

388241

PATENTE DE INVENCION

US Ser. nº 11.324

388241

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C 07
SUBCLASE C



# Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TEREFTALATO DE DI  
METILO DE ALTA PUREZA.

-----

*Solicitante:* STANDARD OIL COMPANU, entidad norteamericana, residen-  
te 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-

388241 13



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, conteniendo 0 - 5 % de agua, en una relación en peso, respectivamente, de 1,0 : 3,0 - 10,0,

20. (d) precipitación de DMT del efluente de la reacción de esterificación a una temperatura final de 25 - 40°C y una presión de 130 - 250 mm de Hg.

(e) recuperación de DMT lavado con metanol conteniendo 0 - 5 % de agua, y

(f) destilación del DMT lavado

25. FUNDAMENTO DE LA INVENCION  
=====

La preparación de tereftalato de dimetilo de elevada pureza (DMT) a partir de p-xileno, aire y metanol, cuyo DMT es necesario para la preparación de



- poliésteres formadores de fibras mediante la transesterificación del DMT con un diol, por ejemplo etilenglicol, ha sido realizada de varias formas, Una de estas implica
5. la oxidación parcial de p-xileno al ácido p-toluico bruto; la esterificación de este último a su éster metílico bruto; recuperación del p-toluate de metilo por destilación seguido por la oxidación del p-toluate de metilo a tereftalato ácido de metilo (tereftalato de monometilo o MMT); recuperación del producto MMT bruto como produc-
10. to de cola, mediante destilación; esterificación del MMT bruto por esterificación adicional con metanol para formar un producto de esterificación que contiene DMT e impurezas; recuperación del DMT por destilación de dicho producto de esterificación para renovar metanol, recuperar DMT y los productos que pueden ser reciclados en
15. parte a una de las etapas anteriores. Cada una de las citadas recuperaciones por destilación de las separaciones representan una técnica de purificación separada y distinta. Dicho proceso de etapas multiples está integrado y es económica y comercialmente util para obtener DMT de
20. elevada pureza pero no es lo suficientemente versatil y flexible para adaptarse a la fabricación de poliéster formador de fibras por eliminación de una o más etapas y recuperación de ácido tereftálico con calidad de formación de fibras como un ácido libre para la reacción
25. 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 metano, que es económica y comercialmente
30. útil para la producción de DMT de elevada pureza neces-



- rio 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 empleen los aparatos de las etapas eliminadas, para la reacción directa 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 primeramente 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, acetaldehído, metilcetonas o una fuente de bromo, y un catalizador de oxidación metálico, tal como cobalto, manganeso cerio o 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 cabo para obtener elevados rendimientos (superiores a 90 - 95 moles %) de ácido tereftálico en bruto, como la torta de filtro. Dicho ácido tereftálico en bruto tiene casi por debajo del 1,0 % en peso aproximadamente de impurezas totales, que son en general 4-carboxibenzaldehído (4-CHA) cuerpos de color de ácido p-tolui
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- co 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 n peso. Dicho ácido tereftálico en bruto es entonces esterificado por separado con metanol, empleándose este último 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 el 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 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 elevada pureza y para obtener una fracción de punto de ebullición más elevado que contiene DMT util para su reciclo a la esterificación.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

Mientras que dicho proceso de etapas múltiples posee solamente la purificación del DMT y produce realmente un DMT de elevada calidad en altos ren-



dimientos, 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 útil en la preparación de los poliésteres formadores de fibras.

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, siguiendo 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:

10.	Componente del producto	% en peso
	Ftalato de dimetilo	18,9
	Ortotolurato de metilo	4,8
	Ftalato de monometilo	23,7
	Benzoato de metilo	2,1
15.	Ftalida	8,7
	Orototolualdehido	1,2
	Acido ortotoluico	3,8
	Orotoxileno	0,2
	Alcohol ortoxilílico	0,8
20.	Metilal	2,5
	Acetato de metilo	0,6
	Formato de metilo	1,5
	Metanol	18,7
	Agua	11,55

25. Es evidente, a partir de la mezcla anterior de compuestos, que el empleo de p-xileno en lugar de o-xileno, producirá una mezcla similar de com-

388241



1971

- puestos isoméricos y que la recuperación de DMT a partir de dicha mezcla solamente podrá realizarse mediante el empleo de varias etapas de destilación y rectificación. De dicha recuperación de DMT deberán permanecer, para el
5. reciclo a una de las combinaciones anteriores, de etapas de oxidación y esterificación, para la producción adicional de DMT, aproximadamente un 52 % de dichos componentes de producto: p-tolueno de metilo, tereftalato de monometilo, ácido p-toluenico, o-xileno, alcohol p-xileno,
10. y metanol. Igualmente, el 30 % aproximadamente de la mezcla de componentes de producto así separada no deberá emplearse en la producción adicional de DMT, y representará una pérdida de materiales de partida que serían de otro modo potencialmente útiles para la producción de
15. DMT.

