

402299

PATENTE DE INTRODUCCION

Br. 983.677.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ACIDO TEREFTALICO
DE ELEVADA PUREZA.

El solicitante STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, EE.UU. de A.

Int. Cl.²: C07C/C08G

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido tereftálico de una pureza extremadamente elevada.

Aunque es bien conocida la forma de fabricar
5. ácido tereftálico mediante la oxidación de compuestos ar-

402299

- 2 -



máticos p-sustituidos en una fase líquida, el producto obtenido contiene todavía una pequeña cantidad de impurezas. Para eliminar estas impurezas del ácido tereftálico han sido propuestos diversos métodos de purificación tales como lavado y recristalización, pero es imposible eliminar por completo las impurezas. Así pues, se ha adoptado para la fabricación de poliéster con vistas a la obtención de fibras y películas un procedimiento en el cual se convierte una vez el ácido tereftálico en dialquilo tereftalato y este último es purificado y después éster-intercambiado con glicol.

El objeto del presente invento es proporcionar un procedimiento para la fabricación de ácido tereftálico extremadamente puro mediante la oxidación en una base líquida de compuestos aromáticos p-sustituidos mediante el cual es posible producir el ácido tereftálico con tan gran pureza como para hacerlo idóneo para la fabricación de poliéster formador de fibra o película en la cual se hace reaccionar directamente el ácido tereftálico con glicol.

Cuando los compuestos aromáticos p-sustituidos son oxidados con oxígeno molecular gaseoso en fase líquida y el ácido tereftálico obtenido es separado del disolvente, las impurezas coexistentes tales como aldehidos, cetonas y otras impurezas, particularmente impurezas desconocidas coloreadas y formadoras de color, son muy difíciles de separar del ácido tereftálico ya que se hallan contenidas en los cristales respectivos en un estado en el cual se encuentran adheridas el ácido tereftálico cristalizado. Si la temperatura de oxidación de los compuestos aromáticos p-sustituidos es más elevada, es menor el con-



tenido de aldehidos o cetonas en el ácido tereftálico obtenido, pero por otra parte se produce una reacción lateral. Por consiguiente, el tiempo de reacción (es decir, el tiempo para absorber oxígeno) es bastante largo, el rendimiento del ácido tereftálico se ve disminuido y el producto se ofrece en extremo coloreado en amarillo o naranja amarillento.

De acuerdo con el presente invento, se facilita un procedimiento para la preparación de ácido tereftálico en el cual el compuesto aromático p-sustituido es catalíticamente oxidado con oxígeno molecular gaseoso en presencia de ácido carboxílico alifático como disolvente y un catalizador de oxidación que se indica más adelante, y bromo o compuestos de bromo, caracterizado por el hecho de que después de completar la reacción de oxidación, la mezcla de reacción es de nuevo catalíticamente oxidada con oxígeno molecular gaseoso a una temperatura de 200 a 300°C, que es más elevada que la anterior temperatura de oxidación. Según el presente procedimiento, los intermedios y los subproductos de reacción en el sistema correspondiente pueden ser completamente oxidados y en especial las impurezas que se hallan contenidas en el ácido tereftálico formado pueden ser oxidadas u oxidativamente descompuestas al mismo tiempo, con lo cual se obtiene el ácido tereftálico extremadamente puro en una elevada producción.

Los compuestos aromáticos p-sustituidos que se usan en el procedimiento del presente invento como materia prima incluyen dialquilbencenos de los cuales dos radicales alquilo fueron sustituidos al núcleo aromático, por ejemplo, p-xileno, p-metiletilbenceno y p-cumeno y su de-

402299

- 4 -



rivado, por ejemplo p-tolilaldehido, tereftaldehido, p-metilbencil alcohol, p-metilbencilcloruro y p-tolilmetilcetona; alquilbencenos alquilaril radical sustituidos tales como p-toliletano; ácidos aromáticos p-sustituidos en los cuales el sustituyente puede ser cambiado

5. a radical carboxílico por oxidación tal como ácido toluico; o benzoina p-sustituida en la cual el sustituyente puede ser cambiado a radical carboxilo por oxidación.

10. Como oxígeno molecular, puede emplearse con preferencia gas oxígeno puro o gas contentivo de oxígeno molecular, especialmente aire.

