

Int. Cl.: C07C

3 JUN. 1972



403479

P.- 51.018

71/138 f

SECCION TECNICA

CLASIFICACION I. P. C

CLASE _____

SUBCLASE _____

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de FRIED. KRUPP GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER
HAFTUNG

entidad alemana

establecida en Altendorfer Strasse 103, 43 Essen,
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE TEREBFTA
LATO MONOMETILICO"

(Clase Internacional C07c)

403479



El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de tereftalato monometílico a partir de para-xileno.

5 Un procedimiento susceptible de ser utilizado a gran escala técnica para la preparación de tereftalato monometílico puro no ha sido conocido hasta el momento. Sólo es sabido que el tereftalato monometílico resulta en determinados procesos de reacción como producto acompañante o intermedio durante el tratamiento ulterior de productos de oxidación del para-xileno. Sin embargo, todavía no se conoce ningún proceso de reacción que se dirija exclusivamente a la recuperación de tereftalato monometílico puro con el máximo rendimiento posible con relación a la cantidad empleada de para-xileno. Especialmente, no existe hasta el momento ningún dato acerca de cómo y en que condiciones de reacción es posible la transformación de para-xileno en tereftalato monometílico al tiempo que se evite amplísimamente la formación de subproductos y productos acompañantes.

10

15

20

Tampoco se ha utilizado hasta el momento tereftalato monometílico como sustancia de partida en la obtención de poliésteres para la formación de monómeros que sirvan para formar estos poliésteres.

25

18.5.72



403479

Como sustancias de partida para la obtención de poliésteres se utilizan en el momento actual a gran escala técnica por ejemplo tereftalato dimetílico y ácido tereftálico, siendo esterificado el ácido tereftálico con un alcohol divalente tal como por ejemplo etilenglicol, o siendo transesterificado el tereftalato dimetílico con uno de dichos alcoholes. En este caso, tanto el tereftalato dimetílico como también el ácido tereftálico deben estar presentes en forma extraordinariamente pura. La preparación del ácido tereftálico con el grado de pureza extremadamente elevado que es necesario para la obtención de poliésteres, especialmente en relación con impurezas coloreadas, plantea no obstante grandes dificultades técnicas. El tereftalato dimetílico, que se puede obtener en forma pura con mayor facilidad que el ácido tereftálico, tiene no obstante, como producto previo para poliésteres la desventaja de que para la formación de los monómeros de poliéster se deben transesterificar dos grupos éster basados en metanol con un alcohol polivalente, resultando como subproducto indeseable una cantidad considerable de metanol. Especialmente en el caso en que la sustancia de partida de poliéster para la polimerización se suministre desde otro lugar, las

403479



5 sustancias de lastre o inertes en el producto previo
son desfavorables por razón de los costos de trans-
porte. Es especialmente desventajoso que estas sus-
tancias inertes tengan componentes valiosos todavía
utilizables, tales como por ejemplo el alcohol metí-
lico que resulta en la transesterificación del te-
reftalato dimetílico el cual luego debe ser tratado
todavía durante la formación de monómeros, o debe
ser retirado por transporte para el tratamiento ulte-
rior.

10 El invento tiene la misión de obtener te-
reftalato monometílico puro de modo rentable a gran
escala técnica con el mayor rendimiento que sea po-
sible en relación con la sustancia de partida para-
xileno. Especialmente, también se ha de considerar
15 como misión del invento el preparar tereftalato mo-
nometílico como producto previo para la obtención
de poliésteres. En este caso es parte de la misión
de acuerdo con el invento el obtener con tereftala-
to monometílico un producto previo para poliésteres
20 apto para ser almacenado y transportado tal que en
la formación de monómeros resulten las menores can-
tidades que sean posibles de subproductos, siendo
agua el subproducto que resulta junto con el meta-
nol.

403479

3



La solución de esta misión consiste en lo esencial en que el para-xileno es oxidado a temperaturas entre 90 y 140°C así como a presiones entre 1 y 15 atmósferas y a una presión parcial de oxígeno menor de 3 atmósferas para formar ácido para-toluílico, el ácido para-toluílico es esterificado para formar éster metílico de ácido para-toluílico, el éster metílico de ácido para-toluílico es oxidado a continuación a temperaturas entre 130 y 200°C así como a presiones entre 1 y 6 atmósferas para formar tereftalato monometílico y éste es sometido a una purificación, siendo interrumpidos los procesos de oxidación, que en cada caso se llevan a cabo en presencia, en calidad de catalizador de oxidación, de una sal de un metal pesado polivalente soluble en la sustancia de partida que ha de ser oxidada, en cada caso en el punto de la máxima selectividad de la reacción que se puede lograr para los productos de reacción deseados.

La oxidación de para-xileno con aire o con una mezcla de nitrógeno-oxígeno para formar ácido para-toluílico es de por sí conocida como etapa intermedia en la obtención de ácido tereftálico o de sus ésteres alcohólicos. En este caso la oxidación se lleva a cabo la mayor parte de las ve-

403479¹



ces, en presencia de sales disueltas de metales pesados polivalentes en calidad de catalizador, en reactores de columnas de alambique a presión elevada y a temperatura elevada. La reacción transcurre de modo conocido pasando por diferentes productos intermedios, de los cuales el aldehído para-toluílico y el alcohol para-toluílico se pueden aislar como etapas intermedias estables, para llegar al ácido para-toluílico. Como reacción acompañante, a partir de ácido para-toluílico y alcohol para-toluílico resulta el éster para-toluílico de ácido para-toluílico; además de ello, por oxidación del grupo metilo libre remanente del ácido para-toluílico se forman la mayor parte de las veces cantidades no despreciables de aldehído-ácido tereftálico y de ácido tereftálico. Además de ello aparecen frecuentemente asimismo productos de oxidación aromáticos polinucleares.

Estas reacciones de oxidación conocidas no conducen sin embargo a la resolución de la misión establecida de preparar, partiendo de para-xileno, tereftalato monometílico puro con los máximos rendimientos que sean posibles. En efecto, para este fin, es necesario que la mayor parte del para-xileno transformado en la oxidación reaccione forman-

403479



do ácido para-toluílico. De acuerdo con las experien-
cias obtenidas de las reacciones de oxidación rea-
lizadas hasta el momento no pareció que fuese posi-
ble conducir la reacción en tal sentido. Hasta aho-
5 ra se partía del hecho de que no era posible, en la
oxidación del para-xileno, reprimir ampliamente la
formación de éster para-toluílico de ácido para-to-
luílico y de ácido tereftálico así como de productos
de oxidación aromáticos polinucleares como productos
10 acompañantes del ácido para-toluílico.

Las condiciones de reacción indicadas de
acuerdo con el invento conducen no obstante, de mo-
do sorprendente, al resultado opuesto. Esto se pue-
de explicar de modo posterior entre otras cosas por
15 el hecho de que junto con el aldehído para-toluíli-
co que resulta como producto intermedio en el trans-
curso de la transformación desde para-xileno hasta
ácido para-toluílico, también el alcohol para-toluí-
lico que resulta igualmente como producto interme-
20 dio reacciona bajo las condiciones indicadas para
formar ácido para-toluílico, en contra de las supo-
siciones hasta ahora consideradas como válidas. Ade-
más, no se podía prever que fuese posible reprimir
ampliamente la reacción entre alcohol para-toluíli-
25 co y ácido para-toluílico con formación del indesea-

403479



ble producto acompañante éster para-toluílico de ácido para-toluílico.

5 La oxidación del para-xileno para formar ácido para-toluílico se puede llevar a cabo de modo discontinuo o de modo continuo bajo las condiciones de acuerdo con el invento.

10 En los dos modos de procedimiento la reacción se debe realizar dentro de los márgenes indicados de tal modo que los productos intermedios reaccionen lo más ampliamente que sea posible para formar ácido para-toluílico y la formación de productos acompañantes sea todavía pequeña. Esto se logra interrumpiendo el proceso de oxidación en el punto de la máxima selectividad que se pueda alcanzar, es decir con el máximo número de moles formados de ácido para-toluílico por moles transformados de para-xileno; por lo tanto, la oxidación se realiza sólo hasta un grado incompleto de transformación de para-xileno. El punto citado corresponde al

15

20

25

mínimo de la suma de las selectividades para sub-productos.