- Opinamos que el empleo anterior de dos etapas separadas de oxidación-esterificación combinadas no debería conducir por simismo a la modificación para la eliminación de una cualquiera de las etapas, con
20. 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.

25. Se ha descubierto ahora un proceso totalmente integrado que consiste en una servencia esencial de etapas operativas para la conversión de p-xileno y metanol a DMT en un rendimiento y pureza elevados. Este proceso totalmente integrado no es solamente eficaz
30. y único sino que su simplicidad indica su particularidad.



- El alma de este proceso integrado reside en la simplicidad de la esterificación de TA y recuperación de DMT de alta calidad. 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 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 otros usos.
- 5.
- 10.
- 15.

- 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 140,625°C.
- 20.

25.

#### RESUMEN DE LA INVENCION

=====

El proceso totalmente integrado para la producción de tereftalato de dimetilo (DMT) de elevada 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.
- 10.
- 15.

- (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.
- 20.

- (c) esterificación de dicho producto TA cristalino con metanol, conteniendo 0 - 5 % de agua, en una cantidad de 3,0 a 10,0 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 35 a 350 kg/cm<sup>2</sup> ó 34 a 340 atmosferas.
- 25.
- 30.



(d) precipitación de DMT a partir del producto de esterificación (c).

(e) recuperación de DMT lavado con metanol conteniendo 0 - 5 % de agua, y

5. (f) destilación del DMT lavado para recuperar DMT de elevada pureza.

VERSIONES DE LA INVENCION

=====

A.- Oxidación en fase líquida

- 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 componentes 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: acetaldehido, 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 metálico, la cual se encuentra disponible en forma conveniente 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
- 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



contiene metal, cuando se emplea con los iniciadores orgánicos de aldehidos y cetonas, tienen como componente metálico principal, el cobalto, es decir, 50 % o más del componente catalítico metálico calculado como cobalto metálico.

5.

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

10.

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

15.

por mol de p-xileno.

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

25.

superatmosférica. Dichas temperaturas y presiones elevadas 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

30.

temperaturas más bajas pueden emplear aire y oxígeno co-



mercial como la fuente de agente oxidante de oxígeno molecular.

- 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 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. 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. 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 la fuente de bromo, a causa de que pueden obtenerse conversiones 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 me-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tiletilcetona) 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
10. 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
15. otras impurezas para aquellas personas que sean expertas en la técnica.

- 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 -
20. 100°C aproximadamente.
- 25.



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 catalizador. Estos mismos controles para la formación de cristales de TA y separación del agua de los mismos no
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.



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.

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 no reducido. Para este proceso de etapas secuenciales totalmente integradas, el ácido p-toluico, en la

10.

gama de 150 - 6.000 ppm y el 4-CBA no reducido en la

15.

gama de 5 a 50 ppm, como impurezas, pueden asociarse con el TA recuperado, debido a que estas impurezas son esterificadas también con metanol y separados sus ésteres resultantes por destilación simple como se ve a partir de los siguientes puntos de ebullición a 760 mm de Hg,

20.

de los ésteres metílicos:

DMT	287,8 - 287,9°C
p-toluato de metilo	219°C
Ester metílico de 4-CBA	265°C

C.- Esterificación con metanol

25.

Esta etapa de esterificación se lleva a cabo con preferencia empleando de 3 a 10 partes 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 atmósferas). Preferiblemente, la esterificación se efectua en presencia de

5. 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

10. metálico, 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.

Una característica importante, y

15. 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

20. zona turbulenta para mantener al TA en suspensión hasta la producción de MMT, seguido por el completamiento en una zona tranquila que evita la mezcla con los materiales de la primera zona, permite una elevada conversión carboxílica a grupos éster y la separación del catalizador sólido. Estas zonas proporcionan aproximadamente el

25. mismo tiempo de residencia en las mismas de la mezcla de reacción. El producto de esterificación se extrae de la zona tranquila. La cantidad de catalizador basada en el TA, es del orden de 0,1 a 0,5, con preferencia de

30. 0,2 - 0,3 % en peso.