15. Como catalizador, puede emplearse uno o varios de los catalizadores de oxidación usados en la industria actual, por ejemplo cobalto, manganeso, cromo, níquel, cerio y plomo. La forma del catalizador no se halla limitada, pero es necesario que el catalizador sea soluble en el sistema de reacción, como carboxilatos y naftenatos del metal. Además es necesario que el bromo o compuestos de bromo que se usen junto con dicho catalizador de oxidación sean también solubles en el sistema de reacción;

20. por ejemplo se usa en forma de bromo propiamente dicho, ácido hidrobromico, bromuro amónico, bencil bromuro y dibromoetano. Y asimismo dichos metal y bromo pueden usarse en forma por ejemplo de bromuro de manganeso y
25. bromuro cobaltoso. La cantidad de catalizador y bromuro usados se halla con preferencia comprendida en los límites de aproximadamente 0,005 a 10 % en peso, en especial 0,01 a 5 % en peso basado en los compuestos aromáticos p-sustituidos, respectivamente.

30. Como disolvente, es conveniente usar ácido car-



- boxílico alifático que tenga de 2 a 5 átomos de carbono en la molécula. La cantidad de disolvente usado es conveniente que sea suficiente para finalmente disolver el ácido tereftálico en el disolvente. Cuando la cantidad de disolvente usado es insuficiente, el disolvente es nuevamente agregado en cantidad necesaria para disolver la mezcla de reacción en el mismo tras completar la fase de fabricación del ácido tereftálico y después puede llevarse a cabo la segunda fase de tratamiento de oxidación del presente invento, o sea el tratamiento de oxidación de impurezas. Esta segunda fase de tratamiento de oxidación puede llevarse preferentemente a cabo utilizando el disolvente que contiene hasta aproximadamente 20 % en peso de agua. La presencia de agua es preferible para proteger contra un riesgo de explosión y para disminuir la descomposición del disolvente. Particularmente cuando el agua se encuentra presente en una cantidad de 2 a 15 % en peso, pueden obtenerse buenos resultados para la decoloración y purificación del ácido tereftálico. Este agua puede suministrarse en forma de agua propiamente dicha o vapor al sistema de reacción y también en forma de ácido carboxílico alifático acuoso preparado mediante adición del agua para mantenerlo a una concentración dentro de dichos límites.
- El procedimiento del presente invento es ilustrado por el caso en el cual se fabrica ácido tereftálico extremadamente puro a partir de paraxileno. El paraxileno es oxidado con aire en una fase líquida a una temperatura de aproximadamente 210°C, en coexistencia con acetato cobaltoso, acetato de manganeso y bromuro amónico,



- utilizando ácido acético como disolvente. En este caso, el rendimiento del ácido tereftálico es normalmente al menos de 85 % mol, el contenido de aldehído es superior a 0,3 % en peso y el número Hazen en solución de hidróxido sódico es superior a 30. Incluso cuando se pone en contacto el producto de reacción con oxígeno molecular a la misma temperatura tras completar la anterior reacción, no se reconocen mejoras de rendimiento y grado de coloración. Cuando el paraxileno es primero oxidado a la elevada temperatura que se emplea en el presente invento, por ejemplo 250°C se produce una considerable reacción lateral y por ende el rendimiento del ácido tereftálico formado disminuye a menos de 70 % mol y el grado de coloración respectivo alcanza un número Hazen en solución de hidróxido sódico de 5.000 a 9.000. El "grado de coloración" representado por el número Hazen significa el color de una solución en la cual se disuelven 2,5 gramos de la muestra en 100 ml. de 1 N hidróxido sódico acuoso, que está representado por American Public Health Association Color (ver Standard Method of Test for Platinum-Cobalt Color of Clear Liquids, American Society for Testing Materials, D 1209-54). El rendimiento y grado de coloración no mejoran practicamente incluso cuando dicho producto de reacción se pone en contacto con un oxígeno molecular a la misma temperatura tras completar la reacción anterior. De acuerdo con el presente invento, después de tratar paraxileno en una fase líquida en condiciones de reacción normales de la fabricación de ácido tereftálico, o sea a una temperatura de 170 a 230°C, cuando se aumenta la temperatura de la mezcla de reac-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



- ción a 200^o-300^oC, con preferencia 230^o-280^oC, que es más alta que dicha temperatura de reacción y después se pone en contacto la mezcla de reacción con un oxígeno molecular, el rendimiento, el contenido de aldehidos en el ácido tereftálico y el número Hazen del ácido tereftálico obtenido son superiores a 88 % mol, inferiores a 0,001 % en peso e inferior a 10, respectivamente. Así es posible obtener un ácido tereftálico de muy buena calidad que puede fabricar un poliéster mediante reacción directa del mismo con glicol. Para evitar el riesgo de explosión, puede añadirse gas inerte y/o vapor a la fase de vapor en el sistema de reacción.

