utilizó una



- sola fuente de paladio metálico sobre soporte y se calentaron porciones en una atmósfera de argón a diversas temperaturas manteniéndolas a dichas temperaturas durante los períodos de tiempo necesarios para que se efectuara el desarrollo de cristalita. El área superficial de cristalita se calculó con datos de difracción de rayos X de la forma que se describirá más adelante. Después se sometieron a pruebas muestras de catalizador elegidas para calcular la efectividad catalítica.
5. El área superficial del paladio metálico sobre soporte se calculó con datos de difracción de rayos X, la cantidad conocida de paladio sobre el soporte y la suposición de que quedaran al descubierto cinco lados de un cubo de paladio. La expresión utilizada para calcular el área (A) en metros cuadrados (m²) por gramos (g) fué:
10. El área superficial del paladio metálico sobre soporte se calculó con datos de difracción de rayos X, la cantidad conocida de paladio sobre el soporte y la suposición de que quedaran al descubierto cinco lados de un cubo de paladio. La expresión utilizada para calcular el área (A) en metros cuadrados (m²) por gramos (g) fué:
15. El área superficial del paladio metálico sobre soporte se calculó con datos de difracción de rayos X, la cantidad conocida de paladio sobre el soporte y la suposición de que quedaran al descubierto cinco lados de un cubo de paladio. La expresión utilizada para calcular el área (A) en metros cuadrados (m²) por gramos (g) fué:

$$A = \frac{42 \times Pd_x}{Pd_y} + \frac{42 \times (Pd_w - Pd_x)}{12}$$

20. donde:

A = área, m² de Pd/g de catalizador

Pd_x = porcentaje en peso de Pd (basado en el peso total del catalizador) detectado por difracción de rayos X

25. Pd_w = porcentaje en peso total de Pd (basado en el peso total del catalizador)

Pd_y = diagonal de la cristalita de paladio en angstrom (Å) determinado en un plano 111/√3

30. En la expresión de área, el porcentaje en peso de paladio detectado por difracción de rayos X se deter-



minó empíricamente comparando la respuesta de una muestra a analizar con una muestra de paladio sobre soporte sólido que se había calentado en atmósfera de argón a temperaturas sucesivamente mayores hasta que no hubo cambio en la respuesta de la difracción de rayos X para el paladio. El valor 12 se utilizó como un lado de la cristalita para el paladio que se suponía que no había sido detectado por el aparato de rayos X empleado.

Las mediciones de difracción de rayos X se llevaron a cabo en un aparato de difracción de rayos X General Electric modelo XRD-5. Se emplearon las ranuras de 3° de entrada y 0,3° de salida. Las condiciones de operación fueron: Radicación de cobre, una velocidad de exploración de 0,08°2θ por minuto, y una constante de tiempo de 65 segundos. Se averiguó que la constante de ensanchamiento instrumental era de 0,34°2θ. Los tamaños de cristalita del Pd se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer, $D = K \lambda / \beta \cos \theta$. Se supuso el valor de 1,0 para K. Se siguió el método de Warren de corrección del ensanchamiento de la línea instrumental.

Se calentó una sola fuente de paladio metálico sobre soporte de carbono a temperaturas suficientemente superiores a partir de la temperatura ambiente (25°C) a 871°C en atmósfera de argón. Se separaron 11 muestras del paladio metálico sobre soporte termotratado durante el período de tratamiento térmico y se examinaron por difracción de rayos X. Las muestras elegidas, un total de cinco, se analizaron para hallar el área superficial total (Pd más soporte) con el fin de poder asegurar que había ocurrido el abatimiento del soporte.

15 APR 1969



5. Las mismas cinco muestras elegidas se examinaron para averiguar la efectividad del catalizador. La tabla I indica para cada una de las 11 muestras (A a K) la historia termica longitud diagonal del cristal de Pd en angstroms (\AA) y porcentaje en peso de la cantidad de paladio en la longitud indicada. Asimismo se indica para las cinco muestras elegidas sus áreas superficiales (Pd más soporte) y área superficial de la cristallita de paladio.

10.