El empleo de 3 a 10 partes en peso de metanol por parte de TA en la esterificación, proporciona un elevado equilibrio de esterificación (en una concentración de al menos 94 - 95 % aproximadamente de grupos

- 5. pos ácido carboxílico a grupos éster metílico) en un tiempo relativamente corto, por ejemplo 40 - 70 minutos y permite la retención de impurezas de éster metílico en el licor madre alcohólico durante la precipitación y recuperación del DMT. Por ejemplo, una conversión del 94
- 10. % de grupos ácido carboxílico a grupos éster metílico proporciona un 11,2 % 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.

15. RECUPERACION DE DMT POR PRECIPITACION, LAVADO Y SECADO  
=====

Estas etapas D a F, junto con las condiciones de esterificación, constituyen parte del alma de esta invención. Sometiendo el efluente total de esta rificación a una cristalización en una sola etapa, a una temperatura final de 25 - 40°C y una presión de 130 - 250 mm de Hg, puede obtenerse una lechada de DMT en solución metanólica de MMT y alguno de otros ésteres. La recuperación del 95 - 100 % del metanol de dicho licor madre metanólico, puede conseguirse de forma conocida, por ejemplo, por fraccionamiento. El residuo del fraccionamiento contiene MMT y DMT y, de este modo, puede reciclarse la mayor parte del residuo (50 - 70 %) a la esterificación, como un medio para reducir al mínimo la

20.

25.



- pérdida de DMT. El DMT precipitado se recupera por cualquier medio conveniente para realizar la separación de sólidos y líquidos, por ejemplo, filtración, clasificación y centrifugación. Los cristales separados de DMT se lavan con 0,5 - 1,0 partes de metanol (1 - 5 % de agua) por parte de DMT, en peso, para separar el licor madre adherente. El licor de lavado puede emplearse como parte del metanol para la esterificación. El producto cristalino de DMT, lavado, se somete entonces a una destilación para separar el metanol adherido y eliminar p-tolueno de metilo y éster metílico de 4-CBA y recuperar DMT de elevada pureza.
- 5.
  - 10.

- Para demostrar la flexibilidad del proceso de la presente invención, pueden eliminarse la etapa de esterificación con metanol y las etapas ulteriores de recuperación de DMT. El proceso integrado se practica a continuación, a través de la recuperación de TA del tratamiento catalítico con hidrógeno de una solución acuosa de TA bruto. En este caso, la precipitación y recuperación controladas del TA, se practican para recuperar un producto TA seco que tiene 5 - 10 ppm de 4-CBA y 50 - 150 ppm de ácido p-toluico. Dicho TA seco, con etilenglicol, en las relaciones molares respectivas de 1,0 a 1,5 a 5,0, se precalientan a una temperatura superior al punto de ebullición del etilenglicol (197,5 °C) y a presión, para retenerlo en fase líquida. Temperaturas adecuadas son las de 200 a 300°C. Con preferencia, esta esterificación se lleva a cabo a una presión igual a la presión autógena generada en un sistema cerrado por vapores de glicol, ésteres y agua subproducto
- 15.
  - 20.
  - 25.
  - 30.



- hasta la obtención de un producto fluido claro. Dicha esterificación de TA con glicol se lleva a cabo convenientemente en el mismo aparato utilizado para la esterificación con metanol del TA, en el que existen zonas turbulentas y tranquilas. El producto de esterificación, fluido y claro, puede someterse a cristalización, efectuándose parte del enfriamiento por evaporación del agua subproducto y del glicol resultante en la expansión a una presión inferior a 300 - 500 mm de Hg. Después de esto, puede efectuarse la eliminación de glicol sin reaccionar y glicol dividido por policondensación, calentando ulteriormente a 250 - 280°C y expansionando a una presión inferior a 0,1 a 0,5 mm de Hg, hasta la obtención de un poliéster de viscosidad intrínseca 0,3 - 0,9. Dichos poliésteres (viscosidad intrínseca 0,3 - 0,5) son adecuados para la fabricación de películas y los poliésteres (viscosidad intrínseca, 0,5 - 0,9) son adecuados para la fabricación de fibras.