- El procedimiento del presente invento puede llevarse a cabo mediante una operación de tandas o en forma continua.

El presente invento es ilustrado por los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

EJEMPLO 1

- Se cargaron 17 g de paraxileno, 240 g de ácido acético comercial, 0,05 g de acetato de cobalto, 0,1 g de acetato de manganeso y 0,05 g de bromuro amónico en un autoclave revestido de titanio con agitador electromagnético provisto de un condensador de reflujo. La mezcla de reacción fue caldeada a la temperatura de 210 a 215^oC. La presión del autoclave fue mantenida a 27 kg/cm² (calibre) mediante la introducción de aire a razón de 100 l/hr. mientras una evacuación era continuada. La reacción fue detenida cuando la concentración de oxígeno en el gas extraído alcanzó la misma concentración del aire introducido.

402299

- 8 -



La mezcla de reacción fue después caldeada hasta la temperatura de 250°C con agitación y la presión fue elevada a 35 kg/cm² (calibre) suministrando aire y nuevo aire fué introducido a razón de 100 l/hr. mientras la evacuación era continuada. Después de una hora, fue detenida la introducción de aire y el autoclave fue naturalmente enfriado a temperatura ambiente. El ácido tereftálico obtenido fue separado de la mezcla de reacción y el ácido tereftálico separado fué lavado con ácido acético y secado proporcionando 24,3 g de sólido de agujas blancas.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Tras llevar a cabo una reacción usando la misma materia prima y las mismas condiciones de reacción que en el ejemplo 1, no se aumentó la temperatura de la reacción pero la presión respectiva fue aumentada a 35 kg/cm² (calibre) suministrando aire, el cual fue introducido a razón de 100 l/hr. en la mezcla de reacción a la temperatura de 210°C, con agitación, mientras la evacuación era continuada. Después de una hora, fué detenida la introducción de aire y el autoclave fue naturalmente enfriado a temperatura ambiente obteniéndose 23,3 g de ácido tereftálico blanco.

Los resultados del ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1 fueron representados en la siguiente tabla 1.

TABLA 1

Aspecto	EJEMPLO 1 Sólido de agujas blancas	EJEMPLO COMPARATIVO 1 Sólido blanco
Pureza (% en peso)	100	98
Valor ácido	675	672



TABLA 1 (Continuación)

EJEMPLO 1 EJEMPLO COMPARATIVO 1

	Aldehído (% en peso)	No detectado	0,10
5.	Número Hazen en solución de hidróxido sódico	5	Más de 30

EJEMPLO 2

Fue llevada a cabo una oxidación en la primera fase del ejemplo 1 (o sea la reacción de oxidación en ácido tereftálico de materia prima, paraxileno) utilizando la misma materia prima y en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. Tras completar la reacción, se agregó a la mezcla respectiva 10 g de agua y la temperatura correspondiente fue elevada a 250°C con agitación y la presión aumentada a 40 kg/cm² (calibre) suministrando aire, el cual fue introducido a razón de 100 l/hr. en el autoclave mientras la evacuación era continuada. Después de una hora, se detuvo la introducción de aire, la mezcla de reacción fue naturalmente enfriada a temperatura ambiente. El ácido tereftálico formado fue separado de la mezcla de reacción. El ácido tereftálico separado fue lavado con ácido acético y secado proporcionando 24,3 g de sólido de agujas blancas. El ácido tereftálico obtenido tenía una pureza de 100 %, el valor de ácido de 675, número Hazen menor de 5, y el aldehído no fue detectado.

