

P.- 46.702

OZ 70 024 Span  
Dr. We/Os

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>07</u>
SUBCLASE	<u>C</u>



**Memoria descriptiva**

**387983**

**87983**

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Troisdorf, (Bez.Köln) República Federal  
Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ESTER DIMETILICO  
DE ACIDO TEREFTALICO"

(Clase Internacional C07c)

15.1.71

387983



-5 FEB 1971

El invento concierne a un procedimiento mejorado para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, especialmente a un sistema catalizador con elevada selectividad para la oxidación con aire de mezclas de para-xileno y éster metílico de ácido para-toluílico, por ejemplo de acuerdo con las patentes alemanas 949.564 y 1.041.945.

El éster dimetílico del ácido tereftálico es preparado en numerosas instalaciones a gran escala técnica de acuerdo con el procedimiento de "Katzschmann". El principio del procedimiento consiste en esterificar con metanol el ácido para-toluílico que resulta en primer lugar en la oxidación catalítica con aire de para-xileno en fase líquida, y devolver nuevamente a la oxidación el éster metílico del ácido para-toluílico resultante, y oxidarlo para formar éster monometílico de ácido tereftálico. En la práctica, el procedimiento se lleva a cabo oxidando con aire de modo discontinuo o continuo el éster metílico del ácido para-toluílico y el para-xileno conjuntamente con sales de cobalto solubles en el medio de reacción, y esterificando con metanol los ácidos resultantes. La mezcla consistente predominantemente en éster dimetílico de ácido tereftálico y éster metílico de ácido para-toluílico es tratada a continuación -preferiblemente por destilación - y el éster metílico de ácido para-toluílico que resulta de este modo es devuelto nuevamente a la oxidación.

Ya se han descrito numerosos catalizadores para la oxidación con aire de compuestos alcohol-aromáticos, especialmente de para-xileno. Estos catalizadores deben

387983

5 FEB.



hacer posible, en el caso de la oxidación con aire de para-xileno llevada a cabo en presencia de ácidos monocarboxílicos inferiores alifáticos, la cual normalmente conduce sólo hasta el ácido para-tolúílico, mediante una actividad acrecentada, la oxidación directa hasta el ácido tereftálico. La actividad acrecentada se logra por ejemplo por adición de  $\text{Br}^-$  a catalizadores que contienen cobalto y manganeso. En el "procedimiento de Katzschnmann" para la preparación de éster dimético de ácido tereftálico, una actividad acrecentada del catalizador es de menor importancia, dado que la oxidación del paraxileno a través de la etapa intermedia del éster metílico del ácido para-tolúílico transcurre con suficiente velocidad hasta formarse el éster monometílico del ácido tereftálico. En este caso tiene interés más bien la selectividad del catalizador, es decir el rendimiento en éster dimético de ácido tereftálico. Hasta ahora no se conoce ningún sistema catalizador, que en el procedimiento de Katzschnmann proporcione, en comparación con el catalizador de cobalto utilizado de modo general, una selectividad más elevada o un mejor rendimiento en éster dimético de ácido tereftálico. Además de sales de cobalto se han investigado, para la realización de este procedimiento en cuanto a su efecto como catalizador, sales de los más diferentes metales, por ejemplo sales de manganeso, cromo, cerio y plomo, los cuales sin embargo tienen un efecto menos favorable (Dipl. Chem. E. Katzschnmann "ein Verfahren zur Oxydation von Alkylaromaten", Chemie-Ingenieur-Technik 38, 1966, 1 - 10).

Para la evaluación de la selectividad de un catalizador de oxidación se puede partir, en la reacción que



constituye la base del procedimiento de Katzschmann, del hecho de que la reacción principal - oxidación de grupos alcoholo del xileno y del éster metílico del ácido para-toluílico - se puede vigilar de modo aproximado mediante el índice de acidez de la mezcla de reacción, mientras que las reacciones secundarias son señaladas por la formación de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , ácido fórmico, ácido acético y productos de condensación de elevado peso molecular. Otras determinaciones de rendimiento no proporcionan ningún valor exacto en oxidaciones de ensayo a causa de la complicación de la composición de los productos de reacción.

Se ha encontrado ahora que en el caso de utilización de un catalizador mixto que contiene cobalto y manganeso se logra un rendimiento más elevado en éster dimetílico de ácido tereftálico, desplegando uno de tales catalizadores un efecto selectivo más elevado en el sentido de que se disminuye de modo amplio la formación de subproductos.