El ácido para-toluílico ha de ser separado de los restantes componentes de la mezcla de reacción por medio de un procedimiento de separación térmico o mecánico apropiado. El para-xileno

403479



que no ha reaccionado, así como los productos inter-
medios aldehído para-toluílico y alcohol para-to-
luílico, que pueden ser oxidados ulteriormente para
formar ácido para-toluílico, son empleados de nuevo
5 para la oxidación en una subsiguiente carga.

En la realización de la oxidación del és-
ter metílico de ácido para-toluílico para formar te-
reftalato monometílico se establece la misma misión
que en el caso de la oxidación del para-xileno para
10 formar ácido para-toluílico; también en este caso
se trata de realizar la reacción de oxidación de tal
modo que se obtenga tereftalato monometílico con
rendimiento constante y lo mayor que sea posible.
Especialmente, hay que procurar que se reprima lo
15 más ampliamente que sea posible la formación de sub-
productos y productos acompañantes.

Con los procedimientos conocidos del es-
tado de la técnica, según los cuales es sabido que
durante la oxidación de éster metílico de ácido pa-
20 ra-toluílico, con utilización de un metal pesado po-
livalente que actúa como catalizador, resulta te-
reftalato monometílico, no se puede resolver no obs-
tante la misión de acuerdo con el invento. En los
procesos de oxidación hasta ahora conocidos, las
25 condiciones de presión y de temperatura se encuen-

403479



tran en un margen tal que tiene lugar en grado considerable una transformación térmica del tereftalato monometílico en tereftalato dimetílico y ácido tereftálico. Asimismo, se forman en tal caso cantidades regularmente mayores de subproductos indeseables, tales como por ejemplo ácido para-toluílico, que son extraordinariamente perjudiciales para el producto final tereftalato monometílico, si éste ha de servir directamente como sustancia de partida para los monómeros del poliéster.

Además en las reacciones de oxidación conocidas resultan también compuestos tales que incluso en cantidades muy pequeñas colorean intensamente al producto de reacción y presumiblemente tienen estructura bencílica y/o fluorenónica. Las impurezas coloreadas, que son perjudiciales especialmente en la transformación ulterior del tereftalato monometílico en poliésteres, no pueden ser eliminadas en grado suficiente por los procedimientos de purificación usuales tales como separación por lavado y/o recristalización. Una purificación por sublimación o por destilación no es posible, dado que a las temperaturas necesarias para ello ya tiene lugar una considerable transformación térmica del tereftalato monometílico en tereftalato dimetílico y áci



403479

do tereftálico, tal como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1: Transformación térmica de tereftalato monometílico; sustancia de partida: tereftalato monometílico.

5

10

15

T °C	tiempo horas	TMM	TDM	ATF
		% en moles		
180	5	92,6	3,7	3,7
200	5	91,1	4,4	4,4
225	2	90,4	4,8	4,8
225	8	72,3	13,8	13,8
240	1	93,8	3,1	3,1
240	2	87,0	6,5	6,5
240	4	80,6	9,7	9,7
240	8	70,1	14,9	14,9

TMM = Tereftalato monometílico

TDM = Tereftalato dimetílico

ATF = Acido tereftálico.

20

25

A diferencia de los procedimientos de oxidación conocidos se puede obtener con elevado rendimiento tereftalato monometílico puro bajo las condiciones de reacción según el invento. La reacción se puede llevar a cabo de tal manera que del éster metílico de ácido para-toluílico transformado

403479



reaccione al menos 90% para formar tereftalato monometílico.

5 Igual que en la oxidación del para-xileno, el proceso de oxidación también debe ser interrumpido en este caso en el punto de la máxima selectividad que se pueda alcanzar, es decir del máximo número de moles formados de tereftalato monometílico por moles transformados de éster metílico de ácido para-toluílico.

10 En una forma de realización del invento, la oxidación del para-xileno se lleva a cabo a temperaturas entre 90 y 130°C, a presiones entre 3 y 15 atmósferas y con una sal de cobalto en calidad de catalizador de oxidación en una concentración
15 entre 10^{-5} y 10^{-2} átomos-gramo de cobalto/moles de para-xileno, hasta un grado de transformación de para-xileno entre 15 y 60%. La oxidación del éster metílico de ácido para-toluílico se efectúa ventajosamente a temperaturas entre 140 y 170°C, a presiones entre 1 y 3 atmósferas y con una sal de cobalto en calidad de catalizador de oxidación en una
20 concentración entre 10^{-5} y 10^{-3} átomos-gramo de cobalto/moles de éster metílico de ácido para-toluílico hasta un grado de transformación de éster metílico de ácido para-toluílico entre 20 y 45%.
25

403479

3



El rendimiento de ácido para-toluílico puede ser mejorado aún más si el margen de transformación de para-xileno es limitado a un valor entre 20 y 50%.

5 La mejora de los resultados logrados en la oxidación de para-xileno se deduce del hecho de que en los márgenes indicados de presión y de temperatura se disminuye la formación de éster para-toluílico de ácido para-toluílico por medio de una presión creciente y una temperatura decreciente, dado
10 que aumenta la solubilidad del agua de reacción resultante en la mezcla de reacción y por lo tanto la posición del equilibrio químico se desplaza en favor del ácido para-toluílico y del alcohol para-toluílico. A temperaturas más bajas se forman también
15 sólo en pequeño grado los productos acompañantes que resultan por oxidación del ácido para-toluílico tales como los compuestos ya citados aldehído-ácido tereftálico y ácido tereftálico; sin embargo, su formación aumenta al subir la presión parcial de oxígeno. Acerca de la concentración del catalizador, que
20 por ejemplo puede ser también manganeso, se ha de decir que menores concentraciones del catalizador bajo condiciones de reacción por lo demás iguales
25 conducen a una disminución de la formación de ácido

403479



tereftálico y aldehído-ácido tereftálico.

Por lo tanto, es ventajoso limitar la concentración del catalizador de oxidación en las condiciones precedentes al margen entre 10^{-5} y 5×10^{-4} átomos-gramo de cobalto/moles de para-xileno.

En otra forma de realización del invento, los procesos de oxidación se llevan a cabo en cada caso de modo continuo en un sistema de reacción de gas-líquido, preferiblemente en un reactor de columna de alambique el cual, para lograr un tiempo de permanencia uniforme de la mezcla de reacción circulante, está provisto con suplementos insertados o está dividido a modo de cascada.

En el modo de procedimiento continuo, con el fin de mantener lo más pequeña que sea posible la porción de productos intermedios y acompañantes en la mezcla de reacción que abandona el reactor, es necesario realizar en el reactor un estrecho espectro de tiempos de permanencia. Esta misión se puede resolver por medio de una disposición a modo de cascada de varios recipientes de reacción mezclados a fondo idealmente y recorridos de modo continuo. En la oxidación del para-xileno se emplean en el reactor tanto para-xileno de nueva aportación como también para-xileno separado de la mezcla de

403479

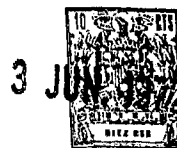
403479



reacción y devuelto así como alcohol para-toluílico
y aldehído para-toluílico. El estrecho espectro de
tiempos de permanencia se puede realizar también por
medio de un reactor de columna de alambique de va-
5 rias etapas, en el cual se reprime ampliamente el
mezclado de contenido líquido del reactor a lo lar-
go del eje del reactor, es decir en la dirección de
circulación. El mismo resultado se puede lograr co-
nectando sucesivamente a modo de cascada varios
10 reactores de columna de alambique de una única eta-
pa, los cuales son recorridos sucesivamente, sin
que se llegue a un retromezclado entre los diferen-
tes reactores. Es ventajoso conducir en contra-co-
rriente el gas y el líquido en el sistema de reac-
15 ción.

La realización de la oxidación del éster
metílico de ácido para-toluílico bajo las condicio-
nes de reacción de acuerdo con el invento tiene la
consecuencia de que el éster metílico de aldehído-
20 -ácido tereftálico que aparece como producto inter-
medio esencial es transformado casi totalmente en
tereftalato monometílico, y de que la formación de
productos acompañantes tales como tereftalato dime-
tílico y ácido tereftálico, que se forman por la
25 transformación térmica ya citada del tereftalato

403479



monometílico (véase tabla 1), y ácido para-toluílico, que resulta como producto de descomposición, así como de compuestos aromáticos polinucleares de elevado punto de ebullición, o que se subliman, es reducida a proporciones extraordinariamente pequeñas.