25. EJEMPLO COMPARATIVO 2

La oxidación de aire del ejemplo 1 fue llevada a cabo manteniendo la temperatura de reacción a 250°C, en lugar de 210° a 210°C. Cuando se alcanzó la concentración de oxígeno en un gas extraído a un valor constante que corresponde a la concentración de oxígeno en el



- gas suministrado, fue continuada aún más la oxidación por aire a tal temperatura durante 60 minutos y después se obtuvo ácido tereftálico por el mismo método que se describe en el ejemplo 1. El rendimiento, la pureza, el contenido de aldehído y número Hazen fueron 60 % mol, 98 %, 0,03 % y 2.500, respectivamente.

EJEMPLO 3

- Se cargaron 35 g de paraxileno, 140 g de ácido acético comercial, 0,088 g de acetato de cobalto, 0,1 g de acetato de manganeso y 0,088 g de bromuro de bencilo en un autoclave de 500 ml. con agitador electromagnético provisto de un condensador de reflujo, la mezcla de reacción fue caldeada a la temperatura de 210° a 220°C. La presión del autoclave fue mantenida a 27 kg/cm² (calibre) mediante la introducción de aire a razón de 100 l/hr. mientras una evacuación era continuada. La reacción fue detenida cuando la concentración de aire en el gas extraído llegó a la misma concentración del aire introducido y el autoclave fue naturalmente enfriado a temperatura ambiente. Esta mezcla de reacción era una pasta amarilla que contenía sólido amarillento de ácido tereftálico crudo. Esta mezcla de reacción fue agregada con 300 g de ácido acético al 98 %. La mezcla fue cargada en un autoclave de 1 litro revestido de titanio con agitador electromagnético provisto de un condensador de reflujo y fue introducido aire en el autoclave a razón de 100 l/hr. con agitación a fin de mantener la presión de reacción a 37 kg/cm² (calibre). Después de una hora, fue detenida la introducción de aire y el autoclave fue naturalmente enfriado a temperatura ambiente y luego se extrajo del autoclave la mezcla de reacción, que



- fue filtrada por succión proporcionando 50,4 g de sólido de agujas blancas de ácido tereftálico. El ácido tereftálico obtenido tuvo una pureza de 100 % en peso (método de sal de Bario), el contenido de aldehído inferior a 0,001 % en peso y el número Hazen menor de 7.
- 5.

N O T A

- 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 OBTENCION DE ACIDO TEREF TALICO DE ELEVADA PUREZA; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1.- Procedimiento para la obtención de ácido tereftálico de elevada pureza en la cual un compuesto aromático p-sustituido es catalíticamente oxidado con oxígeno molecular gaseoso en presencia de ácido carboxílico alifático como disolvente y en coexistencia con un catalizador de oxidación y bromo o compuesto de bromo, caracterizado porque tras completar la reacción de oxidación, la mezcla respectiva es de nuevo catalíticamente oxidada con oxígeno molecular gaseoso a una temperatura de 200 a 300°C que es más elevada que la temperatura de oxidación anterior.
- 20.
- 25.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tras completar la reacción de oxidación, se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción a 230-280°C que es más elevada que la temperatura de oxidación
- 30.

10

402299

- 12 -



anterior y se pone nuevamente en contacto con oxígeno molecular gaseoso.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque toda la reacción es llevada a cabo en una fase líquida.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto aromático p-sustituido es hidrocarburo aromático p-sustituido.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de oxidación es un metal o compuesto metálico que es soluble en el sistema de reacción.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el metal es cobalto y/o manganeso y/o cromo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido carboxílico alifático es ácido acético.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tras completar la reacción de oxidación, el ácido carboxílico alifático en el sistema de reacción contiene agua en una proporción menor de un 20 % en peso.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el contenido de agua es de 2 a 15 % en peso.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque tras completar la reacción de oxidación, se agrega el agua en la forma seleccionada a partir del grupo consistente en agua, vapor y un ácido carboxílico alifático en el sistema de reacción.

402299

- 13 -

29 ABR 1972



- 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tras completar la reacción de oxidación, se disuelve la mezcla de reacción en una cantidad adicional de ácido carboxílico alifático o solución acuosa respectiva y la temperatura de la solución es elevada y es tratada de nuevo con oxígeno molecular gaseoso.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxígeno molecular gaseoso se introduce en forma de aire.
10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión es suficiente para mantener el sistema de reacción en fase líquida a la temperatura de reacción.
15. 14.- Procedimiento para la obtención de ácido tereftálico de elevada pureza, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 ABR. 1972

20.

STANDARD OIL COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Pr. Es. Excmo. Sr. D. Juan Carlos I