Los ensayos de laboratorio, en los cuales se determinaron con exactitud los subproductos, indican que las cantidades formadas de ácido fórmico y de ácido acético se diferencian esencialmente entre sí al utilizar  $\text{Co}^{++}$  y  $\text{Mn}^{++}$  en calidad de catalizador. En el caso de la utilización de cobalto, por cada 1 mol de ácido fórmico se forman aproximadamente 2 moles de ácido acético, mientras que en el caso del manganeso resulta principalmente ácido fórmico y solo poca cantidad de ácido acético. En los dos casos son aproximadamente de igual magnitud las pérdidas de rendimiento globales. En el caso de utilización de compuestos de manganeso o de mezclas de compuestos de cobalto y manga-

387983

5 FEB. 19



5 neso en calidad de catalizador se retarda la mayor parte de las veces un poco la iniciación de la reacción de oxidación en comparación con el cobalto. Por lo tanto, en la realización de la oxidación con un catalizador mixto de cobalto-manganeso se ha mostrado especialmente ventajoso hacer transcurrir la reacción inicial sólo con  $\text{Co}^{++}$  y luego añadir el catalizador de manganeso. El efecto ventajoso de la combinación del cobalto y de manganeso sobre la selectividad del transcurso de la reacción resulta no obstante en cualquier caso.

10 Mediante el empleo del catalizador mixto de cobalto-manganeso se disminuye esencialmente de modo principal la formación de  $\text{CO}_2$  y de ácido acético. La cantidad resultante de compuestos de condensación más elevados era aproximadamente igual con los catalizadores ensayados.

15 Cuando la oxidación se lleva a cabo de modo discontinuo se aconseja añadir en primer lugar, de manera conocida, el catalizador de cobalto en una cantidad de 0,005-1% en peso, preferiblemente 0,005-0,05% en peso. Aproximadamente 15 minutos hasta varias horas después de la iniciación de la reacción tiene lugar a continuación la adición del catalizador de manganeso en una cantidad de 0,005-1% en peso, preferiblemente de 0,005 - 0,05% en peso. En el caso de una oxidación continua es especialmente ventajoso en el procedimiento de acuerdo con el invento llevar a cabo la reacción en 2 hasta 4 etapas y alimentar el catalizador de cobalto de modo continuo en la etapa primera y el catalizador de manganeso de modo continuo en las etapas segunda, tercera o cuarta. Evidentemente el procedimiento se puede llevar a cabo también en una única etapa.



Los catalizadores son incorporados en la oxidación normalmente en forma de sales solubles en el medio de reacción. Se pueden utilizar por ejemplo las sales de ácidos grasos de peso molecular elevado, de ácidos nafténicos y de ácidos carboxílicos aromáticos. Sin embargo, también es posible emplear - especialmente en la realización continua de la oxidación - soluciones acuosas de sales de cobalto y manganeso o suspensiones de óxidos o hidróxidos de los metales finamente distribuidos.

En los siguientes ejemplos se explica con más detalle el procedimiento y se muestran sus ventajas.

Ejemplo 1.

En un cilindro de vidrio de 150 cm de altura y 5 cm de diámetro se cargan 330 g de xileno, 670 g de éster de ácido para-toluílico y 100 mg de  $\text{Co}^{++}$  o  $\text{Mn}^{++}$  en forma de una solución al 3% en xileno de la sal de ácido etilhexanoico. La mezcla es calentada a  $140^{\circ}\text{C}$  con una presión de 1 atmósfera y se introduce aire con una velocidad de 1,5 litros/minuto. En los ensayos con catalizador de cobalto - manganeso, 1 hora después de la iniciación de la reacción se añaden 100 mg de manganeso en forma de una solución al 3% en xileno de la sal de ácido etilhexanoico. El aire de escape es conducido a través de un refrigerador de reflujo y el condensado resultante es separado en agua y en porciones orgánicas. Las porciones orgánicas fluyen de retorno al recipiente de reacción, mientras que la fase acuosa es retirada y es analizada en cuanto a ácido fórmico y ácido acético. Además se determina la cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el aire de escape. Después de 6 horas, la reacción está terminada y se determina el índice de acidez fi-

387983

-5 FEB 1961



nal de la mezcla de reacción. La tabla siguiente muestra los resultados del ensayo:

Ensa- yo N <sup>o</sup>	Catalizador	Indice de aci dez fi nal	Pérdidas de carbón (milimoles)			Total
			Acido fórmi- co	Acido acéti- co	CO <sub>2</sub>	
5		90,3	11,7	21,2	20,9	75,0
	2 100 mg Co <sup>++</sup>	83,7	10,5	21,3	16,0	69,1
	3	83,2	14,5	20,2	20,5	75,4
	4	81,5	11,8	17,9	16,3	63,9
		<u>84,7</u>	<u>12,1</u>	<u>20,1</u>	<u>18,4</u>	<u>70,9</u>
10		85,4	27,8	4,0	33,3	69,1
	6 100 mg Mn <sup>+1</sup>	86,2	25,6	6,6	33,8	72,5
	7	87,0	26,4	5,9	34,2	72,4
	8	85,9	24,9	5,6	32,9	69,0
		<u>86,1</u>	<u>26,2</u>	<u>5,5</u>	<u>33,6</u>	<u>70,7</u>
15		80,1	16,1	10,0	15,4	51,5
	9 100 mg Co <sup>++</sup>	90,9	21,7	9,8	14,8	56,1
	10 100 mg Mn <sup>++</sup>	87,6	19,9	9,2	16,6	54,9
	11 100 mg Mn <sup>++</sup>	89,4	17,9	10,7	17,1	56,4
		<u>87,0</u>	<u>18,9</u>	<u>9,9</u>	<u>16,0</u>	<u>54,7</u>
20		80,1	16,1	10,0	15,4	51,5
	9 100 mg Co <sup>++</sup>	90,9	21,7	9,8	14,8	56,1
	10 100 mg Mn <sup>++</sup>	87,6	19,9	9,2	16,6	54,9
	11 100 mg Mn <sup>++</sup>	89,4	17,9	10,7	17,1	56,4
		<u>87,0</u>	<u>18,9</u>	<u>9,9</u>	<u>16,0</u>	<u>54,7</u>
25		80,1	16,1	10,0	15,4	51,5
	9 100 mg Co <sup>++</sup>	90,9	21,7	9,8	14,8	56,1
	10 100 mg Mn <sup>++</sup>	87,6	19,9	9,2	16,6	54,9
	11 100 mg Mn <sup>++</sup>	89,4	17,9	10,7	17,1	56,4
		<u>87,0</u>	<u>18,9</u>	<u>9,9</u>	<u>16,0</u>	<u>54,7</u>

### Ejemplo 2.

En un reactor de acero inoxidable con una capacidad de 1,5 m<sup>3</sup>, provisto de tubo de introducción de aire, sistema de calefacción y de refrigeración, refrigerador de vapores y colector separador de agua de reacción, se car-



cargan 400 l de xileno y 3,5 litros de una solución al  
 3% en xileno de sal de ácido etilhexanoico de  $\text{Co}^{++}$ . Lue-  
 go se calienta la mezcla a  $150^{\circ}\text{C}$  y se introducen  $30 \text{ m}^3$   
 en condiciones normales de aire. La presión es ajustada  
 a 6 atmósferas. Después de la iniciación de la reacción  
 se alimentan en el espacio de una hora 600 litros de és-  
 tes de ácido para-toluilico; al mismo tiempo, se aumenta  
 la cantidad de aire a  $60 \text{ m}^3$  en condiciones normales por  
 hora. En ensayos con catalizador de cobalto - manganeso,  
 después de la terminación de la alimentación del éster  
 de ácido para-toluilico se añaden 3,5 litros de una so-  
 lución al 3% en xileno de sal de ácido etilhexanoico de  
 $\text{Mn}^{++}$ . El agua de reacción y el aire de escape son anali-  
 zados análogamente al Ejemplo 1 en cuanto a ácido fórmico  
 y acético o a  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$ . Además, se determina el índi-  
 ce de acidez de la mezcla de reacción. Después de 10 ho-  
 ras está terminada la reacción. La tabla siguiente mues-  
 tra los resultados de ensayo.

Ensa- yo nº	Catalizador	Indice de acidez fi- nal	Pérdidas de carbono (moles) Acido fórmico	Acido acéti- co	$\text{CO}_2 + \text{CO}$	Total
1	Cobalto	242	41	44	620	749
2		232	34	39	623	735
3	Cobalto +	255	37	26	447	536
4	Manganeso	245	39	19	440	517

La formación de compuestos de elevado peso mole-  
 cular y de otros subproductos se encuentra en los ensayos  
 1 y 2 en promedio en 1,7% y en los ensayos 3 y 4 en pro-

387983



medio de 1,9%.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 4 de Marzo de 1970, bajo el Nº P 20 10 137.5, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

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

15 1.- Procedimiento para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico por oxidación con aire de mezclas de para-xileno/éster metílico de ácido para-toluílico, esterificación de los ácidos resultantes y devolución del éster metílico de ácido para-toluílico a la oxidación, por ejemplo de acuerdo con las patentes alemanas 949.564 y 1.041.945, caracterizado porque en calidad de catalizador de oxidación se utiliza una combinación de compuestos de cobalto y manganeso.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de cobalto en el medio de reacción se encuentra entre 0,005-1%, preferiblemente en 0,005-0,05%.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la concentración de manganeso

*MCE*

387983

5



en el medio de reacción se encuentra en 0,005 - 1%, preferiblemente en 0,005 - 0,05%.

5

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque en la realización discontinua de la oxidación se añade en primer lugar el catalizador de cobalto y luego el catalizador de manganeso.

10

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 hasta 3, en realización continua de varias etapas de la oxidación, caracterizado porque en la primera etapa se añade sólo cobalto y en las etapas segunda hasta última se añade catalizador de manganeso.

15

6.- Procedimiento para la preparación de ester dimetilico de acido tereftalico.

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

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

Madrid,

P.A.

-5 FEB 1971

Alfonso...  
Por Poder...

15.1.71

BDG/.

CM E

- 10 -