La esterificación del ácido para-toluílico obtenido de la oxidación del para-xileno con metanol para formar éster metílico de ácido para-toluílico, que se indica en la sucesión de acuerdo con el invento de etapas de procedimiento para la obtención de tereftalato monometílico ya es de por sí conocida considerada por sí sola.

Así, por ejemplo, es sabido llevar a cabo la esterificación en fase líquida por debajo de la temperatura crítica del metanol, que se encuentra en 240°C, en recipientes a presión. En este modo de procedimiento, no obstante, no se logra ninguna transformación completa del ácido para-toluílico, dado que el equilibrio químico, en el margen de las condiciones de reacción realizables en la práctica, no se encuentra totalmente en el lado del éster metílico de ácido para-toluílico. Otro modo de procedimiento conocido consiste en llevar a cabo la esterificación por encima de la temperatura crítica del

403479

403479



metanol, o en combinaciones de presión y temperatura tales que el metanol, en cualquier caso, se encuentre en forma de vapor. Este metanol en forma de vapor es conducido en un reactor apropiado a través del ácido para-toluílico sólido o fundido, o a través de la solución o suspensión del mismo en el éster ya formado. Este último método tiene la ventaja de que el agua de reacción formada es expulsada junto con el metanol en forma de vapor y de esta manera el equilibrio químico puede ser desplazado totalmente en favor del éster deseado.

En principio, en la preparación de acuerdo con el invento de tereftalato monometílico es posible llevar a cabo la esterificación del ácido para-toluílico para formar éster metílico de ácido para-toluílico de acuerdo con el segundo de los dos métodos conocidos que se han especificado, circulando el ácido para-toluílico fundido en una columna de presión desde arriba hacia abajo en contracorriente con metanol en forma de vapor, y siendo retirado por abajo el éster formado.

En una forma de realización del invento, especialmente ventajosa, la esterificación continua del ácido para-toluílico con metanol para formar éster metílico de ácido para-toluílico debe efectuar-

403479



se en dos etapas de procedimiento: después de diso-
lución en metanol líquido el ácido para-toluílico
es esterificado primero de modo incompleto en un
autoclave o en una cascada de autoclaves; la mez-
5 cla de reacción obtenida es transformada a continua-
ción en éster metílico de ácido para-toluílico en
un reactor de presión conectado en serie seguida-
mente o en una columna de presión conectada en se-
rie seguidamente, por conducción en contracorrien-
10 te con relación al metanol gaseoso. Las reacciones
se llevan a cabo en este caso siempre de modo con-
tinuo.

Convenientemente, antes del tratamiento
ulterior de la mezcla de reacción del ácido para-
15 toluílico incompletamente esterificado se separa
el metanol que no ha reaccionado.

En otra forma de realización del inven-
to, la esterificación incompleta del ácido para-to-
luílico para formar éster metílico de ácido para-
20 toluílico se lleva a cabo en una cascada de auto-
claves con mecanismos de agitación a temperaturas
entre 150 y 230°C - preferiblemente entre 200 y
230°C - así como a presiones entre 15 y 60 atmósfe-
ras - preferiblemente entre 40 y 60 atmósferas - y
25 la esterificación completa para formar éster metí-

249-73

403479

3 JUN



lico de ácido para-tolúílico se lleva a cabo en una columna de presión a temperaturas entre 220 y 260°C así como a presiones con las cuales el metanol - correspondientemente a la temperatura escogida - se presenta en su mayor parte en forma de vapor.

El máximo rendimiento que se puede lograr de éster metílico de ácido para-tolúílico está dado por la dependencia, determinada experimentalmente, entre la temperatura y las constantes de equilibrio químico K:

$$\log K = - \frac{1585}{T - 0K} + 3,67$$

$$K = \frac{(\text{éster metílico de ácido para-tolúílico}) \times (\text{agua})}{(\text{ácido para-tolúílico}) \times (\text{metanol})}$$

en que las expresiones entre paréntesis representan las concentraciones de los diferentes componentes por unidad de volumen.

Se han de preferir las temperaturas más elevadas, dado que debido al débil carácter endotérmico de la reacción - la entalpía de reacción es de $\pm 7,3$ kcal/mol - de acuerdo con la ecuación para las constantes de equilibrio, la posición del equilibrio químico se desplaza, al aumentar la temperatura, en favor de la formación de éster metílico de

403479



ácido para-toluílico.

En la esterificación con metanol en forma de vapor el agua de reacción resultante es expulsada y de este modo el equilibrio químico se des-
5 plaza totalmente en favor de la formación de éster metílico de ácido para-toluílico.

El procedimiento de esterificación de acuerdo con el invento ofrece, en comparación con los métodos conocidos, considerables ventajas:

10 La mayor parte de la reacción se puede llevar a cabo en el método de acuerdo con el invento en uno o varios autoclaves conectados en serie, entre sí, recorridos de modo continuo por mezcla de reacción líquida, en forma de reacción puramen-
15 te en fase líquida con mayor velocidad, es decir en un tiempo más corto, que la correspondiente reacción de vapor (metanol)-líquido (ácido para-toluílico fundido o disuelto), que se efectuaría en una columna de presión, con lo cual por unidad de tiem-
20 po y volumen de reactor pueden ser esterificadas mayores cantidades de ácido para-toluílico. Para la terminación de la esterificación hasta el grado de transformación total del ácido para-toluílico, a causa del tiempo de reacción solamente corto de
25 que se dispone para ello, para la realización posi-

20975

403479



ble de la esterificación global en la columna de presión se necesita sólo un volumen de reactor comparativamente pequeño en la columna de presión conectada en serie seguidamente. El volumen global de reactores que resulta con la combinación, de acuerdo con el invento, de autoclaves y de columna de presión es menor, a rendimiento preestablecido, que en el caso de realizarse la esterificación global en una columna de presión. En el caso de única utilización de uno o varios autoclaves dispuestos a modo de cascada no se puede lograr una total transformación del ácido para-toluílico sin eliminación técnicamente costosa del agua de reacción a causa de la posición del equilibrio químico. Esto sirve tanto para el modo de trabajo continuo como también para el modo de trabajo discontinuo. Además de ello se evita que el ácido para-toluílico sea extraído de la columna en cantidad considerable en el metanol en forma de vapor y no sea esterificado, tal como ocurriría en el caso de que se emplee una masa fundida pura del ácido para-toluílico a causa de su presión de vapor, ya relativamente elevada a las temperaturas de esterificación.

El tereftalato monometílico obtenido por

403479



oxidación a partir de éster metílico de ácido para-
toluílico debe ser sometido a continuación todavía
a una purificación. La purificación puede efectuar-
se por ejemplo de manera conocida por medio de sepa-
5 ración por lavado con un disolvente. También exis-
te la posibilidad de recristalizar varias veces y
rectificar a continuación tereftalato monometílico
así como también tereftalato dimetílico obtenido a
partir de para-xileno pasando por etapas interme-
10 dias, que debe servir como sustancia de partida pa-
ra poliésteres. No obstante, todas estas medidas
conocidas no conducen a un resultado satisfactorio
en el caso de tereftalato monometílico, especial-
mente en atención a las exigencias de pureza que
15 existen en la transformación ulterior en poliésteres.

Para la completa purificación del terefta-
lato monometílico se propone de acuerdo con el in-
vento separar la mezcla de reacción presente des-
20 pués de oxidación del éster metílico de ácido para-
toluílico, en la cual el tereftalato monometílico
se ha separado por cristalización mediante enfria-
miento, primero por lavado con un disolvente, que
sólo no disuelva al tereftalato monometílico, disol-
25 ver a continuación el tereftalato monometílico cris-

20975



403479

talino, después de separación desde la solución, a temperatura elevada en un disolvente, que tenga una fuerte dependencia con la temperatura para la solubilidad del tereftalato monometílico, después de esto conducir el tereftalato monometílico disuelto a través del absorbente sólido carbón activo con el fin de eliminar especialmente impurezas coloreadas, el cual carbón activo está dispuesto preferiblemente en forma de lecho fijo, y separar de modo mecánico el tereftalato monometílico puro - después de la separación por cristalización mediante enfriamiento a partir de la solución que procede de la adsorción -.

