

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	607 D01
SUBCLASE	e c

PATENTE DE INVENCION

U.S. Ser 3.733

Memoria Descriptiva **387405**  
sobre:

22 FEB 1931



PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TEREFTALATO DE DIMETILO  
DE ELEVADA PUREZA.

-----

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

-----

ABSTRACTO DE LA INVENCION

Se obtiene tereftalato de dimetilo de elevada pureza en alto rendimiento, a partir de p-xileno aire y metanol, mediante la siguiente secuencia de eta-

**POOR  
QUALITY**



387405

22 FEB 1971

pas operativas:

5. (a) oxidación en fase líquida de p-xileno (pureza de 99 moles %) con aire, en presencia de un disolvente de ácido acético, y catalizada por uno de los iniciadores o promotores de cadenas laterales (acetaldehído, metilcetonas o una fuente de bromo) y un catalizador de oxidación metálico, que contiene cobalto, soluble en ácido acético.
10. (b) tratamiento de la solución acuosa del producto de ácido tereftálico en bruto resultante, con hidrógeno, en presencia de paladio metálico, bajo condiciones en fase líquida, y separación ulterior del catalizador, tras lo cual se obtiene ácido tereftálico sólido que se separa del agua.
15. (c) esterificación del ácido tereftálico resultante de la etapa (b) con metanol, en una relación en peso, respectivamente, de 1,0 : 2,0 - 5,0,
20. (d) separación por destilación del metanol sin reacción y del agua subproducto del producto de esterificación, dejando un residuo líquido de DMT bruto y
25. (e) rectificación del DMT bruto líquido para obtener una pequeña fracción de materiales de impurezas de bajo punto de ebullición, una fracción de producto DMT de elevada pureza y una fracción de colas de elevado punto de ebullición como un líquido que contiene éster monometílico de ácido tereftálico reciclado a la esterificación, siendo dicha fracción de bajo punto de ebullición del 1,2 al 2,5 % aproximadamente de dicho
30. DMT líquido en bruto cargado a la etapa de rectificación.



FUNDAMENTO DE LA INVENCION

La preparación de tereftalato de di-

metilo de elevada pureza (DMT) a partir de p-xileno, aire

y metanol, cuyo DMT es necesario para la preparación de

5. poliésteres formadores de fibras mediante la transesteri-

ficación del DMT con un diol, por ejemplo etilenglicol,

ha sido realizada de varias formas. Una de éstas implica

la oxidación parcial de p-xileno al ácido p-toluico bru-

to; la esterificación de este último a su éster metílico

10. bruto; recuperación del p-toluato de metilo por destila-

ción seguido por la oxidación del p-toluato de metilo a

tereftalato ácido de metilo (tereftalato de monometilo

o MMT); recuperación del producto MMT bruto como produc-

to de cola, mediante destilación; esterificación del MMT

15. bruto por esterificación adicional con metanol para for-

mar un producto de esterificación que contiene DMT e im-

purezas; recuperación del DMT por destilación de dicho

producto de esterificación para renovar metanol, recupe-

rar DMT y los productos que pueden ser reciclados en

20. parte a una de las etapas anteriores. Cada una de las ci-

tadas recuperaciones por destilación de las separaciones

representan una técnica de purificación separada y dis-

tinta. Dicho proceso de etapas múltiples está integrado

y es económica y comercialmente util para obtener DMT de

25. elevada pureza pero no es lo suficientemente versatil y

flexible para adaptarse a la fabricación de poliester

formador de fibras por eliminación de una o más etapas

y recuperación de ácido tereftálico con calidad de for-

mación de fibras como un ácido libre para la reacción



directa con un diol, por ejemplo, etilenglicol, para la producción de poliésteres formadores de fibras.

Un segundo método, a partir de p-xileno, aire, y metanol, que es económica y comercialmente útil

- 5. para la producción de DMT de elevada pureza necesario para la preparación de poliésteres formadores de fibras, consiste también en un método de etapas múltiples. Sin embargo, cada una de las etapas es conducida individualmente y, sin la adición a las mismas de ulteriores etapas de procesado, no llega a ser, o si lo hace es muy improbablemente, un proceso completamente integrado con las ventajas de modificarse o adaptarse por la eliminación de una o más de sus etapas, aunque se reemplen los aparatos de las etapas eliminadas para la reacción directa
- 10. de ácido tereftálico purificado de calidad formadora de fibras, como reactante, con un diol, en la producción de poliésteres formadores de fibras. Este segundo método se lleva a cabo convirtiendo pimeramente el p-xileno en ácido tereftálico (TA) bajo condiciones de oxidación en fase líquida, en presencia de ácido acético, con una fuente de oxígeno molecular, y en presencia de una catálisis proporcionada por uno de los iniciadores y promotores de cadenas laterales, por ejemplo, acetaldehido, metilcetonas o una fuente de bromo, y un catalizador de oxidación metálico, tal como cobalto, manganeso, cerio o
- 15. mezclas de estos. Mediante un ajuste apropiado de la relación de ácido acético a p-xileno, concentración de los compuestos catalíticos, temperatura y presión, dicha oxidación catalítica en fase líquida puede llevarse a
- 20. cabo para obtener elevados rendimientos (superiores a
- 25.
- 30.

- 5 - 387405

22 FEB



- 90 - 95 moles %) de ácido tereftálico en bruto, como la torta del filtro. Dicho ácido tereftálico en bruto tiene casi por debajo del 1,0 % en peso aproximadamente de impurezas totales, que son en general 4-carboxibenzaldehido
5. (4-CBA) cuerpos de color de ácido p-toluico y formadores de color. En dicho ácido tereftálico en bruto existe generalmente de 0,1 a 0,5 % de 4 CBA y de 0,01 a 0,05 % de ácido p-toluico, en una base en peso. Dicho ácido tereftálico en bruto es entonces esterificado por separado
10. con metanol, empleándose este ultimo en una cantidad de 15 a 50 moles por mol de ácido tereftálico en bruto, a una temperatura superior a los 150°C y bajo condiciones de presión para mantener al metanol en fase líquida. Igualmente, el ácido tereftálico en bruto puede ser esterificado inyectando en un lecho caliente del mismo vapores de metanol a una temperatura superior al punto de ebullición del DMT para proporcionar un producto gaseoso que contiene una mezcla de DMT y vapores de metanol, a partir del cual se condensa el producto en bruto de DMT
15. a una temperatura ligeramente superior a los 140°C y el condensado, dicho DMT en bruto purificado, puede ser purificado por recristalización en metanol o xileno, fundiéndose entonces el DMT recristalizado para separar el disolvente de recristalización y fraccionándose a continuación el DMT líquido en dos o más torres de rectificación para separar una fracción de bajo punto de ebullición de 5 a 15 % aproximadamente del DMT líquido alimentado y rectificándose adicionalmente el resto de la alimentación para obtener un producto de cabeza de DMT de
20. elevada pureza y para obtener una fracción de punto de
- 25.
- 30.



ebullición más elevado que contiene MMT util para su reciclo a la esterificación.