T A B L A I

Cambio de tamaño de la cristallita de Pd con la temperatura

Muestra	Historial térmico	Longitud diagonal \AA	Porcentaje en peso de cantidad de Pd	Area superficial Pd, M^2/g .	TOTAL
15. A	Ninguno	122	22	1,49	1554
B	3 Horas a 177°C	107	34		
C	5 Horas a 177°C	133	37		
D	3 Horas a 260°C	123	41		
E	3 Horas a 371°C	128	59	1,03	1260
20. F	3 Horas a 454°C	122	72	0,72	1583
G	3 Horas a 538°C	131	95	0,37	1624
H	5 Horas a 621°C	168	102		
I	4 Horas a 704°C	197	118	0,19	1930
J	3 Horas a 788°C	197	98		
25. K	3 Horas a 871°C	214	105		

15 ABR 1957



- Por los datos expuestos en la tabla I se puede sacar la conclusión de que el cambio de tamaño de la cristalita por termino medio dentro de la escala de temperaturas de 175 a 535°C. era pequeño y que la cantidad de paladio detectada por los rayos X aumentó en dicha escala de temperaturas. Asimismo se puede llegar a la conclusión, por los datos de la tabla I, de que a temperaturas superiores a 535°C el tamaño por término medio de cristalita aumentó con la temperatura y que con el aumento de tamaño hubo una disminución correspondiente del área superficial de cristalita.
5. y que la cantidad de paladio detectada por los rayos X aumentó en dicha escala de temperaturas. Asimismo se puede llegar a la conclusión, por los datos de la tabla I, de que a temperaturas superiores a 535°C el tamaño por término medio de cristalita aumentó
10. con la temperatura y que con el aumento de tamaño hubo una disminución correspondiente del área superficial de cristalita.

- Se clasificó la efectividad catalítica de las muestras A,E,F,G e I utilizando cada una de ellas en cinco tratamientos con hidrógeno catalítico de soluciones acuosas de ácido tereftálico impuro. El ácido tereftálico impuro tenía un contenido de p-formil benzóico de 9500 partes por millón de partes de ácido tereftálico en peso. El ácido tereftálico impuro se añadió a un autoclave del tipo oscilante con agua desmineralizada y catalizador para proporcionar 8,57 partes de ácido tereftálico impuro por cada 100 partes de agua y 0,4 partes de catalizador por cada 30 partes de ácido tereftálico impuro. El aire del autoclave se purgó con nitrógeno. El autoclave se cargó con hidrógeno a una presión de 14,06 kg/cm² relativos a la temperatura del ambiente (25°C), se cerró y se calentó a 245°C. El autoclave se mantuvo a 245°C y se mantuvo en oscilación durante 2 horas. Después se cortó el flujo térmico y se detuvo la oscilación.
15. en cinco tratamientos con hidrógeno catalítico de soluciones acuosas de ácido tereftálico impuro. El ácido tereftálico impuro tenía un contenido de p-formil benzóico de 9500 partes por millón de partes de ácido tereftálico en peso. El ácido tereftálico impuro se
20. añadió a un autoclave del tipo oscilante con agua desmineralizada y catalizador para proporcionar 8,57 partes de ácido tereftálico impuro por cada 100 partes de agua y 0,4 partes de catalizador por cada 30 partes de ácido tereftálico impuro. El aire del auto-
25. clave se purgó con nitrógeno. El autoclave se cargó con hidrógeno a una presión de 14,06 kg/cm² relativos a la temperatura del ambiente (25°C), se cerró y se calentó a 245°C. El autoclave se mantuvo a 245°C y se mantuvo en oscilación durante 2 horas. Después
30. se cortó el flujo térmico y se detuvo la oscilación.



Se dejaron enfriar el autoclave y su contenido a la temperatura ambiente a la que permaneció la presión del hidrógeno de 14,06 kg/cm² relativos. Se descomprimió, y el contenido del autoclave se lavó con agua y se filtró. La torta de filtro se lavó con agua y se secó a peso constante a 110^oC. El catalizador se separó de cada producto deshidratado. Los productos libres de catalizador se analizaron para hallar la cantidad de ácido p-formilbenzico. Los resultados de estas valoraciones de efectividad se indican en la tabla II.

T A B L A II
Valoración de la efectividad del catalizador.