En calidad de disolvente con pequeña capacidad de disolución para tereftalato monometílico son apropiados para efectuar la separación por lavado, por ejemplo, metanol o cloroformo, cuya capacidad de disolución para tereftalato monometílico a bajas temperaturas hasta de 20°C, está reproducida en la siguiente Tabla 2.

T °C	Solubilidad de tereftalato monometílico (g) en	
	100 g de metanol	100 g de cloroformo
0	1,08	0,19
10	1,25	0,22
20	1,87	0,27

2.6.72

- 23 -

403479



5 La temperatura para efectuar la separación por lavado de tereftalato monometílico se encuentra, en el caso de utilización de metanol, como máximo en 30°C, pero preferiblemente en alrededor de 0°C.

Cuando se utiliza cloroformo, la temperatura de separación por lavado se encuentra como máximo en 30 a 40°C, pero preferiblemente en alrededor de 10°C.

10 La mezcla de reacción que procede del dispositivo de oxidación, que se compone en lo esencial en tereftalato monometílico, éster metílico de ácido para-toluílico y éster metílico de aldehído-ácido tereftálico, puede ser tratada de acuerdo con
15 el invento de dos modos diferentes.

Modo 1:

La mezcla de reacción, bien sea en forma separada por cristalización o preferiblemente en forma de suspensión de tereftalato monometílico ya separado
20 por cristalización en una masa fundida de éster metílico de ácido para-toluílico, que todavía contiene disueltas porciones de tereftalato monometílico así como de éster metílico de aldehído-ácido tereftálico, es mezclada con un disolvente apropiado, de
25 manera que se disuelvan todos los componentes excep-

403479

3



to el tereftalato monometílico, que permanece en suspensión.

Modo 2:

5 El tereftalato monometílico es primero concentrado, enfriando la mezcla de reacción hasta tanto que se separe por cristalización lo más ampliamente que sea posible tereftalato monometílico en una masa fundida remanente que consiste principalmente en éster metílico de ácido para-toluílico. La masa fundida y el producto cristalizado son separados entre sí por medio de un procedimiento de separación mecánico. El producto cristalizado es lavado de nuevo con un disolvente apropiado, tal como se describe en el modo 1.

15 La suspensión obtenida por los modos 1 ó 2 es descompuesta por medio de una separación mecánica de sustancia sólida/líquido, tal como por ejemplo centrifugación, en tereftalato monometílico cristalino y en líquido. En el caso de utilización de la concentración del tereftalato monometílico de acuerdo con el modo 2, la separación por lavado puede ser combinada con la separación mecánica allí realizada de producto cristalizado y masa fundida, de manera que se suprime la puesta en suspensión del producto cristalizado y la subsiguien

403479



te separación mecánica de sustancia sólida/líquido.

5 La solución obtenida al efectuar la separación por lavado es separada por destilación en disolvente por un lado así como en éster metílico de ácido para-toluílico y éster metílico de aldehído-ácido tereftálico por otro lado, que son empleados de nuevo para la oxidación; una porción
10 restante existente de subproductos indeseables debe ser en este caso extraída en forma hermética. El disolvente puede ser utilizado de nuevo para efectuar la separación por lavado.

15 El tereftalato monometílico obtenido después de la separación por lavado contiene todavía vestigios de sustancias acompañantes coloreadas. Estas son eliminadas mediante la adsorción prevista de acuerdo con el invento. El tereftalato monometílico es disuelto a temperatura elevada en un disolvente, que muestra una fuerte dependencia con
20 la temperatura de la solubilidad para tereftalato monometílico. En calidad de disolventes son apropiados por ejemplo metanol, acetona, acetato de etilo y acetoacetato de etilo, pero preferiblemente se
25 utiliza metanol, que ya ha sido empleado en otro lugar en el procedimiento. La temperatura de disolu-

403479



ción deberá encontrarse, cuando se utiliza metanol, preferiblemente entre 60 y 80°C; han de evitarse temperaturas esencialmente más elevadas, dado que en tal caso ya se inicia una apreciable esterificación del tereftalato monometílico para formar tereftalato dimetílico. La solución obtenida del tereftalato monometílico es tratada con el agente de adsorción sólido carbón activo con el fin de eliminar las impurezas coloreadas. Esto se efectúa convenientemente en una torre rellena con el adsorbente sólido, a través de la cual circula la solución con una temperatura por encima de su punto de saturación para tereftalato monometílico en buen contacto con el adsorbente. Por enfriamiento de la solución una vez terminada la adsorción, el tereftalato monometílico es depositado a continuación en forma cristalina a partir de la solución y luego es separado por vía mecánica del líquido. El tereftalato monometílico así obtenido liberado de disolvente después del secado es blanco, y tiene un índice de acidez de $311,5 \pm 1$ y un índice de esterificación de $311,5 \pm 1$; los índices teóricos son en ambos casos de 311,4. El punto de fusión se encuentra en una temperatura de 220 a 221°C.

El disolvente que resulta en la separa-

403479



ción por cristalización del tereftalato monometílico puro puede ser empleado de nuevo para la disolución de tereftalato monometílico antes de la operación de adsorción. El adsorbente, cuando se ha agotado su capacidad de admisión de las impurezas coloreadas, puede ser regenerado por expulsión de estas impurezas con vapor de agua recalentado o también con vapor de metanol.

El tereftalato monometílico obtenido de acuerdo con el invento debe ser utilizado especialmente como producto de partida para la obtención de monómeros apropiados para la formación de poliésteres.

Como producto previo para la formación de poliésteres, el tereftalato monometílico tiene por ejemplo en comparación con el ácido tereftálico, que es uno de los productos de partida hasta el momento conocidos, la gran ventaja de poder ser preparado mediante el procedimiento de acuerdo con el invento a gran escala técnica de modo rentable con buen rendimiento y con el grado de pureza necesario para la formación de poliésteres. En comparación con otro producto de partida conocido para la formación de poliésteres, tereftalato dimetílico, el tereftalato monometílico se caracteriza porque

403479



en la formación de monómeros sólo se ha de hacer reaccionar un grupo éster basado en metanol con un alcohol polivalente, con lo cual es menor que en el caso del tereftalato dimetílico, entre otras cosas, el peso de la sustancia de partida, tereftalato monometílico necesaria para la transesterificación o para la esterificación, referido a una cantidad preestablecida del monómero para poliéster que ha de ser preparado.

10 El tereftalato monometílico puro obtenido de acuerdo con el invento puede ser utilizado también como producto previo o como producto intermedio en la preparación de tereftalato dimetílico puro, esterificándolo con metanol para formar tereftalato dimetílico.

15 Además, a partir del tereftalato monometílico susceptible de ser preparado en forma pura de acuerdo con el invento se puede preparar con facilidad, mediante hidrólisis, ácido tereftálico puro.

20 El transcurso del procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de tereftalato monometílico puro a partir de para-xileno es explicado en lo que sigue con ayuda de un organograma representado en los dibujos.

25 Para-xileno (a) y aire u otro gas que

403479



contenga oxígeno (b) circulan de modo continuo en el dispositivo de oxidación (1), en donde reaccionan entre sí. La mezcla de reacción (k) allí resultante, la cual junto con ácido para-toluílico y para-xileno contiene también aldehído para-toluílico, alcohol para-toluílico y otros subproductos, penetra en el dispositivo (2), en el cual se efectúa una separación mecánica y/o térmica de (k). La corriente de sustancias (e), consistente en para-xileno, alcohol para-toluílico y aldehído para-toluílico así como ácido para-toluílico no separado, es devuelta a (1); el ácido para-toluílico (f) penetra en el dispositivo de esterificación (3). A partir del gas de escape (d) que abandona el dispositivo de oxidación (1) se separan para-xileno (a) y en caso necesario agua de reacción (c) en el dispositivo separador (16); el para-xileno (a) es devuelto a (1).