- Mientras que dicho proceso de etapas multiples posee solamente la purificación del DMT y produce realmente un DMT de elevada calidad en altos rendimientos, las diversas etapas individuales no son fácilmente adaptables a una exacta integración, tendiendo a disminuir los rendimientos potenciales en DMT el 5 - 15 % de la fracción de impurezas de bajo punto de ebullición. De este modo, las etapas de este proceso no son fácilmente eliminadas ni pueden utilizarse ventajosamente los aparatos empleados en las etapas eliminadas para la obtención de producto TA de elevada pureza, de calidad formadora de fibras, y/o producto de esterificación dióxico util en la preparación de los poliésteres formadores de fibras.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otro método propuesto para la preparación de DMT a partir de p-xileno, aire, y metanol, comprende la reacción de estos materiales, en una combinación de oxidación y esterificación en fase líquida, en la citada combinación de oxidación-esterificación. La catálisis se proporciona mediante una fuente de cobalto y una fuente de bromo. El empleo de una sola combinación de oxidación-esterificación se traduce en rendimientos algo más bajos en DMT mezclado con una multitud de otros productos. Mediante una combinación de dos o más de dichas etapas combinadas de oxidación-esterificación, separadas por una eliminación adecuada de las impurezas intermedias entre las etapas, se obtiene un rendimiento mejorado de producto éster muy impuro. Por ejemplo, si-
- 20.
- 25.
- 30.

387405 22



guiendo la primera oxidación-esterificación, el producto recuperado del efluente del proceso es destilado y fraccionado de su producto líquido para separar productos tales como agua, metanol y formato de metilo, acetato de metilo y metilal para proporcionar una alimentación a la segunda etapa combinada de oxidación-esterificación. La mezcla resultante de productos contiene dos veces aproximadamente tanto DMT como está presente en un proceso de una sola etapa. El citado empleo de dos combinaciones de oxidación y esterificación, aplicado al o-xileno, produjo, a partir de la segunda etapa de oxidación-esterificación, una mezcla conteniendo, además de impurezas de compuestos metálicos, (1 % aproximadamente), los siguientes compuestos:

15.	<u>Componente del producto</u>	<u>% en peso</u>
	Ftalato de dimetilo	18,9
	Ortotolutato de metilo	4,8
	Ftalato de monometilo	23,7
	Benzoato de metilo	2,1
20.	Ftalida	8,7
	Ortotolualdehido	1,2
	Acido ortotoluico	3,8
	Ortoxileno	0,2
	Alcohol ortoxilílico	0,8
25.	Metilal	2,5
	Acetato de metilo	0,6
	Formato de metilo	1,5
	Metanol	18,7
	Agua	11,5



Es evidente, a partir de la mezcla anterior de compuestos, que podrían resultar unos productos similares de parecida mezcla a partir del uso de p-xileno y metanol. Dicha mezcla podría ser separada solamente, y recuperarse el DMT, mediante un sistema complejo y raro de etapas de recuperación y purificación a causa de la presencia de tantos compuestos de propiedades íntimamente relacionadas. Igualmente, muchos de los compuestos así separados no deberían ser utilizados en absoluto en la producción adicional de DMT, por ejemplo, el reciclaje es solo la porción del proceso de etapas múltiples anterior.

Opinamos que el empleo anterior de dos etapas separadas de oxidación-esterificación combinadas no debería conducir por sí mismo a la modificación para la eliminación de una cualquiera de las etapas, con lo cual los aparatos de las mismas podrían ser utilizados para la obtención de TA de elevada pureza de una calidad formadora de fibras o para hacerlo reaccionar con etilenglicol, como la primera etapa en la fabricación de poliésteres formadores de fibras.

Un proceso completamente integrado que consiste en una secuencia esencial de etapas operativas, ha sido descubierto ahora para la conversión de p-xileno, aire y metanol a DMT en un rendimiento y pureza elevados. Este proceso totalmente integrado no es solamente eficaz y único en sus propios derechos, sino que también tiene la particularidad adicional de que las etapas del mismo pueden ser eliminadas, pudiéndose emplear los aparatos de las etapas eliminadas en una o más etapas di

387405<sup>22</sup>



- 5. ferentes para la fabricación de poliésteres formadores de fibras. Igualmente, puesto que la tecnología y economía se desarrollan, puede ser operada primeramente una porción del proceso y puede producirse DMT de elevada pureza, como un artículo para el comercio y venta para los fabricantes de poliésteres formadores de fibras, hasta que incrementa la demanda hacia el mismo garantizando la integración total de nuevo a la oxidación de p-xileno. Aún más, cuando el avance tecnológico y económico en el
- 10. lugar donde se opera, el proceso haya avanzado hacia el uso de TA de elevada pureza de calidad formadora de fibras, pueden ser eliminadas algunas de las etapas posteriores del proceso integrado y utilizarse los aparatos para la reacción de ácido tereftálico de calidad formadora de fibras con un diol, como una primera etapa en la
- 15. fabricación de poliésteres formadores de fibras.

- Tal como se emplea en la presente Memoria y como comprenderán las personas expertas en la técnica de fabricación de poliésteres formadores de fibras, el término "elevada pureza", como se aplica al DMT indica un producto DMT que tiene un índice de acidez (mg de KOH/gr de producto DMT) del orden de 0,005 a 0,05 típicamente de 0,01 a 0,03, y un punto de congelación del orden de 140,62 a 140,63°C, normalmente de 140,623 a
- 20.
  - 25. 140,625°C.

RESUMEN DE LA INVENCION  
=====

- 30. El proceso totalmente integrado para la producción de tereftalato de dimetilo (DMT) de eleva-

387405



da pureza, a partir de p-xileno, aire, u otra fuente de oxígeno molecular, y metanol, consiste esencialmente en las siguientes etapas operativas:

- (a) oxidación en fase líquida de p-xileno con oxígeno molecular como agente oxidante, en presencia de ácido acético como disolvente de la reacción, y en presencia de un catalizador que contiene cobalto, el cual puede contener también manganeso y/o cerio, en combinación con un iniciador o promotor de la oxidación de cadenas laterales, en cuya etapa la temperatura de oxidación, relación en peso de ácido acético a p-xileno y concentración de los componentes catalíticos, son seleccionados de forma conocida para proporcionar un producto de ácido tereftálico en bruto (TA) con un contenido total en impurezas indicado por las concentraciones de 0,1 a 0,6 % de 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) y de 0,01 a 0,06 % de ácido p-toluico, ambas concentraciones en una base en peso,
5. (b) tratamiento con hidrógeno de una solución acuosa de dicho TA en bruto, en presencia de un catalizador sólido de paladio metálico, en cuya etapa el hidrógeno y el catalizador se separan primeramente de la solución acuosa líquida tratada y a continuación se separa el agua del producto TA cristalino.
10. (c) esterificación de dicho producto TA cristalino con metanol, en una cantidad de 2,0 a 5,0 partes de este último por parte de TA, en una base en peso, a una temperatura superior a los 190°C, por ejemplo del orden de 200 a 350°C, bajo una presión total de
15. 35 a 350 kg/cm<sup>2</sup> o 34 a 340 atmósferas.
- 20.
- 25.
- 30.



5. (d) destilación del metanol sin reaccionar del producto de esterificación de la etapa (c) dejando un producto de DMT líquido en bruto, a una temperatura superior a los 141°C y que tiene, como impurezas, ésteres metílicos de los citados 4-CBA y ácido p-toluico y tereftalato de mono-metilo. (MMT).

10. (e) rectificación de dicho producto DMT en bruto a una pequeña fracción de bajo punto de ebullición, una fracción de producto DMT de elevada pureza y una fracción de cola que consiste en una mezcla DMT-MMT.

VERSIONES DE LA INVENCION

=====

A.- Oxidación en fase líquida

15. Esta etapa del procedimiento puede realizarse a temperaturas que varían desde la temperatura ambiente hasta temperaturas del orden de 200 a 230°C, en función del sistema catalítico y de la concentración de los componente catalíticos y de p-xileno, en el disolvente de la reacción. Para esta oxidación, se proporciona una catálisis, como antes se ha indicado, mediante un catalizador de oxidación que contiene metal en combinación con uno de los iniciadores de la oxidación de cadenas laterales siguientes: acetáldelido, metilcetona, o una fuente de bromo. Los sistemas catalíticos son solubles en ácido acético y con preferencia la porción metálica del catalizador se utiliza en forma de acetato

20.