- Al objeto de ilustrar la práctica del proceso de la presente invención, se describe a continuación la operación del mismo con varias porciones no utilizadas.

EJEMPLO 1  
=====

- En primer lugar, se ejemplifica la preparación simple y particular de DMT de elevada calidad empleando TA que tiene 5 ppm de 4-CBA y 150 ppm de ácido p-toluico.

Se prepara una lechada a partir de



- los reactantes, empleados en las proporciones de 373,5 kg de TA en 1867,5 kg de metanol que contiene 3 % de agua y 0,180 kg de catalizador, empleando metanol fresco, metanol recuperado del licor madre de cristalización, licor de lavado con metanol procedente del lavado del DMT cristalino y metanol recuperado del secado del DMT lavado.
5. Parte del catalizador se proporciona mediante el reciclo de MMT y DMT separados como residuo de la recuperación de metanol a partir del licor madre. Esta lechada se calienta continuamente a 260°C y se somete a una presión de 133 kg/cm<sup>2</sup> relativos, introduciéndose a continuación en un reactor de esterificación que se encuentra lleno con el producto de reacción, y que posee una zona turbulenta en la cual se introduce la alimentación y una zona tranquila de la cual se extrae el efluente de esterificación.
10. Después de un tiempo de residencia de los reactantes de 40 - 50 minutos, el efluente fluido extraído de la zona tranquila contiene DMT y MMT equivalente a la esterificación de 95 - 97 % de los grupos ácido carboxílico totales a los grupos éster metilo.
15. El efluente líquido, 2562,2 kg/hora aproximadamente, contiene 2009,7 kg de metanol, 117,9 kg de agua, 444,3 kg de DMT, 40,5 kg de MMT y pequeñas cantidades de sal metálica disuelta del catalizador y ésteres metílicos de 4-CBA y ácido p-toluico. El efluente líquido es intercambiado térmicamente con la lechada de TA en metanol, a presión, que fluye al reactor de esterificación. El efluente se enfría parcialmente de este modo. El efluente líquido enfriado parcialmente (120°C aproximadamente) se enfría adicionalmente a una tempera-
- 20.
- 25.
- 30.



- tura de 27 - 28°C aproximadamente para precipitar el DMT cristalino. El licor madre de metanol resultante contiene, aproximadamente, 22,5 kg de DMT y todo el MMT y ésteres metílicos de 4-CBA y ácido p-toluico. El DMT cristalino se recupera mediante filtros centrífugos continuos en los que la torta de DMT se lava con metanol (2-3 % de agua) recuperado del licor madre de metanol. Este lavado con metanol se utiliza para producir la lechada de TA de la reacción de esterificación. De este modo se obtienen 495,9kg de DMT húmedo (421,6 kg, en una base en seco). Este DMT se destila para recuperar DMT que tiene un índice de acidez de 0,03 y un punto de congelación de 140,623°C.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 2

=====

15. El proceso de esta invención se ilustra a continuación partiendo de TA bruto que tiene 1,0 % en peso, aproximadamente, de impurezas, de las cuales el componente principal es 4-CBA. Dicho producto es obtenible a partir de cualquiera de los procesos en fase líquida antes descritos, empleando en sus sistemas catalíticos uno de los iniciadores de la oxidación de cadenas laterales (bromo, acetaldehído o metiletilestona) en combinación con catalizadores metálicos de oxidación (cobalto, manganeso y cerio) anteriormente descritos.
- 20.
25. Se prepara una lechada de dicho TA bruto en agua que contiene 20 % en peso de sólidos, a temperatura ambiente (25 - 30°C). Esta lechada se calienta a la temperatura de 5 a 10°C, aproximadamente, por en



- cima de la temperatura de saturación (270°C aproximadamente) y se somete a una presión (54 atmósferas aproximadamente) en la cual permanece el agua en la fase líquida a la citada temperatura. Esta solución caliente, a
5. presión, se combina con hidrógeno y se deja que fluya a través de un lecho de catalizador subdividido de 0,5 % de paladio sobre carbón vegetal, a la citada temperatura y presión. El hidrógeno no utilizado se separa del efluente líquido del lecho catalítico. La solución libre de hidrógeno se filtra para separar el catalizador y a continuación se enfría para precipitar el TA a la temperatura de 102 - 105°C, y una presión de 0,14 a 0,35 kg/cm<sup>2</sup> relativos. El precipitado se separa del licor madre, líquido, acuoso, se lava con agua y se seca.
- 10.
15. Se repiten la esterificación y la recuperación del DMT del ejemplo 1, empleando el TA lavado y secado anteriormente obtenido en una proporción, en una base horaria de 373,5 kg (2,25 Kmoles) para producir 421,6 kg ( base en seco) de DMT de alta pureza.

