

402298

402298

PATENTE DE INTRODUCCION

Japonese Patent No. 587.140.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA DECOLORACION Y PURIFICACION DE
ACIDO TEREFTALICO CRUDO.

Inventor STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residen-
te en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois,
EE.UU. de A.

Int. Cl.²: CO7C

Este invento se refiere a un método para decolorar y purificar ácido tereftálico.

El ácido tereftálico crudo obtenido por oxidación de ácido nítrico y/o oxidación de aire o por oxidación de azufre u oxidación con compuestos de azufre a par-

5.



tir de p-xileno o compuestos aromáticos para-sustituidos similares contiene impurezas que no pueden ser eliminadas con lavados de disolventes. Estas impurezas consisten en aldehidos, una pequeña cantidad de impurezas decolorantes, y otras impurezas. Estas impurezas ejercen un efecto desfavorable sobre el producto cuando el ácido tereftálico es directamente esterificado con un glicol para formar poliésteres formadores de filamentos y películas, haciendo poca diferencia los procedimientos de producción específicos adoptados.

Por esta razón, el ácido tereftálico es comunmente purificado en alto grado por medio, principalmente, de dialquil tereftalatos. Estos son trans esterificados con ésteres de glicol y el producto de intercambio de ésteres es polimerizado y convertido en poliésteres formadores de filamentos y películas. Así pues, estos polímeros son comercialmente obtenidos por un conducto indirecto y un método conveniente para purificar el ácido tereftálico mediante eliminación de las impurezas (lo cual daría paso a una vía de obtención más directa) resultaría de un valor comercial extremadamente alto.

El objeto de este invento es proporcionar un ácido tereftálico de gran pureza que permite la producción de poliésteres formadores de filamentos y películas mediante reacción directa con glicol en lugar de mediante dialquil tereftalatos.

La oxidación de p-dialquil bencenos o derivados respectivos conocidos colectivamente como aromáticos para-sustituidos para su conversión en ácido tereftálico de gran pureza tropieza con muchas dificultades. Invariable-



- mente se forman aldehidos aromáticos como impurezas durante la fase de oxidación. Estos aldehidos como tales forman las impurezas, o son de nuevo sometidos a reacción para formar decolorantes amarillos. Algunas de estas impurezas poseen una fuerte afinidad con respecto al ácido tereftálico, se ocluyen en los cristales respectivos y solo con gran dificultad son eliminadas mediante lavados o reorristalización. Incluso cuando el ácido tereftálico así contaminado es completamente disuelto en un disolvente,
5. las impurezas penetran de nuevo en su mayor parte en los cristales al producirse la reorristalización. Incluso si se prolonga durante largos periodos la reacción por la cual se forma el ácido tereftálico es imposible elevar la pureza del producto por encima de cierto nivel. Condiciones de reacción drásticas no proporcionan ninguna mejora sino que, por el contrario, hacen peor la decoloración del ácido tereftálico.
- 10.
- 15.

- Es conocido un método para purificar ácido tereftálico crudo en solución acuosa mediante oxidación con un agente oxidante. Sin embargo, tal método no es económicamente atractivo, como tampoco la eliminación del agente oxidante después de la reacción. Sería preferible un método de oxidación basado en oxígeno molecular.
- 20.

- Con todo, la oxidación con oxígeno (molecular) lleva implícito un mecanismo de reacción que difiere del implicado en la oxidación con otros agentes oxidantes. Con el uso de oxígeno en disolventes acuosos, se inhibe la oxidación de los aldehidos y las impurezas pasan por una oxidación indeseable, de suerte que la decoloración resulta peor que en el material de partida y no se logra el ob-
- 25.
- 30.

62298

402298

- 4 -



jetivo de decoloración y purificación del ácido tereftálico.

- Como resultado de investigaciones con vistas a superar esta dificultad en la oxidación con oxígeno molecular, se ha hecho el descubrimiento de que puede obtenerse ácido tereftálico de gran pureza añadiendo el ácido tereftálico crudo obtenido por oxidación de compuestos aromáticos para-sustituídos un disolvente consistente en un ácido carboxílico orgánico que contiene 2-5 % en peso de agua, disolviendo el ácido tereftálico bajo presión super-atmosférica a una temperatura de 230°C o superior, y oxidando las impurezas contenidas en el ácido tereftálico con oxígeno molecular o gas contentivo de oxígeno en presencia de un catalizador consistente en uno o varios elementos del grupo que comprende cobalto, manganeso, cromo, cerio, plomo y metales similares de valencia variable, y compuestos de estos metales, y por ejemplo bromo y similar halógeno o compuesto de halógeno. La mezcla de reacción es después enfriada y el ácido tereftálico cristalizado y separado.