25. metálico, la cual se encuentra disponible en forma conve

387405



- niente como acetato metálico hidratado, por ejemplo acetato de cobalto tetrahidratado. Preferiblemente, el catalizador que contiene metal se proporciona mediante el empleo de la forma hidratada del acetato de cobalto, manganeso, cerio y mezclas de estos. El catalizador que contiene metal, cuando se emplea con los iniciadores orgánicos de aldehidos y cetonas, tienen como componente metálico principal, el cobalto, es decir, 50 % o mas del componente catalítico metálico calculado como cobalto metálico.
- 5.
- 10.

- Las condiciones en fase líquida son mantenidas a presión atmosférica cuando se emplean temperaturas de reacción no superiores a 115 - 118°C (punto de ebullición del ácido acético). Dichas temperaturas bajas son útiles para la catálisis proporcionada por el acetato de cobalto tetrahidratado y acetaldehido, acetato de cobalto tetrahidratado y metiletilcetona y combinaciones de fuentes metálicas y de bromo, en donde están presentes idénticas cantidades de átomos-gramo, aproximadamente de metal y bromo. Para estas oxidaciones a bajas temperaturas, se emplean soluciones de ácido acético con un 2 a un 8 % de metal. El acetaldehido y las metilcetonas se utilizan en una cantidad de 2 a 6 moles por mol de p-xileno.
- 15.
- 20.

- La relación de ácido acético a p-xileno, en una base en peso, es con preferencia del orden de 3,0 a 10 : 1,0. Naturalmente, las velocidades de reacción se incrementan mediante el empleo de temperaturas de hasta 150°C, conseguidas por la operación a presión super-atmosférica. Dichas temperaturas y presiones eleva
- 25.
- 30.

387405

22



5. das incrementan la velocidad de reacción tanto por el efecto de la temperatura incrementada como por las concentraciones de oxígeno más elevadas permitibles en el medio de reacción en fase líquida. Estas oxidaciones a temperaturas más bajas pueden emplear aire u oxígeno comercial como la fuente de agente oxidante de oxígeno molecular.

10. Puesto que la temperatura de reacción se incrementa por encima de los 150°C, se aumenta la presión para obtener las condiciones en fase líquida lo cual proporciona el empleo ventajoso de aire para obtener concentraciones elevadas de oxígeno en el medio líquido de reacción. A medida que aumentan la temperatura y la citada concentración en oxígeno, puede disminuirse

15. la concentración del componente metálico y del iniciador. Por ejemplo, a 190 - 225°C, la concentración en metal total en ácido acético de 0,05 a 0,5 % en peso llega a ser excepcionalmente útil y puede reducirse también la concentración de iniciador o promotor en ácido acético.

20. Por ejemplo, la fuente de bromo solamente necesita proporcionar de 0,1 a 0,3 % en peso, calculado como ión bromuro. Sin embargo, el acetaldehído y la metilcetona, utilizados como promotores-iniciadores, se requieren aún en proporciones casi equimolares, basado en el p-xileno.

25. Para las citadas oxidaciones a temperaturas más elevadas se emplean de 2,5 a 5,0 partes de ácido acético por parte de p-xileno en una base en peso. Con preferencia, se utiliza la catálisis en ácido acético efectuada por los iones cobalto, manganeso, cerio y mezclas de estos con

30. la fuente de bromo, a causa de que pueden obtenerse con-

387405

22



versiones de p-xileno a TA y unos rendimientos en TA de 95 - 98 moles %, con un tiempo de residencia del xileno de 45 - 60 minutos para las oxidaciones continuas, sin la coproducción de cantidades en exceso de ácido acético adicional (por ejemplo, a partir de acetaldehído o metiletilcetona) y las presiones más elevadas implicadas para retener al acetaldehído o metiletilcetona en fase líquida.

5. Como antes se ha mencionado, las citadas oxidaciones pueden efectuarse bajo sus condiciones más adecuadas de temperatura, presión, concentración del componente catalítico y relación de ácido acético a p-xileno, para proporcionar un TA en bruto con un contenido en impurezas indicado por 0,1 a 0,5 % de 4-CDA y 0,01 a 0,05 % de ácido p-toluico, en una base en peso. En el TA en bruto existen también otras impurezas de los tipos de cuerpos de colores y formadores de colores. Sin embargo, mediante la indicación de las concentraciones de impurezas de 4-CBA y ácido p-toluico, se indican también otras impurezas para aquellas personas que sean expertas en la técnica.

10. Para el propósito de esta etapa de oxidación, se requiere el empleo de p-xileno con una pureza de por lo menos 99 moles %. La impureza está constituida principalmente por m-xileno (0,5 % aproximadamente) con cantidades más pequeñas de o-xileno (0,2 % aproximadamente) y etilbenceno (0,1 - 0,2 % aproximadamente) cuyos productos de oxidación permanecen convenientemente como solutos en el licor madre de ácido acético a partir del cual se recupera el TA en bruto a 90 - 100°C aproxima-



madamente.

**387405**

B.- Tratamiento con hidrógeno

Esta etapa del procedimiento puede efectuarse de forma conocida, en presencia de paladio metálico, con preferencia paladio metálico dispersado en la superficie de carbón activo de bajo contenido en otros elementos conocidos que envenenan al paladio, por ejemplo, azufre y cobre entre otros. Dos de las técnicas útiles emplean agua como vehículo para el TA bruto. Una de las técnicas emplea agua para llevar al TA bruto sublimado a partir del TA bruto sólido. La otra técnica emplea agua líquida como disolvente para el TA bruto a temperaturas superiores a 225°C, por ejemplo, del orden de 250 a 315°C para transportar el TA bruto en cantidades de procesado comercialmente factibles. Ambas técnicas emplean solamente una pequeña cantidad de hidrógeno por kg de TA bruto procesado, por ejemplo, de 0,01 a 0,1, aproximadamente, con preferencia de 0,03 a 0,06 moles de hidrógeno por mol de TA en el TA bruto, e incluso entonces no se consume todo el hidrógeno. En dichas técnicas de tratamiento con hidrógeno, cuando estas se emplean para la producción de producto TA de calidad formadora de fibras (el TA de calidad formadora de fibras es el producto reaccionado directamente con un diol, tal como etilenglicol en la fabricación de poliésteres formadores de fibras), es importante la forma de llevar a cabo la precipitación del TA y la separación del agua de los cristales del TA, después de la separación del catali



zador, para obtener un producto de TA con hasta 10 ppm de 4-CBA y hasta 150 ppm de ácido p-toluico. Estos mismos controles para la formación de cristales de TA y separación del agua de los mismos no constituyen un factor importante para el propósito de este proceso en combinación, totalmente integrado, como más tarde se explicará, a causa de que en la esterificación puede utilizarse TA con 150 hasta 6.000 ppm de ácido p-toluico y 10 ppm de 4-CBA.

5.

10.