15.	<u>Catalizador</u>		<u>Concentración de ácido p-formilbenzico en el producto deshidrato</u>
	<u>Muestra</u>	<u>Area superficial de Pd, m²/g.</u>	
	A	1.49	30 ppm
	E	1.03	46 ppm
	F	0,72	456 ppm
20.	G	0.37	1410 ppm
	I	0.19	3475 ppm

Los datos de la tabla II indican una interrupción pronunciada en la efectividad catalítica entre un área superficial de 0,72 y 0,37 m²/g. y una criticidad en el área superficial. Para establecer esa criticidad entre el área superficial del Pd y la efectividad catalítica se obtuvieron otros 14 catalizadores consistentes en paladio sobre soportes de grafito procedentes de cuatro fuentes diferen-



15 ABR. 1969

tes. Todos estos catalizadores tenían la misma concentración de paladio metálico. El área superficial del paladio de los catalizadores se calculó según se ha indicado anteriormente. Después se empleó cada catalizador en la prueba de valoración de la efectividad catalítica descrita anteriormente con relación a los datos obtenidos y presentados en la tabla II. En la tabla III se indican el área de superficie del Pd, m²/g., y concentración de ácido p-formilbenzónico en el producto de ácido tereftálico seco.

T A B L A III

Valoración del área superficial del Pd y efectividad de catalizadores recientes

	Muestra de catalizador	Area superficial del Pd m ² /g.	Concentración de ácido p-formilbenzónico en el producto seco
15.	1	1.75	21 ppm
	2	1.67	20 ppm
20.	3	1.43	14 ppm
	4	1.38	32 ppm
	5	1.34	17 ppm
	6	1.34	21 ppm
	7	1.26	13 ppm
25.	8	1.22	17 ppm
	9	1.21	14 ppm
	10	0.69	92 ppm
	11	0.69	27 ppm
	12	0.62	32 ppm
30.	13	0.59	650 ppm
	14	0.37	1240 ppm



15 ABR. 1969

Partiendo de un trazado de gráfito del área superficial del Pd, m²/g. como ascisas frente a la concentración de ácido p-formilbenzócico, ppm, de producto seco como ordenadas, se pueden averiguar las

- 5. relaciones indicadas en la tabla IV. Asignando una efectividad del 100% al área superficial de Pd de 0,64 m²/g. dando una concentración de ácido p-formilbenzócico de 200 ppm, se puede asignar una efectividad arbitraria, pero relativa, del catalizador en un porcentaje basado en esa área superficial de 0,64 m²/g. Esto se indica también en la tabla IV.

T A B L A IV

Area superficial del Pd frente a la efectividad del catalizador

	Area superficial del Pd, m ² /g	Concentración de ácido p-formilbenzoico, ppm	Porcentaje de efectividad relativa
	0.19	3480	5.75
	0.35	1240	11.1
20.	0.40	960	20.8
	0.50	500	40.0
	0.60	260	77.0
	0.64	200	100.0
	0.67	150	133.5
25.	0.70	120	167
	0.74	100	200
	0.80 a 1.75	20 ppm sobre este orden	1000

Más importante que los valores asignados de porcentaje de efectividad relativa basados en la efecti-

30.

15 ABR. 1934



- vidad para el catalizador de un área superficial de 0.64 m²/g., es el repentino aumento de efectividad producido por el aumento de área superficial del Pd entre 0,50 y 0,60 m²/g., aproximadamente. Este
5. repentino aumento establece la criticidad de nuestra composición de catalizador consistente en un soporte sólido sobre el que se deposita y/o se extiende paladio metálico cuyas cristalitas tienen un área superficial superior a 0,60 m²/g. La interrupción de efecti-
10. vidad aún mayor en el paladio metálico sobre soporte cuyas cristalitas tienen un área superficial superior a 0,80 m²/g. nuestro catalizador preferido, establece la ventaja que ofrece tal catalizador.