- Para los fines del invento, el ácido tereftálico crudo puede derivarse de alquilbencenos que tengan dos grupos alquilo unidos al anillo aromático, como por ejemplo p-xileno, p-metiletilbenceno, p-cimeno o similares así como derivados de los anteriores, por ejemplo p-tolualdehído; p-tereftaldehído, p-metilbencil alcohol, p-metilbencil cloruro, p-tolilmetil-cetona o similares, o p-toliletano alquilaril sustituido o ácidos aromáticos tales como ácido toluico o similar que, cuando son oxidados en la para-posición, adquieren un segundo grupo carboxilo,



y benzoinas p-sustituidas oxidables a un grupo carboxilo en la para posición, y similares compuestos aromáticos p-sustituidos oxidables.

- Para el fin del invento, el ácido carboxílico orgánico puede tener de 2 a 8 átomos de carbono en la molécula. La cantidad de ácido usada no es más que la necesaria para llevar a solución el ácido tereftálico. El volumen de ácido orgánico acuoso que sirve como disolvente es importantemente regulado por la temperatura de la fase de oxidación. Por ejemplo, usando ácido acético al 90 % (10 % agua) como disolvente a 120°C se necesitan 450 partes de disolvente por 1 parte de ácido tereftálico, pero a 250°C bastan 10 partes por 1 parte de ácido tereftálico. Por tanto la cantidad de ácido carboxílico orgánico necesaria disminuye con el aumento de temperatura.

- La temperatura de la fase de tratamiento está determinada por el volumen de disolvente y la oxidabilidad de las impurezas contenidas en el ácido tereftálico. Sobre la base de muchas observaciones, se ha comprobado que el tratamiento a una temperatura superior a los 230°C en un ácido carboxílico orgánico contentivo de agua proporciona condiciones apropiadas. Las razones por las cuales el invento cita la presencia de agua en el disolvente son que una cantidad de agua conveniente es capaz de inhibir la descomposición oxidativa del ácido carboxílico orgánico que es el disolvente. De otro modo la descomposición podría producirse a temperaturas de tratamiento elevadas. El agua también controla los riesgos explosivos inherentes en el tratamiento a tales temperaturas. Además, el agua posee una influencia directa sobre la purificación

402298

- 6 -



del ácido tereftálico. La cantidad de agua ventajosamente introducida es de 2-15 % en peso del disolvente.

5. Bien oxígeno gaseoso o un gas contentivo de oxígeno, como aire, pueden servir como oxidante de oxígeno molecular. La oxidación puede llevarse a cabo rociando el gas en la solución o poniendo ésta en contacto con el gas bajo presión superatmosférica.

10. Los catalizadores de metal empleados de conformidad con el invento pueden introducirse de cualquier forma deseada, pero deben ser uno o más elementos del grupo consistente en metales de valencia variable y sus compuestos solubles en el sistema de reacción. Ejemplos son cobalto, manganeso, cromo, cerio y metales similares de valencia variable generalmente clasificados como catalizadores de oxidación. Estos metales pueden promoverse ventajosamente con bromo o similares halógenos o compuestos de halógeno solubles en el sistema de reacción.

20. No es preciso llevar a cabo la reacción a una presión superior a la necesaria para mantener el disolvente en estado líquido, si bien debe preferentemente adoptarse una presión de al menos 20 kg/cm² (calibre). La presión en sí, no obstante, tiene poca influencia sobre la decoloración y purificación.

25. El método del invento difiere por completo de la recristalización del ácido tereftálico y de la oxidación de di-alquilbencenos. Las características del invento serán tratadas a continuación tangiblemente mediante ejemplos prácticos.

EJEMPLO 1

30. En un autoclave de 2 litros de capacidad revege-



- tido de titanio, provisto de condensador, fueron medidos 100 g de ácido tereftálico crudo obtenido por oxidación con aire en fase líquida p-xileno; 700 g de ácido acético comercial (2 % agua); 0,05 g de acetato de manganeso y 0,025 g de acetato de cobalto. La mezcla fue caldeada a 270°C y agitada bajo una presión de 40 kg/cm² (calibre) con introducción de aire a razón de 100 litros por hora. La oxidación fue completada en aproximadamente 1 hora. El contenido del autoclave fue después dejado enfriar a temperatura ambiente, filtrado por vapor y los cristales de ácido tereftálico lavados con un pequeño volumen de ácido acético de grado comercial o con agua, seguido por 2 horas de secado a 100°C. El ácido tereftálico así tratado fue de una pureza de 100 %. Los cristales adoptaron la forma de agujas blancas.