Los citados controles para la producción de TA de calidad formadora de fibras se establecen para maximizar la retención de ácido p-toluico en agua como soluto. La impureza 4-CBA se reduce sustancialmente, mediante dichas técnicas de tratamiento con hidrógeno, a ácido p-toluico dejando una pequeña cantidad de 4-CBA

15.

no reducido. Para este proceso de etapas secuenciales totalmente integradas, el ácido p-toluico, en la gama de 100 - 6.000 ppm y el 4-CBA en la gama de 5 a 10 ppm, como impurezas, pueden asociarse con el TA recuperado, debido a que estas impurezas son esterificadas también con metanol. Los puntos de ebullición de los ésteres metílicos resultantes a una presión de 760 mm de Hg, son:

20.

DMT	287,8 - 287,9°C
-----	-----------------

p-toluato de metilo	219°C
---------------------	-------

25.

Ester metílico de 4-CBA	265°C
-------------------------	-------

MMt	315 - 316°C
-----	-------------

Estos diferentes puntos de ebullición permiten la separación mediante rectificación.

POOR QUALITY

387405



C - ESTERIFICACION CON METANOL  
=====

5. Esta etapa de esterificación se lleva a cabo con preferencia empleando de 2 a 5, más particularmente de 2 a 4 partes en peso de metanol por parte de TA, a temperaturas superiores a 190°C, por ejemplo, 200 - 350°C, y a una presión de 35 a 350 kg/cm<sup>2</sup> absolutos (34 - 340 atmosferas). Preferiblemente, la esterificación se efectua en presencia de un catalizador sólido que acelera la esterificación sin acelerar prácticamente la formación de éter a partir del alcohol. Como ya se sabe, es indeseable la formación excesiva de éter. Entre los catalizadores sólidos de esterificación conocidos, preferidos, se encuentran el zinc metalico, óxido de zinc, acetato de zinc, sulfato de cadmio, óxidos y acetatos de cobalto, cobre y manganeso y entre éstos, se prefiere al zinc metálico y al óxido de zinc.

10. Una característica importante y esencial del proceso integrado de la presente invención y en especial de la producción de DMT bruto a partir del cual puede separarse fácilmente DMT de elevada pureza, consiste en el empleo de técnicas de esterificación en las que esta última se lleva a cabo primeramente en una zona turbulenta para mantener al TA en suspensión hasta la producción de MMT, seguido por el completamiento en una zona tranquila. La mezcla de reacción tiene, en estas zonas, el mismo tiempo de residencia aproximadamente. El producto de esterificación se extrae por el extremo de descarga de la zona tranquila como un medio para separar el producto líquido que contiene éster de los sólidos



suspendidos. La cantidad de catalizador basada en el TA, es del orden de 0,1 - 0,5, con preferencia de 0,2 - 0,3, en tanto por ciento en peso.

El empleo de 2 a 5, preferiblemente

- 5. 2 a 4 partes en peso de metanol por parte de TA en la esterificación, proporciona un elevado equilibrio de esterificación (en una conversión de al menos 94 - 95 % aproximadamente de grupos ácido carboxílico a grupos éster metílico) en un tiempo relativamente corto, por ejemplo 40 - 70 minutos sin el empleo de excesos de alcohol excesivamente grandes. Por ejemplo, una conversión del 94 % de grupos ácido carboxílico a grupos éster metílico proporciona un 10 % de MMT en el producto de DMT, en una base en peso. Dicha cantidad de metanol proporciona suficiente disolvente para disolver al MMT así como al DMT.

RECUPERACION DE DMT POR DESTILACION Y RECTIFICACION  
=====

- 20. Estas etapas D y E junto con las condiciones de esterificación constituyen parte del alma de esta invención. Sometiendo el efluente total de la esterificación a una simple destilación se separan el metanol sin reaccionar, cualquier éter formado y el agua subproducto. La recuperación del 95 - 100 % de metanol de dicho metanol destilado puede llevarse a cabo de modo conocido, por ejemplo, mediante fraccionamiento. Esta simple destilación, además de proporcionar DMT líquido en bruto para la rectificación, proporciona también un medio para expansionar y enfriar el efluente de esterificación. Al calderín de dicho destilador simple, se sumi-

387405



1971

5. nistra calor para mantener el residuo en estado fundido a una temperatura superior a los 140°C, adecuadamente en la gama de 140 - 215°C, y en particular en la gama de 140 a 215°C. Esto proporciona también la separación de todo el metanol sin reaccionar.

10. El residuo fundido, consistente en DMT, MMT, y ésteres metílicos de 4-CBA y ácido p-toluico se somete entonces a una rectificación, la cual se lleva a cabo a presión subatmosférica, por ejemplo, 12 a 700 mm, con preferencia 50 - 250 mm de Hg, a temperaturas de 182 - 235°C. Al calderín de dicho aparato se suministra calor para mantener la rectificación, por ejemplo, calentando la fracción de cola mediante serpentinos calefactores o calentando exteriormente el sistema cal-

15. derín-reciclo de cola. La rectificación se lleva a cabo con unas relaciones de reflujo adecuadas para separar una fracción de punto de ebullición ligero (ésteres metílicos de 4-CBA y ácido p-toluico) que comprende aproximadamente 1,0 a 3,0 %, con preferencia 1,2 - 1,5 % aproximadamente de la carga de DMT bruto; una fracción de DMT de elevada pureza (índice de acidez máximo 0,03 y punto de congelación 140,62°C) y una fracción de cola que contiene

20. 50-90 % de MMT, y 10-50 % de DMT. La fracción de cola se bombea y recicla a la esterificación. De esta forma, la fracción de DMT representa de 1,14 a 1,16 kg de DMT (teoría, 1,17 : 1,0) por kg de TA producido, incluso aunque se purgue una pequeña cantidad de fracción de cola y no se recicle así como un medio para evitar la formación de impurezas de elevado punto de ebullición. Para

25. demostrar la flexibilidad del proceso de esta invención, 30.



- pueden eliminarse las etapas C, D y E, el control conocido de la cristalización del TA y la separación del agua del mismo, practicados para obtener TA de calidad formadora de fibras, se cargan dicho TA de calidad formadora de fibras y diol (por ejemplo, etilenglicol) (2-5 moles de diol por mol de TA) al aparato de la etapa C para esterificar el TA de calidad formadora de fibras, empleándose entonces el aparato de simple destilación de la etapa D para separar el exceso de diol y el agua subproducto para obtener, por ejemplo, tereftalato de bis-(2-hidroxietil) y sus oligómeros inferiores (2- 5 unidades recurrentes) útiles como materiales de partida para la preparación de pliésteres formadores de fibras. El aparato de rectificación puede reemplazarse por aparatos de policondensación para convertir aquella mezcla de bis-éster y oligómeros inferiores a poliésteres inferiores (6 - 10 unidades concurrentes) los cuales, mediante una policondensación final, se convierten en el producto poliéster formador de fibras a una presión más baja aún del orden de 0,1 a 0,5 mm de Hg aproximadamente.
- Las etapas C, D y E pueden realizarse sin las etapas A y B anteriores. En este caso, puede esterificarse TA de elevada pureza, de una calidad igual o apenas inferior a la calidad TA formadora de fibras, con metanol y separarse por simple destilación y rectificación a DMT de elevada pureza. Operando de este modo podrán aprovecharse los beneficios de más de la mitad de las ventajas del proceso integrado de la presente invención hasta que la tecnología y economía necesiten toda la integración completa al p-xileno y la integración ulterior
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



al TA de calidad formadora de fibras. El aparato de esterificación, cuando las etapas C, D y E son finalmente eliminadas, puede emplearse como una segunda línea del proceso para el tratamiento con hidrógeno del TA bruto cargando el reactor de esterificación con catalizador.

5.

Con relación al dibujo adjunto y a los siguientes ejemplos se describirá la operación del proceso totalmente integrado y sus porciones esbozadas.

DIBUJO

=====

10.