En el dispositivo de esterificación (3) se hace reaccionar el ácido para-toluílico (f) con metanol (g), que afluye de modo continuo, para formar éster metílico de ácido para-toluílico; la mezcla de reacción líquida (j) formada en este caso es conducida al dispositivo separador (4), en donde tiene lugar una separación térmica de (j) en éster

30473

403479



metílico de ácido para-toluílico (h), subproductos
(m) a extraer de forma hermética y en caso neces-
ario ácido para-toluílico (f) no reaccionado. El
ácido para-toluílico (f) no reaccionado es devuel-
to al dispositivo de esterificación (3); el éster
metílico de ácido para-toluílico (h) penetra de mo-
do continuo en el dispositivo de oxidación (5). En
el dispositivo separador (18) se separa éster metí-
lico de ácido para-toluílico (h) desde los vapores
de escape metanólicos del dispositivo de esterifi-
cación (3) y se le conduce hacia (4). En el dispo-
sitivo (19) se separan entre sí agua de reacción
(c), metanol (g) y para-xileno (a) eventualmente
presente; (a) es devuelto a (1) y (g) es devuelto
a (3); el agua de reacción (c) se evacúa juntamen-
te con gas inerte eventualmente presente.

Para la oxidación del éster metílico de
ácido para-toluílico (h) que afluye al dispositi-
vo de oxidación (5) penetra igualmente de modo con-
tinuo aire u otro gas que contenga oxígeno (d) den-
tro de (5). La mezcla de reacción (n) que sale de
(5), la cual se compone principalmente de éster
metílico de ácido para-toluílico no reaccionado,
tereftalato monometílico y éster metílico de alde-
hído-ácido tereftálico, es separada mecánicamente

403479



en el dispositivo separador (6), después de que
previamente se ha separado por cristalización la
mayor parte del tereftalato monometílico; la masa
fundida separada (0) que se compone principalmen-
5 te de éster metílico de ácido para-toluílico jun-
to con éster metílico de aldehído-ácido tereftá-
lico, es devuelta al dispositivo de oxidación
(5). El producto cristalizado, que en lo esencial
consiste en tereftalato monometílico (p), pasa al
10 dispositivo de separación por lavado (7).- No obs-
tante, orillando el dispositivo separador (6), la
mezcla de reacción (n) puede ser conducida direc-
tamente a (7).- El gas de escape (d) que abandona
el dispositivo de oxidación (5) es separado en el
15 dispositivo separador (17) de éster metílico de
ácido para-toluílico (h), que es devuelto a (5),
y eventualmente de agua de reacción (5).

La separación por lavado del producto
de reacción procedente del dispositivo de oxida-
20 ción (5) se efectúa en el dispositivo (7) con el
disolvente (q).- No obstante, el producto de reac-
ción puede ser separado por lavado en ciertos ca-
sos ya también en el dispositivo separador (6);
en este caso desaparecerían los dispositivos (7)
25 y (8). La suspensión (r) obtenida de tereftalato

403479



monometílico cristalino en la solución resultante es conducida al dispositivo separador mecánico (8), en donde se efectúa una separación en tereftalato monometílico cristalino (p) y en la solución (s), que en lo esencial contiene éster metílico de ácido para-toluílico y éster metílico de aldehído-ácido tereftálico. La solución (s) es tratada en el dispositivo separador térmico (15); el disolvente (q) recuperado de este modo es conducido de nuevo a (7), la mezcla (u) obtenida a base de éster metílico de ácido para-toluílico así como de éster metílico de aldehído-ácido tereftálico es empleada de nuevo en el dispositivo de oxidación (5), mientras que un residuo (v) eventualmente remanente es extraído de forma hermética. El tereftalato monometílico cristalino (p) de (8) es disuelto en el disolvente (t) dentro del dispositivo de disolución (9). La solución de (p) en (t) es introducida en el dispositivo de adsorción (10a) o en el dispositivo de adsorción (10b), en los cuales se separan las impurezas coloreadas. Después de que el agente de adsorción ha sido agotado por admisión de una determinada cantidad de las impurezas coloreadas, es regenerado expulsándose las sustancias adsorbidas por medio

403479

13



de vapor de agua recalentado (w). La solución que sale del dispositivo de adsorción (10a) o (10b) es enfriada en el dispositivo de enfriamiento (11) hasta la separación cristalina lo más completa que sea posible del tereftalato monometílico; el tereftalato monometílico cristalino es separado del líquido en el dispositivo separador mecánico (12) y, para la liberación del disolvente, es introducido en el dispositivo secador (13), desde el que sale el producto final tereftalato monometílico (p). Los vapores de disolvente (t) son condensados en el dispositivo (14) y, reunidos con el líquido (t) procedente del dispositivo separador mecánico (12), son devueltos al dispositivo de disolución (9).

En lo que sigue, acerca de las etapas de procedimiento individuales de acuerdo con el invento, se dan los Ejemplos de realización 1 a 5.

Ejemplo 1.

La oxidación discontinua de para-xileno para formar ácido para-toluílico se llevó a cabo en un reactor de columna de alambique colocado verticalmente, fabricado a base de acero V4A, cuyo diámetro interior era de 10 cm. En el reactor estaba incorporado un intercambiador de calor; el ca-

403479



lor pudo ser también aportado y evacuado a través de las
paredes de los tubos. El aire precalentado a la tempe -
ratura de reacción, utilizado como agente oxidante,
que atravesaba continuamente el reactor, fue disgre-
5 gado en pequeñas burbujas de gas mediante una placa
perforada. La mezcla gaseosa que abandonaba el reac-
tor fue conducida a través de un condensador antes de
su expansión a la presión normal para la separación
de para-xileno conjuntamente arrastrado y del agua de
10 reacción resultante; el para-xileno separado por con-
densación fue devuelto al reactor, mientras que el
agua separada fue eliminada desde el sistema de reac-
ción. Para la separación de cantidades residuales de pa-
ra-xileno, el gas de escape fue cargado a través
15 de dos colectores de refrigeración, cuya temperatu-
ra era en ambos casos de 0°C, y en una torre de ad-
sorción rellena con carbón activo.

En el reactor descrito se emplearon 2000
g de para-xileno, al que se habían agregado 200 mg
20 de cobalto en forma de sales de cobalto solubles
en para-xileno de ácidos grasos C₆ hasta C₁₀. El
para-xileno fue calentado primero a 120°C en co-
rriente de nitrógeno. Después de esto la corriente
de nitrógeno fue reemplazada por una corriente de

25

2.6.72

403479

13 JUN 1972



aire en un caudal de 1145 litros en condiciones normales/hora; la temperatura durante toda la oxidación era de $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$ y la presión en el reactor era de 8 atmósferas.

5 Después de que en un ensayo previo adecuado se hubo comprobado que con un grado de transformación del para-xileno mayor de aproximadamente 32%, bajo las condiciones citadas, después de un tiempo de reacción superior a 120 minutos, ya
10 se formaban grandes cantidades de los productos acompañantes indeseables aldehído-ácido tereftálico y ácido tereftálico, la oxidación fue interrumpida después de 120 minutos. La mezcla de reacción tenía la siguiente composición:

15	<u>Componente</u>	<u>Moles</u>
	Para-xileno	12,89
	Alcohol para-toluílico	0,43
	Aldehído para-toluílico	0,92
	Ácido para-toluílico	4,43
20	Éster para-toluílico de ácido para-toluílico	0,02
	Aldehído-ácido tereftálico	0,01
	Acido tereftálico	0,05
	Otros subproductos	0,12

25 De esto se deduce que un 74% del para-xi

403479



lono reaccionado se transforma en ácido para-tolú-
lico; si se tiene en cuenta que el alcohol para-
toluílico y el aldehído para-toluílico presentes
en la mezcla de reacción pueden ser empleados de
nuevo en una carga para la oxidación con formación
5 de ácido para-toluílico, entonces el rendimiento
efectivo de ácido para-toluílico aumenta hasta
96,6%; el rendimiento de los productos acompañantes
indeseables, aldehído-ácido tereftálico y ácido
10 tereftálico, asciende en total a 1%.

Ejemplo 2.