- Por lo tanto, nuestro invento se basa en el
15. descubrimiento específico del área superficial crítica de cristalita de Pd para paladio metálico sobre soporte y no el concepto general de que el área superficial para catalizadores sobre soporte es importante para la catalisis. Como se sabe que los sopor-
20. tes de grafito por se ejerce muy poco o ningún efecto catalítico especialmente en proceso de reducción, la criticidad establecida utilizando paladio metálico sobre soporte de grafito no quita atractivo a nuestro concepto más general relativo a la utiliza-
25. ción de otros materiales sólidos de soporte. Así, para la reducción catalítica y otros procesos catalíticos en los que el paladio metálico sobre soporte proporcione una catálisis útil, la efectividad catalítica puede realizarse mediante el
30. uso de soportes distintos al grafito cuando las cris



15 ABR. 1969

talitas de paladio tienen un área superficial superior a 0,6 m²/g. y preferiblemente superior a 0,80 m²/g.

Asimismo hemos descubierto un método para la preparación de paladio metálico sobre soporte cu-

5. yas cristalitas tengan un área superficial superior a 0,60 m²/g. Este método consiste en depositar una sal reducible de paladio sobre un material de soporte sólido y someter el producto de sal-soporte a reducción con hidrógeno normalmente a una temperatura inferior
10. a 538°C, convenientemente inferior a 455°C, y preferiblemente inferior a 260°C. Se comprobará por los datos expuestos en la tabla I que el área de la cristalita de paladio a temperaturas inferiores a 538°C. era superior a 0,60 m²/g., a temperaturas inferiores a 455°C.
15. era superior a 0,7 m²/g. y a temperaturas inferiores a 260°C. era superior a 1,00 m²/g. De este modo, aquellas temperaturas mencionadas como normales o convenientes, deseables y preferibles para la reducción de la sal de paladio a paladio metálico son significativas
20. y coinciden con la criticidad expresada y establecida del área superficial de la cristalita de paladio.

Los ejemplos que siguen sirven de ilustración a nuestro procedimiento para la preparación de paladio sobre soporte cuyas cristalitas tienen áreas

- 25 superficiales críticas. Se utilizaron diferentes formas de grafito para los soportes. Se emplearon soluciones acuosas o pastas de sales de paladio como fuentes de paladio metálico. La temperatura de la reducción se varió para obtener cristalitas de paladio con
30. diferentes áreas superficiales. Una gasa de filamentos

**POOR
QUALITY**

15 ABR. 1969



de grafito se suspendió en una solución acuosa de cloruro de paladio durante 24 horas, se secó y después se sometió a reducción en atmósfera de hidrógeno. Nódulos de grafito extruídos con un diámetro de 1,58 mm, y una longitud de 3,17 mm. se mezclaron con hidrosol de paladio para recubrir los nódulos. Los nódulos recubiertos se secaron y se sometieron a reducción en atmósfera de hidrógeno. Se agitaron gránulos de grafito (malla 4-8 norma de Tyler) en una solución acuosa de nitrato de paladio se recuperaron por filtración, se deshidrataron y se sometieron a reducción en una atmósfera de hidrógeno. Las temperaturas de reducción y áreas críticas de cristallita de paladio se indican en la tabla V.

T A B L A V

15. Preparación de paladio en soporte de grafito

Forma de soporte	Temperatura de reducción	Area de la cristallita de Pd, m ² /g.
Gasa	370°C.	1,0 a 1,05
Nódulos	200° a 225°C.	1,7 a 1,4
20. Granular	455°C.	0,65 a 0,7

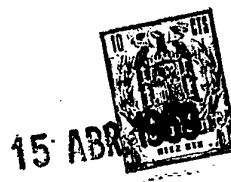
Supone una ventaja llevar a cabo la reducción de la sal de paladio depositada a paladio metálico a una temperatura inferior a la temperatura en la que se ha de utilizar el catalizador para proporcionar la mayor área superficial inicial de cristallita que sea posible. Dicha reducción no solo proporciona la mayor área de cristallita posible y también la actividad inicial del catalizador más elevada, sino que además proporciona una vida útil más larga del catalizador porque la disminución en área de cristallita comenzará a partir de un área inicial mayor

30.



y lleva más tiempo alcanzar el área crítica de cristali-
ta y por lo tanto el área de inactividad.