El dibujo adjunto es un diagrama de flujos que ilustra la instalación principal empleada en la realización del proceso totalmente integrado de la presente invención para preparar DMT de elevada pureza a partir de p-xileno, aire y metanol. Los elementos de la instalación se indentificarán en relación con las versiones específicas de la práctica del proceso integrado de la presente invención. En el dibujo adjunto las líneas de trazo grueso se emplean como un medio conveniente para seguir el flujo de producto del proceso.

15.

20.

EJEMPLO 1

=====

En un tanque de alimentación 10, se combinaron, como alimentación para la preparación del ácido tereftálico, en una base horaria, 164,70 kg (1,50 kmoles) de p-xileno (99 moles %) por la línea 11, 495 kg de ácido acético (95 % de ácido y 5 % de agua, en una base en peso) por la línea 39, y por la línea 12

25.



- acetato de cobalto y manganeso tetrahidratados para proporcionar 0,405 kg de metal total (como iones) y una fuente de bromo para proporcionar 0,585kg de bromo (como ión bromuro). El ácido acético suministrado por la línea
5. 39 procede de la recuperación de disolvente más adelante descrita. Dicha alimentación se toma de dicho tanque alimentador 10 por la línea 13 y bomba 14, descargándose a través de un conducto valvulado 15 por vía del brazo sumergido 19 en un reactor de oxidación 20 que posee un
10. agitador 21. Se introduce aire comprimido por el conducto valvulado 22, por vía del tubo de entrada de aire 17 en la mezcla agitada en fase líquida en el reactor de oxidación 20. Dicha mezcla en fase líquida se encuentra a una temperatura de 225°C y una presión de 28 kg/cm<sup>2</sup> relativos, aproximadamente. Se introduce aire para proporcionar, en una base horaria, un ligero exceso de oxígeno por encima de 10,36 moles de oxígeno requeridos para 164,70 kg de xileno por hora, suficiente para proporcionar 1.- 2 % en volumen de O<sub>2</sub> en el gas agotado, en una base libre de ácido acético. La mezcla gaseosa generada de
15. dicha mezcla en fase líquida por el calor de reacción, sale del reactor de oxidación 20 por el conducto de transferencia 18, descargando en el condensador 23. El condensado y la mezcla gaseosa sin condensar, fluyen por el
20. conducto de transferencia 24 hacia el depósito 25 del cual se descargan los materiales no condensados por vía del conducto valvulado de ventilación 27 y el condensado se recicla, por el conducto de condensado 26, al interior del reactor de oxidación 20.
- 25.
30. La mezcla de reacción fluida se des-



carga desde el reactor de oxidación 20, por via del con-  
ducto valvulado de transferencia de lechada 28, en el  
cristalizador 95 operado a presión atmosférica y 90 -  
100°C, que descarga, por la línea de transferencia 96, una  
5. lechada de TA en licor madre en el separador sólido-lí-  
quido 29. Los sólidos recogidos se lavan con ácido acé-  
tico preparado, añadido por la línea valvulada 31. Los  
licores madre y de lavado de ácido acético que contienen  
los componentes catalíticos disueltos y las pequeñas can-  
10. tidades de otros ácidos bencenocarboxílicos, se descar-  
gan del separador sólido-líquido 29, mediante el conducto  
valvulado 30, en un separador 32 dotado de un agitador 33.  
El separador 32 se calienta para destilar la mezcla de  
ácido acético y vapor de agua que sale por la línea 34  
15. como alimentación a la columna de fraccionamiento 36. Un  
producto de cola bastante viscoso, que contiene metales  
y las citadas cantidades menores de ácidos bencenocarbo-  
xilílicos, se descarga del separador 32 por el conducto val-  
vulado 35, para su procesado y recuperación de los com-  
20. ponente catalíticos metálicos.

La mezcla de ácido acético-vapor de  
agua introducida por la línea 34 en el fraccionador 36,  
se separa en una fracción de cabeza acuosa que sale por  
la línea 40 a través del condensador 41. El condensado  
25. del mismo : se recoge por la línea 42 mediante un depósi-  
to 43, para su reflujo, por la línea 45, y se descarga  
por el conducto valvulado 45. El ácido acético líquido  
(95 % de ácido, 5 % de agua) se extrae del fraccionador  
36 por el conducto 37 y bomba 38, descargándose en la  
30. línea 39. Al fraccionador 36 se suministra calor median-



387405

te el calderín de cola no mostrado.

- Del separador sólido-líquido 29 se descarga TA bruto húmedo, mediante el conducto de transferencia 46 de alimentación húmeda, en un tanque de lechada 47 dotado de un agitador 48. El TA bruto húmedo puede socarse cuando la economía de la recuperación del ácido acético (5 - 15 % de torta) indica la conveniencia de ello. El TA bruto (en una base libre de ácido acético) se carga en una proporción de 251,7 kg/hora y contiene aproximadamente un 0,8 % de impurezas totales consistentes en 0,56 % de 4-CBA y 0,056 % de ácido p-tolúico y compuestos metálicos y formadores de cuerpos de color. En el tanque de lechada 47 se carga agua por el conducto de alimentación 49 para proporcionar una lechada al 20 % en peso de TA bruto. La lechada agitada se extrae del tanque de lechada 47 mediante el conducto de descarga de la lechada 50, por la bomba 51, que descarga a través del conducto de transferencia de lechada valvulado 52 y a continuación en el disolvedor 53, el cual se calienta mediante una fuente externa (no mostrada) para proporcionar una solución en el conducto de transferencia 54 a una temperatura de 270°C y una presión de 73,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos (72,5 atmósferas). Dicha solución de TA bruto y gas hidrógeno, a una presión de 73,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos, por la línea 56 de gas, se introduce en la parte superior del reactor catalítico 55 que posee un lecho de catalizador particulado de paladio metálico (0,5 % de Pd) en carbón vegetal soportado por una malla metálica, operándose a 270°C y 73,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos. Dicha solución e hidrógeno pasan a través del lecho catalítico. El hidró-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



geno no utilizado se extrae por debajo de dicha malla soporte a través del conducto de ventilación gaseosa valvulado 56 y la solución tratada prácticamente libre de hidrógeno fluye a través de la descarga 57 por el filtro 58 para la separación de partículas catalíticas. El filtrado fluye a través del conducto valvulado 59 en el interior del contenido agitado del cristalizador 60 que posee un agitador 61. Dicho cristalizador 60 está operado a una temperatura de 102-105°C y 0,14-0,35 kg/cm<sup>2</sup> relativos por encima de la presión atmosférica. El agua que se evapora del líquido del cristalizador 60 se transfiere desde el mismo mediante un conducto de vapor 62 a través del refrigerador 63 para condensar el vapor de agua. El condensado fluye a través del conducto 64 al depósito 65 del cual puede reciclarse el condensado al cristalizador 60 por vía de las líneas de reciclo de condensado 66 y 67 o extraerse total o parcialmente a través del conducto valvulado 68 para su reciclo (no mostrado) al tanque de lechada 47. La lechada de TA fluye desde el cristalizador 60, a través del conducto de descarga de lechada 69, a un separador sólido-líquido 72 operado a 100 - 102 °C del cual el licor madre acuoso separado se extrae y se recicla, por medio del conducto o transferencia del licor madre 71 al tanque de lechada 47. El condensado acuoso extraído por el conducto valvulado 68 puede añadirse al licor madre transferido directa o indirectamente como lavado añadido al separador 72. El TA separado se transfiere desde el separador 72, por el conducto de transferencia de sólidos húmedos 73 (por ejemplo, un tornillo o transferidor de hélice) al tanque de lechada 74 y



se combina con metanol y catalizador de esterificación de baja formación de éteres del tipo y cantidad antes indicados. Los sólidos de TA húmedos pueden secarse antes de combinarse con el metanol, cuando se desee.