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

- Fueron medidos 100 gramos de ácido tereftálico crudo del ejemplo 1 junto con ácido acético de grado comercial (2 % agua) en un autoclave revestido de titanio de 2 litros de capacidad. Ningún catalizador ni aire fueron introducidos. La mezcla fue colocada bajo presión de nitrógeno y caldeada durante 60 min. a 270°C. El contenido del autoclave fue luego tratado como en el ejemplo 1. Los resultados son comparados en la siguiente tabla:

25.	Acido tereftálico crudo	Después de reoxidación (Ej. 1)	Después de re-cristal. (Ref. Ej. 1)
Aspecto	Blanco amarillento	Cristales blancos	Cristales blancos
Pureza (% en peso)	99,2	100	99,8



	Acido teref tálico crudo	Después de reoxidación (Ej. 1)	Después de recristal. (Ref. Ej.1)
Coefficiente de color Hazen en solución	70	5	45
Aldehído	0,340 %	No hallado	0,415%
5. Prueba de sublimación	Decoloración a 370°C	Ninguna de coloración a 410°C	Decoloración menos de 410°C

La pureza del ácido tereftálico fue determinada pesando la sal de bario. La prueba de color fue hecha disolviendo muestras de 2,5 g en 100 ml de solución de NaOH normal. El color fue evaluado por el método APHA. Para estimación de aldehído las muestras fueron disueltas en una solución mezclada de cloruro amónico e hidróxido amónico. La determinación fue efectuada polarográficamente a un valor pH de 9,2.

15. EJEMPLO 2

Una composición de 90 % de ácido acético y 10 % de agua fue sustituida. Por lo demás el tratamiento fue llevado a cabo como en el ejemplo 1. Se recuperó ácido tereftálico de 100 % de pureza. El coeficiente Hazen de una solución de NaOH al 5 % fue inferior a 5. No pudo detectarse ningún aldehído.

20. EJEMPLO 3

En este ejemplo el ácido tereftálico crudo había sido obtenido mediante oxidación con ácido nítrico de cloruro de p-metilbencilo. Tenía un valor ácido de 655,7. Cuando fue disuelto en una solución de NaOH dio un coeficiente de color Hazen de 100. Su contenido en aldehído fue de 0,064 %. Mediante procedimientos como los del ejemplo 1 fue recuperado un ácido tereftálico de un



valor de ácido de 675. Fue recuperado un color Hazen 8 y ningún contenido en aldehído detectable.

EJEMPLO DE REFERENCIA 2

5. Cuando en el ejemplo 1 fue sustituido por 100 % de ácido acético el producto comercial el ácido tereftálico recuperado del tratamiento tenía una pureza de 99,9 % su coeficiente Hazen en solución de NaOH fue de 20 y el contenido en aldehído 0,005 %.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

10. A los 100 g del ácido tereftálico crudo del ejemplo 1 fueron agregados 700 g de agua y el catalizador del ejemplo 1. El tratamiento fue llevado a cabo por los procedimientos del ejemplo 1. El ácido tereftálico recuperado tenía una pureza de 99,6 %, un contenido en aldehído de 0,16 % y un coeficiente Hazen de 120 en solución de NaOH.
- 15.

N O T A

=====

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA DECOLORACION Y PURIFICACION DE ACIDO TEREFTALICO CRUDO; caracterizándose por lo siguiente:
- 25.

30. 1.- Procedimiento para la decoloración y purificación de ácido tereftálico crudo, obtenido por oxidación de un compuesto aromático para-sustituido, caracterizado porque dicho ácido tereftálico crudo se disuelve a una temperatura de al menos 230°C en un disolvente de áci-



402298

- 10 -

29

ABR.



- do carboxílico orgánico que contenga de 2-15 % en peso de agua y la solución en estado líquido es sometida a oxidación catalítica con oxígeno molecular o gas contentivo de oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación de metal pesado.
5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente de ácido carboxílico orgánico posee de 2 a 6 átomos de carbono en la molécula.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el disolvente de ácido carboxílico orgánico es ácido acético.
15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la solución de ácido acético contiene de 5 a 15 partes en peso de ácido tereftálico por cada 100 partes en peso de disolvente.
20. 5.- Procedimiento para la decoloración y purificación de ácido tereftálico crudo, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
- Esta Memoria consta de 10 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 ABR. 1972

Madrid, .

STANDARD OIL COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
E. Gómez L. Goeta Fernández