20.

EJEMPLO 3  
=====

- Como alimentación para la preparación de ácido tereftálico, se combina, en una base horaria, 164,7kg (1,50Kmoles) de p-xileno (pureza del 99 %), 4,95 kg de ácido acético (95 % de ácido y 5 % de agua, en una base en peso) y tetrahidratos de acetatos de cobalto y manganeso para proporcionar 0,423 kg de metal total (calculado como iones metálicos) y una fuente de bromo para proporcionar 0,585 kg de bromo calculado como ión
- 25.



- bromuro. El ácido acético procede de la recuperación de disolvente descrita más adelante. Dicha lechada de alimentación se carga en un reactor de oxidación y se introduce también en dicho reactor aire comprimido, conteniendo el citado reactor una mezcla de reacción en fase líquida 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 los 10,35 moles de oxígeno requeridos para 164,7kg de xileno por hora, suficiente para proporcionar 1 - 2 % en volumen de oxígeno en el gas agotado, con respecto a una base libre de ácido acético. La mezcla gaseosa generada de dicha mezcla en fase líquida por el calor de reacción, sale del reactor de oxidación, se condensa y el condensado se recicla al reactor de oxidación 20.

- El efluente de reacción fluido se descarga del reactor de oxidación para realizar la cristalización, la cual se lleva a cabo a una temperatura final de 90 - 100°C, y presión atmosférica. Los sólidos de TA precipitados se recogen, por ejemplo, (por filtración, clasificación o centrifugación), y se lavan con ácido acético ya preparado. Los licores madre y de ácido acético de lavado, que contienen los componentes catalíticos, se destilan y fraccionan para recuperar 95 % de ácido acético (5 % de agua). El TA bruto húmedo se seca. El producto seco, que contiene 1,0 % de impurezas aproximadamente, se utiliza en el proceso del ejemplo 2.

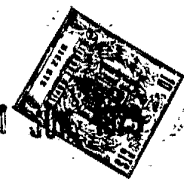
NOTA 388241



- 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, Ser.nº 11.324 de 13 de Febrero 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 PREPARACION DE TEREFTALATO DE DIMETILO DE ALTA PUREZA, caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la preparación de tereftalato de dimetilo de alta pureza, que tiene un índice de acidez de 0,01 a 0,03 y un punto de congelación de 140,62 a 140,63°C, caracterizado porque comprende las siguientes etapas: obtener un reactante de ácido tereftálico esterificar dicho ácido tereftálico que tiene 50 ppm de 4-carboxibenzaldehido o menos y 150 - 6.000 ppm de ácido p-tolúico, con metanol que contiene 0 - 5 % de agua, en una relación en peso de reactantes respectivamente, de 1,0 : 3,0 a 10,0, a una temperatura del orden de 200 a 300°C y una presión de 35 a 350 kg/cm<sup>2</sup> relativos; precipitar el tereftalato de dimetilo a una temperatura final de 25 - 40°C y una presión de 130 - 250 mm de Hg; separar el precipitado de tereftalato de dimetilo del licor madre metanólico; la-

30. *Ag*



var el precipitado separado con metanol que contiene 0 - 5 % de agua; y destilar el precipitado lavado.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el reactante de ácido tereftálico se obtiene por hidrogenación catalítica de una solución líquida acuosa de ácido tereftálico bruto, que contiene 1,0 % de impurezas totales, consistiendo esencialmente las impurezas en cuerpos de color, formadores de color, y 0,1 a 0,6 % de 4-carboxibenzaldehído y 0,01 a 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 del licor madre, líquido, acuoso, del precipitado, realizándose dicha precipitación de cristales y eliminación del licor madre a una temperatura de 100 a 150°C; y secado de dicho precipitado recuperado.
- 5.
- 10.
- 15.

- 3.- Procedimiento para la preparación de tereftalato de dimetilo de alta pureza, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- 20.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

1 JUN. 1973

Madrid,

STANDARD OIL COMPANY

*Rey*

J. GOMEZ ACEBU Y ROBEY  
por el Firmado: LA OIL COMPANY

*Jesús Álvarez*