La oxidación continua de para-xileno a
ácido para-toluílico se llevó a cabo en un reactor
15 de columna de alambique de forma tubular colocado
verticalmente, fabricado a base de acero V4A, con
un diámetro interior de 10 cm. En el reactor esta-
ba incorporado un intercambiador de calor; el calor
pudo ser evacuado o aportado también a través de
20 las paredes de los tubos. El aire utilizado como
agente oxidante fue conducido dentro del reactor
del mismo modo que se describe en el Ejemplo 1;
asimismo el gas de escape que abandonaba el reactor
fue tratado de acuerdo con el método explicado en
25 el Ejemplo 1. Por medio de suplementos de inserción

403479



en forma de platos se logró que el líquido que penetraba de modo continuo por arriba en el reactor, que era retirado también de modo continuo por encima del distribuidor o repartidor de gas, sólo
5 fuese mezclado en pequeña cantidad a lo largo de la dirección de circulación y por consiguiente se realizase un estrecho espectro de tiempos de permanencia para el líquido que circulaba de modo continuo a través del reactor.

10 En el reactor descrito se emplearon en primer lugar 2000 g de para-xileno, con los que se habían mezclado 200 mg de cobalto en forma de sales de cobalto de ácidos grasos C_6 hasta C_{10} disueltas en para-xileno. El para-xileno fue calentado
15 primero a una temperatura de $140^{\circ}C$ en corriente de nitrógeno; luego se cambió a una corriente de aire en un caudal de 480 litros en condiciones normales /hora; la temperatura durante toda la subsiguiente oxidación fue de $140 \pm 2^{\circ}C$, y la presión fue de 8
20 atmósferas. La reacción se realizó primero de modo discontinuo hasta que la mezcla de reacción en el reactor, después de 60 minutos, hubo alcanzado la siguiente composición:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
25	Para-xileno	89,3

403479



	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Alcohol para-toluílico	2,6
	Aldehido para-toluílico	3,9
	Acido para-toluílico	3,5
5	Aldehido-ácido tereftálico + ácido tereftálico	0,1
	Ester para-toluílico de ácido para-toluílico	0,4
	Otros subproductos	0,2
10	Después de esto, la mezcla de reacción fue retirada de modo continuo; ésta fue enfriada a 15°C, y el ácido para-toluílico y el ácido tereftálico que se separaron de este modo en forma cristalina fueron separados del líquido remanente	
15	(filtrado I). El producto cristalizado fue lavado ulteriormente (filtrado II) con para-xileno de nueva aportación, cuya temperatura era de 15°C. Los filtrados I y II reunidos fueron devueltos al reactor juntamente con para-xileno de nueva aportación	
20	adicional con una bomba de membrana, de manera casi continua, es decir con cortas interrupciones, que eran debidas al tiempo necesario para la separación de producto cristalizado y líquido, que se realizaba de modo discontinuo. El para-xi-	
25	leno contenido en el filtrado II, juntamente con	

403479



el para-xileno agregado adicionalmente, correspon-
 dían sobre base molar a la suma del ácido para-to-
 luílico y del ácido tereftálico retirados + la hu-
 medad residual del para-xileno, que permaneció en
 5 el producto cristalizado. Después de que el reac-
 tor, tras aproximadamente 150 minutos, hubo alcan-
 zado un estado de funcionamiento estacionario, se
 encontraron para la composición de la mezcla de
 reacción retirada continuamente del reactor, en el
 10 que se encontraba un volumen de líquido de aproxi-
 madamente 2700 ml, los siguientes valores medios:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Para-xileno	78,0
	Alcohol para-toluílico	2,5
15	Aldehído para-toluílico	5,5
	Ácido para-toluílico	11,4
	Éster para-toluílico de ácido para-toluílico	1,2
	Aldehído tereftálico	0,1
20	Ácido tereftálico	0,4
	Otros subproductos	1

La cantidad retirada ascendió a aproxima-
 damente 3700 g/hora. Desde ésta se separaron 372
 g por hora de ácido para-toluílico + 15 g por ho-
 25 ra de ácido tereftálico. Al reactor se devolvieron

403479^r 3 JUN.



aproximadamente 3315 g/hora de mezcla de reacción, de la cual se había separado el ácido para-tolúí-
lico, y adicionalmente se alimentaron 300 g/hora
de para-xileno de nueva aportación juntamente con
5 pequeñas cantidades de catalizador (50 mg de cobal-
to/1000 g de para-xileno).

Durante el estado de funcionamiento esta-
cionario, que fue mantenido a lo largo de 360 mi-
nutos, reaccionaron 93% del para-xileno transforma-
10 do para formar ácido para-tolúílico y 2,3% del mis-
mo para formar ácido tereftálico; el resto se re-
partió en otros diferentes subproductos.

Ejemplo 3.

15 La oxidación discontinua de éster metíli-
co de ácido para-tolúílico en tereftalato monometí-
lico se llevó a cabo en un sistema de reacción co-
mo el descrito en el Ejemplo 1. 1500 g de éster
metílico de ácido para-tolúílico, con el que se ha-
20 bían mezclado 150 mg de cobalto en forma de sales
de cobalto de ácidos grasos C₆ hasta C₁₀ solubles
en éster metílico de ácido para-tolúílico, fueron
empleados en el reactor y fueron llevados primero
en corriente de nitrógeno a la deseada temperatura
25 de reacción de 200°C. Luego se inició la oxidación

3 JUN 1972

403479

por cambio a una corriente de aire en caudal de 420 litros en condiciones normales/hora; la presión en el reactor era de aproximadamente 1 atmósfera. En un ensayo previo adecuado se había comprobado que con un grado de transformación de éster metílico de ácido para-toluílico mayor de

5

aproximadamente 35%, que se había alcanzado después de un tiempo de reacción de alrededor de 360 minutos, se formaban grandes cantidades de sub-

10

productos indeseables de elevado punto de ebullición y la transformación térmica de tereftalato monometílico a tereftalato dimetílico y ácido tereftálico se desarrollaba ya en grado apreciable; por lo tanto, el ensayo de oxidación discontinua

15

fue interrumpido después de 350 minutos. La mezcla de reacción obtenida tenía la siguiente composición:

	<u>Componente</u>	<u>Moles</u>
	Ester metílico de ácido para-	
20	toluílico	6,44
	Ester metílico de aldehído-ácido	
	tereftálico	0,18
	Tereftalato monometílico	3,17
	Tereftalato dimetílico	0,01
25	Acido tereftálico	0,01

403479



<u>Componente</u>	<u>Moles</u>
Otros subproductos	0,14

De esto se deduce que un 89% del éster metílico de ácido para-toluílico transformado reaccionó para formar tereftalato monometílico; si se considera que el éster metílico de aldehído-ácido tereftálico puede ser empleado en una sub-
siguiente carga de oxidación, entonces el rendimiento efectivo de tereftalato monometílico es de 94%.

Ejemplo 4

De modo análogo al método descrito en el Ejemplo 3 se oxidaron, a 150°C y 4 atmósferas con aire (en un caudal de 485 litros en condiciones normales/hora), 1.950 g de éster metílico de ácido para-toluílico, al que se habían añadido 230 mg de cobalto en forma de sales de ácidos grasos C₆ hasta C₁₀ solubles en éster metílico de ácido para-toluílico. Este ensayo se interrumpió después de 240 minutos con un grado de transformación de éster metílico de ácido para-toluílico de 27%, dado que por encima de este grado de transformación, debido a la elevada presión comenzaba una formación digna de mención de los productos inde-

403479



seables (véase Ejemplo 3) a pesar de la baja temperatura.

La mezcla de reacción así obtenida tenía la siguiente composición:

5	<u>Componente</u>	<u>Moles</u>
	Ester metílico de ácido para-toluílico	9,44
	Ester metílico de aldehído-ácido tereftálico	0,25
10	Tereftalato monometílico	3,03
	Tereftalato dimetílico	0,04
	Acido tereftálico	0,04
	Otros subproductos	0,19

De esto se deduce que un 85% del éster metílico de ácido para-toluílico transformado reaccionó para formar tereftalato monometílico; si se considera que el éster metílico de aldehído-ácido tereftálico puede ser empleado de nuevo en una subsiguiente carga de oxidación, entonces el rendimiento efectivo de tereftalato monometílico es de 92,5%.