5. Con preferencia, se seca el TA separado del separador 72. El TA (base en seco) contiene ahora 150 - 6.000 ppm aproximadamente de ácido p-toluico y 10 ppm aproximadamente de 4-CBA, (basado en el peso del TA) y prácticamente ningún cuerpo de color, formador de color o compuesto metálico.
10. Dicho TA con 3.000 ppm de ácido p-toluico, en una proporción de 250,2 kg y 753,3 kg de metanol con 0,2 - 0,25 % en peso de catalizador, se introduce en el tanque de lechada 74 el cual puede ser de tipo agitado o de otro modo diseñado para proporcionar una lechada uniforme de TA en metanol. Dicha lechada de TA en metanol se extrae a través del transferidor de lechada 76 por la bomba 77, la cual puede tener una línea de by-pass 79 que descarga en el tanque de lechada 74 para proporcionar la agitación y la formación de lechada en el mismo, descargando la lechada de TA en metanol mediante la línea de transferencia 78 en el reactor de esterificación 80 operado a una temperatura de 260°C y una presión de 133 kg/cm<sup>2</sup> relativos. Dicho reactor de esterificación posee en el fondo del mismo una zona turbulenta y una zona tranquila en la parte superior del citado reactor. Estas zonas evitan prácticamente que los sólidos catalíticos abandonen el reactor de esterificación 80. Del reactor de esterificación 80 fluye un producto fluido claro (ésteres y agua disueltos en metanol) después de un tiempo de residencia de los reactantes de 40
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



387405

- minutos aproximadamente, a través del conducto valvulado 81, penetrando en el destilador 82 en el que prácticamente todo el disolvente de metanol, 658 kg aproximadamente y agua subproducto, 535 kg por hora, son eliminados por el conducto valvulado 83. Del destilador 82 se descarga DMT bruto líquido a una temperatura de 140 - 215°C por el conducto de transferencia 84 desde el cual se bombea al interior del rectificador 87 por la línea de alimentación 86. Dicho rectificador se opera con una relación de reflujo de 1,0 : 1,0, una temperatura de cola de 217 - 270°C y una temperatura de cabeza de 206°C a una presión subatmosférica de 80 mm de Hg aproximadamente. La velocidad de alimentación del DMT bruto es de 300 kg/hora. Por la línea 88 se separa una fracción de bajo punto de ebullición del 2,5 % en peso aproximadamente de la alimentación, desechándose. El DMT de elevada pureza (índice de acidez, 0,03) se separa, en una proporción de 2563 kg/hora, por la línea 89, teniendo un punto de congelación de 140,62°C. El producto de cola que consiste en un 50 % de DMT y un 50 % de MMT se separa por la descarga de cola 90 y se recicla (trayectoria no mostrada) con una purga de 10 % (no mostrada) al reactor de esterificación 80. El reciclaje de dicha fracción de cola puede ser al tanque de lechada 74 o a la línea de transferencia de lechada 78 para permitir que el MMT sea esterificado al DMT.

Mediante el anterior proceso integrado, se convierten 164,7 kg de p-xileno a 256,3 kg de DMT de elevada pureza, en una base horaria.

- Para demostrar la versatilidad y flexibilidad del proceso integrado antes descrito, se lleva

387405

22 FEB 1977



- a cabo el mismo proceso, excepto que se añaden 290,27 kg de etilenglicol (EG) y no se añade catalizador, por hora al tanque de lechada 74. Igualmente, el cristalizador 60 y el separador 72 se operan a 130°C y 125°C, respectivamente, para proporcionar, en una base horaria, 250,2 kg de TA con 10 ppm de 4-CBA y 85 - 90 ppm de ácido p-tolúico. La lechada de TA en EG se carga por el conducto de lechada 76, bomba 77 y línea de transferencia 78, en el reactor de esterificación 80 operado lleno de líquido a una presión del líquido de 17,5 kg/cm<sup>2</sup> relativos, una temperatura de 260°C y un tiempo de residencia de los reactivos de 40 - 60 minutos aproximadamente. El producto de esterificación que sale del reactor de esterificación 80 por el conducto valvulado 81 consiste en un producto fluido claro con un contenido en tereftalato de bis-(2-hidroxi-etilo) (bis-MET) que representa una conversión del 95 - 96 % del TA habiéndose convertido el resto del TA al éster monoglicólico.
- 5.
- 10.
- 15.

- A continuación el producto de éster TA - EG se transfiere entonces al destilador 83 operado a una presión de 50 mm de Hg aproximadamente para separar agua subproducto y EG sin reaccionar por el conducto valvulado 83. Reemplazando la rectificación por una policondensación (se elimina el rectificador 87) el éster extraído a través del conducto de transferencia 84 por la bomba 85, se carga por la línea de alimentación en un recipiente agitado de policondensación (no mostrado) operado a una presión de 0,5 mm de Hg y una temperatura de 280 - 285°C, hasta que se obtiene, en 200 minutos aproximadamente, un poliéster blanco de viscosidad
- 20.
- 25.
- 30.

387405<sup>22</sup>



intrínseca adecuada para la hilatura en fibras, por ejemplo, 0,5 - 0,6 a medida que se separa el EG.

- Antes de que la economía y/o tecnología en la cual se lleva a cabo el proceso integrado de esta invención haya avanzado hasta donde es necesario la integración completa de nuevo al p-xileno, se repite el proceso descrito en el ejemplo 1, en una base parcialmente esbozada como se describe en los ejemplos 2 y 3, en los cuales se omite la etapa de oxidación y se carga a la lechada TA bruto comercialmente disponible.
- 5.
- 10.

#### EJEMPLO 2

=====

- Se repite el proceso del ejemplo 1, con la excepción de que se omiten la oxidación y la recuperación de TA del efluente de oxidación. Al tanque de lechada 47 se añaden, en una base horaria, 251 kg de TA bruto comercial conteniendo 0,3 % en peso de impurezas de las cuales el 0,19 % consistía en 4-CBA, el 0,02 % era ácido p-toluico y el 0,09 % consistía en un total de compuestos metálicos, cuerpos de color y formadores de color. Se añade agua para proporcionar un 19,4 % en peso de sólidos en la lechada. Esta lechada se extrae a través del conducto de descarga de la lechada 50 por la bomba 51, se descarga a través del transferidor de lechada valvulado 52 en el disolvedor 53 operado a 278°C. La solución que fluye en el conducto transferidor 54 se encuentra a una presión de 68,2kg/cm<sup>2</sup> relativos (67 atmósferas) combinándose con 0,17 moles de hidrógeno por hora e introduciéndose en el reactor catalítico 55. El filtrado
- 15.
- 20.
- 25.



prácticamente libre de hidrógeno procedente del mismo y del filtro del catalizador 58, se introduce en el cristizador 60 operado a 125°C. El separador 72 se opera a 125°C. El producto TA (base seca) tiene 9 ppm de 4-CBA y 80 ppm de ácido p-toluico.

5.

Al tanque de lechada 74 se cargan el producto de TA seco (250,4 kg) y 751,5 kg de metanol (base horaria) con óxido de zinc (0,05 % de zinc con respecto al TA) y se llevan finalmente al reactor de esterificación 80 a través del transferidor de lechada 76 por la

10.

bomba 77 y línea de transferencia 78. Esta esterificación se realiza a una temperatura de 260°C y una presión de 105 kg/cm<sup>2</sup> relativos. El efluente de esterificación fluye por el conducto valvulado 81 al destilador 82, en el cual se separan metanol y agua subproducto (92,3 % de metanol y 7,7 % de agua) a través del conducto valvulado 83, siendo procesado para la recuperación del metanol.