- Asimismo hemos descubierto que combinando una gran área superficial del soporte cuando el soporte sólido es grafito y una gran área superficial de cristali-
ta de paladio, se obtiene no solo una gran actividad y una larga vida útil del catalizador, sino que además se retrasa el desarrollo de cristalitas de paladio con un área superficial menor que el área crítica de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$.
5. en el área de desactivación del catalizador. Por gran área de superficie del soporte de grafito se entiende una relación de área a gramo convenientemente superior a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$. y preferiblemente del orden de 1.500 a 5.000 m^2/g . Por ejemplo, los catalizadores de paladio sobre so-
10. porté que tienen un 0,5% en peso de paladio extendido so-
bre gránulos de grafito de $1.725 \text{ m}^2/\text{g}$. de área superfi-
15. cial y con un área inicial de cristali-
ta de paladio del orden de 1,4 a $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$. pueden emplearse para la sepa-
ración de ácido p-formilbenzónico de ácido tereftálico
20. impuro disuelto en agua desmineralizada tratada con hi-
drógeno a un nivel de menos de 20 ppm de ácido p-formil-
benzónico en el ácido recuperado, lavado y deshidratado.
Esto puede realizarse a una temperatura de tratamiento
del hidrógeno de 300°C . y una presión que mantenga la so-
25. lución en fase líquida con un 20% en peso de ácido teref-
tálico impuro en solución para una vida útil del catali-
zador en exceso a 1.360 kg. de ácido tereftálico por ca-
da 453 gramos de catalizador. Cuando el área superficial
del grafito es baja, inferior a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$., y el área
30. superficial de cristali-
ta de paladio es de 0,5 a 0,6 la



vida del catalizador es inferior a 226 kg. de ácido tereftálico por cada 453 gramos de catalizador para conseguir una concentración de ácido p-formilbenzónico de 20 ppm en el ácido tereftálico recuperado y deshidratado.

5. Hemos observado evidencias que establecen la criticidad del área superficial de cristalita de paladio para el paladio metálico sobre soporte sólido. Hemos establecido que contra los 900°C. calculados de temperatura para el desarrollo de cristalita de paladio incipiente la temperatura real para el desarrollo de cristalita incipiente es mucho menor, inferior a unos 200°C. Hemos establecido que a pesar de la temperatura relativamente baja del desarrollo de cristalita incipiente, el desarrollo a partir de una gran efectividad manifestada por una gran área superficial de cristalitas hacia la desactivación en un área superficial baja es suficientemente lento a temperaturas que alcanzan hasta 530°C aproximadamente, que se pueden mantener una gran área superficial de cristalita y por lo tanto una gran efectividad del catalizador para alcanzar una larga vida útil del catalizador. Asimismo hemos demostrado la forma de preparar nuestro catalizador único en su género. Además, hemos demostrado la utilidad de una gran área superficial de cristalita de paladio sobre soporte de grafito de gran superficie para separar impurezas reducibles del ácido tereftálico impuro.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en



- cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el número Ser. No. 691.964 de 20 de Diciembre de 1967, 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 sobre: "PRO-CEDIMIENTO CATALITICO PARA LA PURIFICACION DE ACIDOS POLICARBOXILICOS AROMATICOS", caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1.- Procedimiento catalítico para la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos, impurificados con ácidos aromáticos sustituidos con formilo, caracterizado porque comprende tratar el ácido policarboxílico aromático impuro, en disolución acuosa, con hidrógeno en presencia de paladio metálico depositado o extendido sobre grafito, cuya área superficial de cristalita es superior a $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$. a temperaturas superiores a 200°C y en condiciones tales que en la mezcla de reacción permanezca en fase líquida.
 - 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se separa ácido p-formilbenzónico de ácido tereftálico impuro y el catalizador tiene paladio metálico con un área de superficie de cristalita superior a $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$. y grafito con un área de superficie superior a $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$.
 - 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende el depositar una sal reducible de paladio sobre un material de soporte sólido y re-

15 ABR 1969

ducir la sal de paladio en el producto resultante a paladio metálico en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura inferior a 538°C.

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la reducción de la sal a paladio metálico se realiza a una temperatura inferior a 260°C.

5.- Procedimiento catalítico para la purificación de ácidos policarboxílicos aromáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de veintidos hojas escritas a máquina por una sola cara.

15 ABR. 1969

Madrid,

STANDARD OIL COMPANY.

A. GOMEZ ACENO Y CA
Firmado F. Hernández