Ejemplo 5

1000 g de una mezcla de reacción obtenida mediante oxidación con aire de éster metílico

403479



de ácido para-toluílico fueron empleados para la técnica combinada de lavado y absorción; la composición de esta mezcla era la siguiente:

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
5	Ester metílico de ácido para-toluílico	60,12
	Ester metílico de aldehído-ácido tereftálico	0,94
	Tereftalato monometílico	35,36
10	Tereftalato dimetílico	0,30
	Acido tereftálico	0,30
	Acido para-toluílico	1,14
	Otros subproductos	1,93

La mezcla de reacción solidificada fue desmenuzada, y agitada intensamente a lo largo de una hora a 0°C con 800 g de metanol. Después de esto el tereftalato monometílico cristalino no disuelto fue filtrado con succión y lavado ulteriormente de modo cuidadoso con 200 g de metanol, cuya temperatura era de 0°C. El tereftalato monometílico así obtenido, cuya cantidad era de 311 g, tenía un índice de acidez de $312 \pm 1,5$; por medio de análisis por cromatografía gaseosa ya no se podía comprobar ninguna sustancia extraña; no obstante, el producto mostró una débil coloración de amari-

403479

r 3



llo. En la solución metanólica, juntamente con los
restantes productos arriba citados, quedaron 44 g
de tereftalato monometílico; (en el caso de utili-
zación de cloroformo esta proporción, con una tem-
5 peratura de separación por lavado de 0°C, puede ser
reducida a aproximadamente 3 g).

Del tereftalato monometílico obtenido
después de la separación por lavado, con el fin de
efectuar la eliminación por adsorción de las impu-
rezas coloreadas, se disolvieron 310 g a 63°C en
10 4120 g de metanol y se condujeron a esta temperatu-
ra con una velocidad de circulación de 1500 ml/ho-
ra a través de una torre de adsorción rellena con
carbón activo granulado. El tiempo de permanencia
15 de la solución en la torre de adsorción era de 20
minutos; después de la salida desde la torre la so-
lución fue enfriada a 0°C para la separación en
forma cristalina del tereftalato monometílico. El
producto cristalizado fue filtrado con succión y
20 secado. De este modo se obtuvieron 257 g de tere-
ftalato monometílico blanco, cuyo índice de acidez
era de $311,5 \pm 1,44$ g de tereftalato monometílico
permanecieron disueltos en el filtrado; 10 g de
tereftalato monometílico quedaron en la torre de
25 adsorción o se perdieron durante las operaciones

403479



de separación.

El tereftalato monometílico (I) obtenido, así como el filtrado (A), fueron investigados en cuanto a posibles contenidos de impurezas coloreadas, irradiando una solución de 0,2 g de tereftalato monometílico (I) en 20 ml de dimetilformamida, así como también el filtrado metanólico obtenido, con luz monocromática (400 nm), y midiendo la absorción de luz. El espesor de la cubeta utilizada era de 40 mm. Como sustancia comparativa para el tereftalato monometílico obtenido se utilizó un tereftalato monometílico (II) destilado varias veces después de la adsorción, que había sido separado por lavado varias veces con cloroformo para la eliminación de tereftalato dimetílico; como solución comparativa para el filtrado (A) se utilizó metanol purísimo. Las transparencias medidas de las soluciones, juntamente con los correspondientes valores para el tereftalato monometílico (III), que había sido recristalizado una vez en metanol de acuerdo con la técnica de separación por lavado descrita, pero no había sido sometido a la adsorción, y para las correspondientes aguas madres metanólicas (B), se indican seguidamente:

25

18.5.72

403479

3 JUN 1972



	<u>Muestra</u>	<u>Transparencia %</u>
	Tereftalato monometílico (I)	98 ± 1
	Tereftalato monometílico (II)	98 ± 1
	Tereftalato monometílico (III)	89 ± 1
5	Filtrado (A)	100 ± 1
	Aguas madres (B)	77 ± 1
	Metanol purísimo	100 ± 1

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, con fecha 4 de Junio de 1.971, bajo el Número P 21 27 737.2, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

25

Los puntos de invención, propia y nue-

403479

403479



va que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para la preparación
5 de tereftalato monometílico a partir de para-xileno, caracterizado porque el para-xileno es oxidado a temperaturas entre 90 y 140°C así como a presiones entre 1 y 15 atmósferas y con una presión parcial de oxígeno menor de 3 atmósferas para formar
10 ácido para-toluílico, el ácido para-toluílico es esterificado para formar éster metílico de ácido para-toluílico, el éster metílico de ácido para-toluílico es oxidado a continuación a temperaturas entre 130 y 200°C así como a presiones entre
15 1 y 6 atmósferas para formar tereftalato monometílico, y éste es sometido a una purificación, siendo interrumpidos los procesos de oxidación, que en cada caso se llevan a cabo en presencia, en calidad de catalizador de oxidación, de una sal de un
20 metal pesado polivalente soluble en la sustancia de partida que ha. de ser oxidada, en cada caso en el punto de la máxima selectividad de la reacción que se puede lograr para los productos de reacción
mE deseados.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación

403479



1, caracterizado porque la oxidación del para-xileno se lleva a cabo a temperaturas entre 90 y 130°C, a presiones entre 3 y 15 atmósferas y con cobalto en calidad de catalizador de oxidación en una concentración entre 10^{-5} y 10^{-2} átomos-gramo de cobalto/moles de para-xileno con un grado de transformación de para-xileno entre 15 y 60%, y la oxidación del éster metílico de ácido para-tolúílico se lleva a cabo a temperaturas entre 140 y 170°C, a presiones entre 1 y 3 atmósferas y con cobalto en calidad de catalizador de oxidación en una concentración entre 10^{-5} y 10^{-3} átomos-gramo de cobalto/moles de éster metílico de ácido para-tolúílico con un grado de transformación de éster metílico de ácido para-tolúílico entre 20 y 45%.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los procesos de oxidación se llevan a cabo en un sistema de reacción de gas-líquido, preferiblemente en un reactor de columna de alambique, el cual, con el fin de lograr un tiempo de permanencia uniforme de la mezcla de reacción circulante, está provisto con suplementos insertados o está dividido a modo de cascada.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones

403479



5 ciones 1 a 3, en el cual se efectúa una esterifi-
cación continua del ácido para-tolúílico con meta-
nol para formar éster metílico de ácido para-toluí-
lico en dos etapas de procedimiento, caracteriza-
do porque el ácido para-tolúílico, después de diso-
lución en metanol líquido, es primero esterificado
incompletamente en un autoclave o en una cascada
de autoclaves, y el ácido para-tolúílico no reac-
cionado en la mezcla de reacción así obtenida es
10 transformado a continuación totalmente en éster me-
tílico de ácido para-tolúílico en un reactor de
presión conectado en serie seguidamente o en una
columna de presión conectada en serie seguidamen-
te, por conducción en contracorriente con relación
15 al metanol gaseoso, llevándose a cabo la reacción
siempre de modo continuo.

5.- Procedimiento según la reivindica-
ción 4, caracterizado porque antes del tratamien-
to ulterior del ácido para-tolúílico incompleta-
20 mente esterificado con metanol, se separa metanol
no reaccionado desde la mezcla de reacción.

6.- Procedimiento según las reivindica-
ciones 4 y 5, caracterizado porque la esterifica-
ción incompleta del ácido para-tolúílico para for-
25 mar éster metílico de ácido para-tolúílico se lle-

18.5.72

403479



va a cabo en una cascada de autoclaves de agita-
ción a temperaturas entre 150 y 230°C - preferible-
mente entre 200 y 230°C, - así como a presiones
entre 15 y 60 atmósferas - preferiblemente entre
5 40 y 60 atmósferas -, y la esterificación total
para formar éster metílico de ácido para-tolúilico
se lleva a cabo en una columna de presión a tempe-
raturas entre 220 y 260°C así como a presiones con
las cuales - de modo correspondiente a la tempe-
10 ratura escogida - el metanol está presente en su
mayor parte en forma de vapor.