15.

La cola del destilador (290,2 kg/hora) extraída del destilador 82 por el conducto de transferencia 84 y bomba 85, se carga en el rectificador 87 operado a 80 mm de Hg, una relación de reflujo de 2 : 1, una temperatura de cabeza de 204°C y una temperatura de cola de 215 - 270°C.

20.

La fracción ( 2,9 kg/hora) tomada de la cabeza, a través de la línea del calderín 88, como producto gaseoso, contiene principalmente DMT, todos los ésteres metílicos del 4-CBA y ácido p-toluico (0,024 kg en total) y representa el 1 % del producto éster bruto cargado. El reciclaje continuo del producto de cola se conduce por la descarga de cola 90 bombeado al tanque de lechada 74 para cargar en

25.

el mismo, en una base horaria, 508 kg de los 56,7 kg de

30.

387405

22



5. fracción de cola de iguales partes en peso de DMT y MMT. Actuando de este modo, se recuperan 281 kg/hora de DMT de elevada pureza (índice de acidez 0,03 y punto de congelación 140,62°C) siendo la relación en peso DMT/TA de 1,155 (relación teórica 1,17) que representa un rendimiento del 97 % de DMT de elevada pureza.

EJEMPLO 3

=====

10. Se repite el proceso de ejemplo 2, excepto que se omite el tratamiento catalítico con hidrógeno y el producto TA seco cargado al tanque de lechada 74 es TA seco que tiene 5 ppm de 4-CBA y 130 ppm de ácido p-toluico. El producto de cabeza de bajo punto de ebullición del conducto valvulado 83 asciende al 1,25 % aproximadamente del producto éster bruto (cola del destilador 82), 90 % de la cola del rectificador de la descarga de cola 90 (10,8 % de la carga de éster bruto) o 9,72 % del éster bruto se recicla añadiéndose a la línea de transferencia de lechada 78 y el contenido en MMT, 15. aproximadamente el 50 %, se somete a re-esterificación. 20. El DMT de elevada pureza (índice de acidez 0,03 y punto de congelación 140,62°C) se produce de nuevo en una relación en peso de 1,155 de DMT a TA cargado.

N O T A

=====

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones an-



teriormente 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, Ser. nº

5. 3.733 de 19 de enero de 1970, 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 una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TEREFTALATO DE DIMETILO DE ELEVADA PUREZA, caracterizándose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para la obtención de tereftalato de dimetilo de elevada pureza, que tiene un índice de acidez del orden de 0,01 a 0,03 y un punto de congelación de 140,62 a 140,63°C, caracterizado porque comprende esterificar ácido tereftálico que tiene por debajo de 10 ppm de 4-carboxibenzaldehido y 20.000 ppm de ácido p-toluico, con metanol, siendo la relación en peso de los respectivos reactantes de 1,0 : 2,0 a 5,0 a una temperatura en la gama de 200 a 350°C y una presión de 35 a 350 kg/cm<sup>2</sup> relativos; eliminar por destilación el metanol y el agua subproducto del producto éster resultante, quedando un residuo líquido de tereftalato de dimetilo en bruto que tiene, como impurezas de éster, ésteres metílicos de 4-carboxibenzaldehido y ácido p-toluico a una temperatura en la gama de 140 a 215°C; y rectificar el residuo líquido a una presión de 12 a 760 mm de Hg, en tres fracciones consistentes en una primera fracción, impura, en una cantidad del 1 al 3 % del residuo líquido que contiene los ésteres metílicos del 4-

*M.*



5. carboxibenzaldehido y ácido p-toluico, una segunda fracción consistente en dicho tereftalato de dimetilo de elevada pureza, en una cantidad de 1,14 a 1,16 con respecto al peso de ácido tereftálico y una fracción de cola que contiene 50 - 90 % de tereftalato de monometilo y 10 - 50 % de tereftalato de dimetilo, en una base en peso.

10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactante de ácido tereftálico se obtiene por hidrogenación catalítica de una solución acuosa líquida de ácido tereftálico en bruto que contiene 1,0 % de impurezas totales consistiendo esencialmente las impurezas en cuerpos de color, formadores de color y 0,1% - 0,6 % de 4-carboxibenzaldehido y 15. 0,01 - 0,06 % de ácido p-toluico, basado en el peso de dicho ácido tereftálico bruto, en presencia de un catalizador de paladio metálico; separación de la solución tratada del catalizador; precipitación de los cristales de ácido tereftálico de la solución separada; y eliminación 20. del licor madre acuoso líquido del precipitado, realizándose dicha precipitación de cristales y dicha eliminación del licor madre a una temperatura de 100 a 150°C.

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque después de eliminar el licor madre líquido del precipitado cristalino, se seca dicho precipitado.

30. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho ácido tereftálico bruto se obtiene como el producto sólido separado del efluente líquido obtenido por oxidación catalítica en fa

*mp*

387405



se liquida de p-xileno con aire.

- 5.- Procedimiento para la obtención de tereftalato de dimetilo de elevada pureza, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 FEB. 1971

STANDARD OIL COMPANY

DOMINGO ACEBO Y MODEY  
Firmado: E. Hernández Ruiz

*Handwritten mark or signature at the bottom left of the page.*

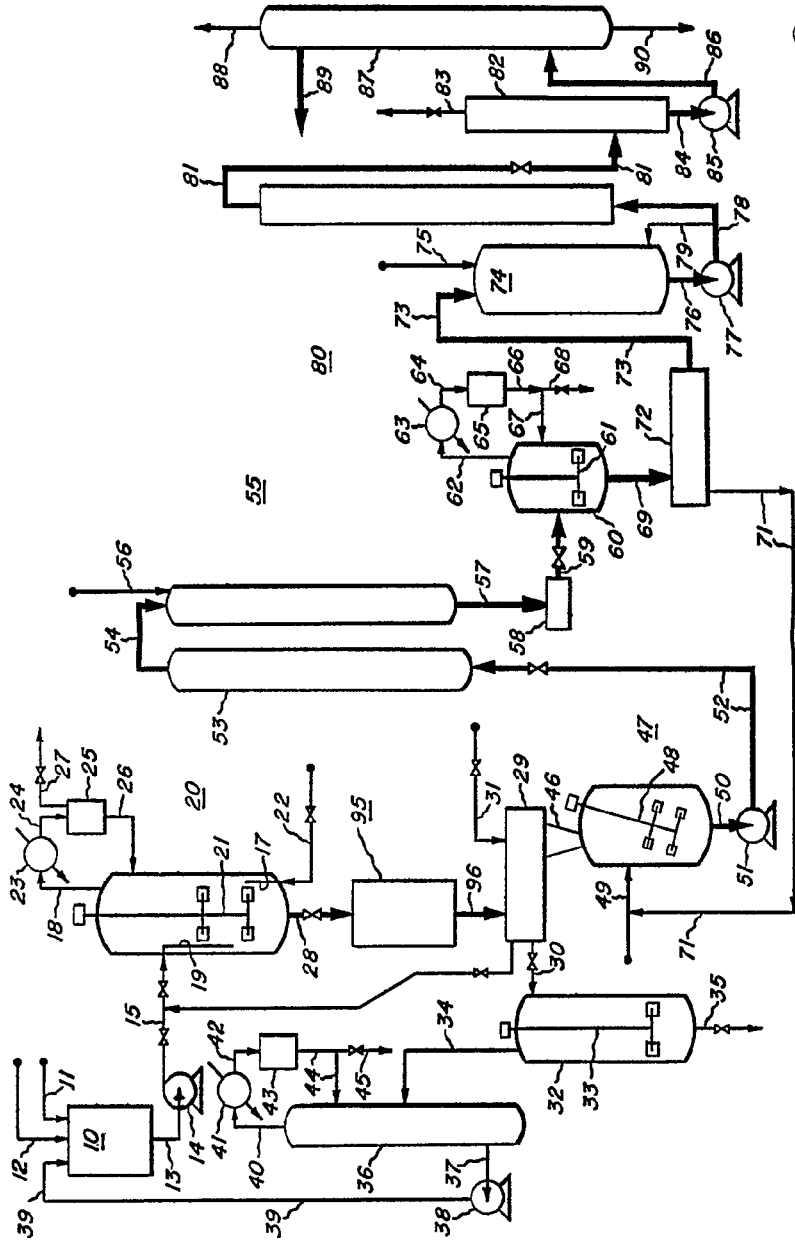
**POOR  
QUALITY**

100-10000

100-10000



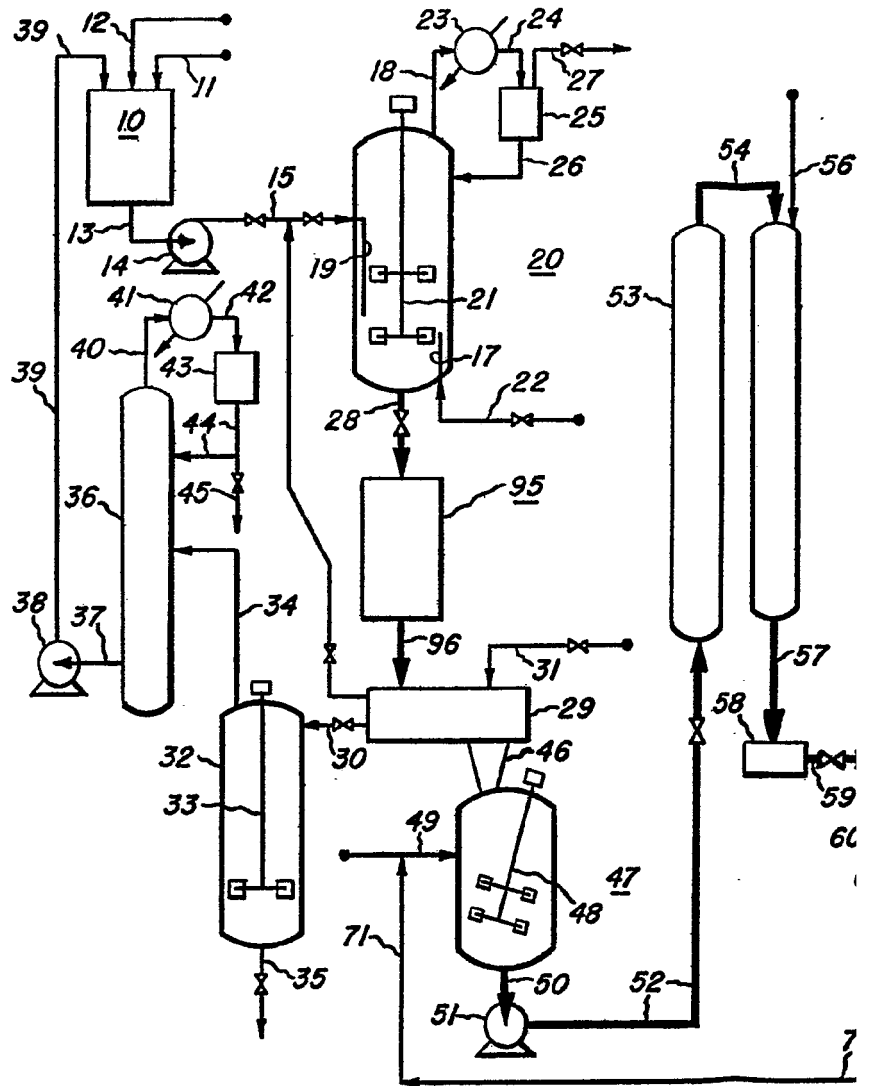
W. A. H. H. H.



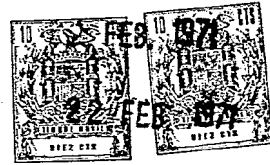
Handwritten signature or scribble.

2.2 FEB. 1971

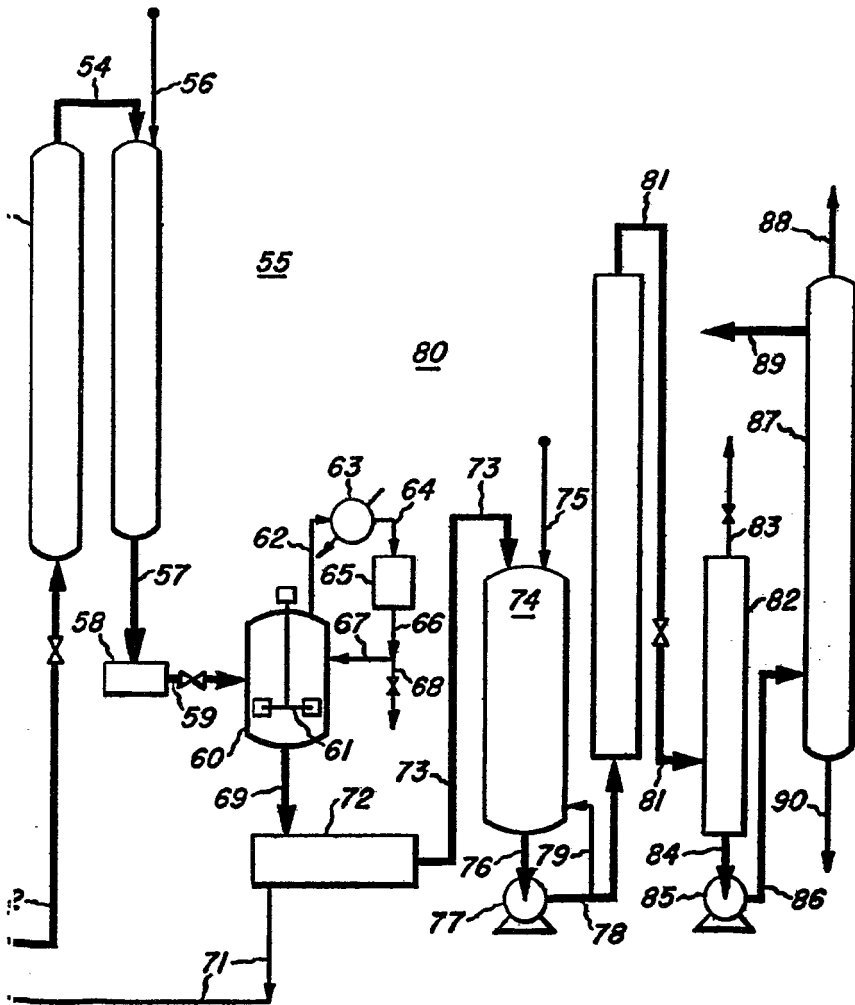
7405



405



ESCALA  
VARIABLE



22 FEB. 1971

Madrid  
GÓMEZ ACEBO Y MODEY  
c. El fundador: F. Hernández Ruiz