7.- Procedimiento según una cualquiera
de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizado por-
que la mezcla de reacción presente después de oxi-
15 dación del éster metílico de ácido para-tolúilico,
en la cual el tereftalato monometílico ha sido se-
parado por cristalización por medio de enfriamien-
to, primero es separada por lavado con un disol-
vente, que sólo no disuelve al tereftalato monome-
20 tílico, a continuación el tereftalato monometílico
cristalino, después de separación de la solución
a temperatura elevada, es disuelto en un disolven-
te que tiene una fuerte dependencia con la tempera-
tura para la solubilidad del tereftalato monometí-
25 lico, después de esto el tereftalato monometílico

18.5.72

20973

403479



5 disuelto, con el fin de eliminar especialmente impurezas coloreadas, es conducido a través del adsorbente sólido carbón activo, que preferiblemente está dispuesto en forma de lecho fijo, y el tereftalato monometílico puro - después de la separación por cristalización mediante enfriamiento desde la solución que procede de la adsorción - es separado de modo mecánico.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque para la separación por lavado del tereftalato monometílico se utiliza metanol con una temperatura de separación por lavado de como máximo 30°C, preferiblemente de alrededor de 0°C.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque para la separación por lavado del tereftalato monometílico se utiliza cloroformo con una temperatura de separación por lavado de como máximo 30 a 40°C, preferiblemente
20 de alrededor de 10°C.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado porque en calidad de disolvente con fuerte dependencia de la temperatura para la solubilidad del tereftalato monometílico, se utilizan metanol, acetona, acetato de etilo
25

18.5.72

403479

3 JUN 1972



o acetoacetato de etilo.

5 11.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por que la temperatura durante la adsorción se encuentra por encima de la temperatura de saturación de la solución.

10 12.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que a partir de la mezcla de reacción que ha resultado en la oxidación del éster metílico de ácido para-toluílico, ya antes de efectuarse la separación por lavado con un disolvente, se separan todos los componentes líquidos que no son tereftalato monometílico, de modo mecánico, del tereftalato
15 monometílico cristalino.

13.- Procedimiento para la preparación de tereftalato monometílico.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

ME

25

18.5.72

403479



403479

Esta Memoria consta de cincuenta y cinco
hojas escritas a máquina por una sola de sus ca-
ras.

Madrid,

3 JUN. 1972

P.A.

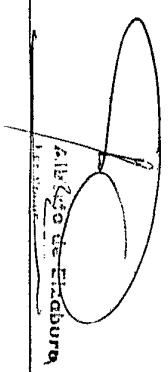
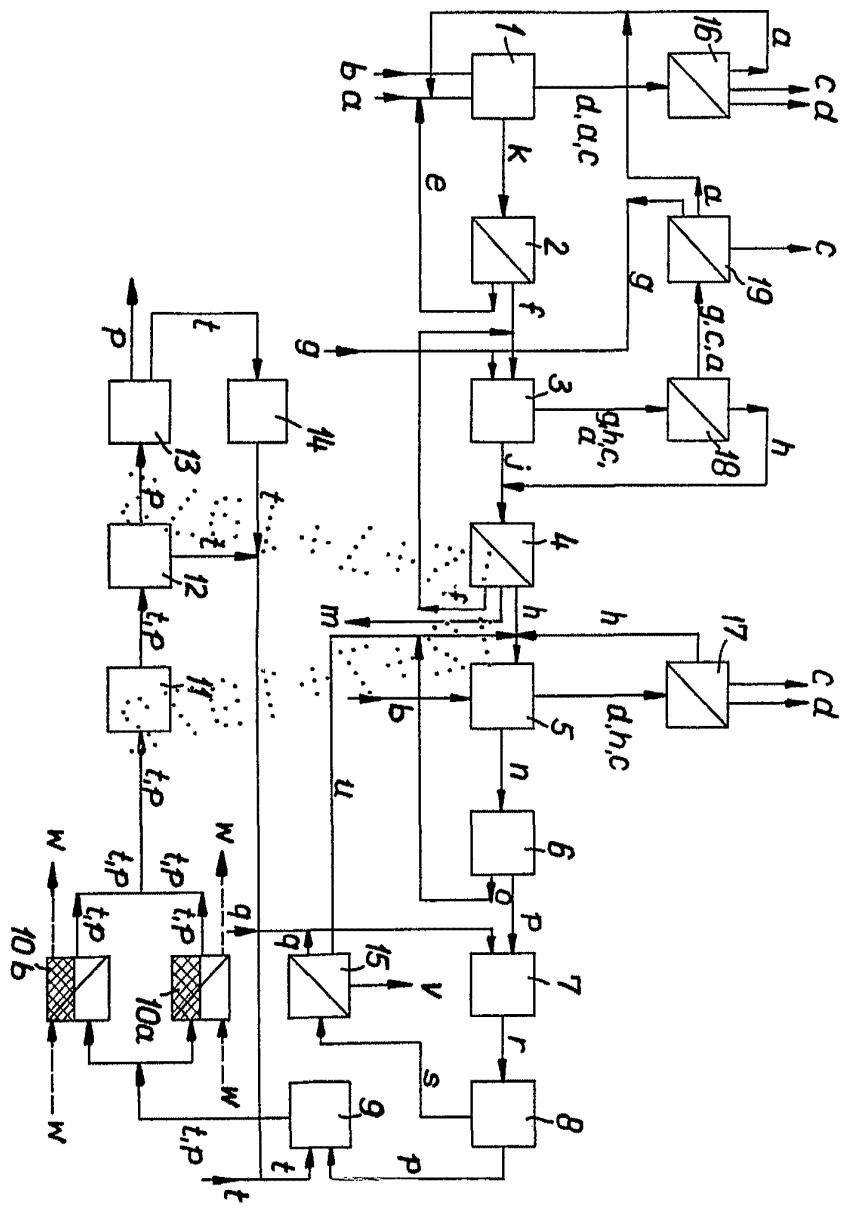
Alberto de Eizaburu
Por Poder

18.5.72/RTA.-

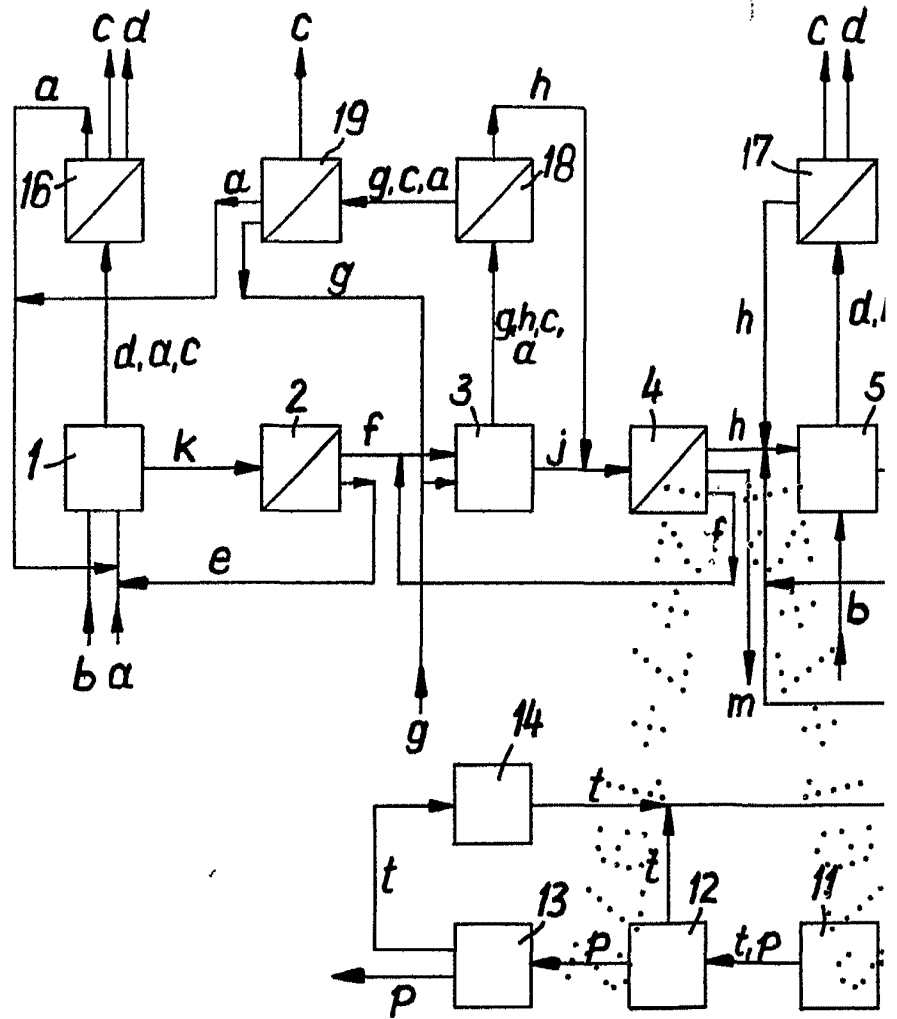
MCE

403479

403479



403479

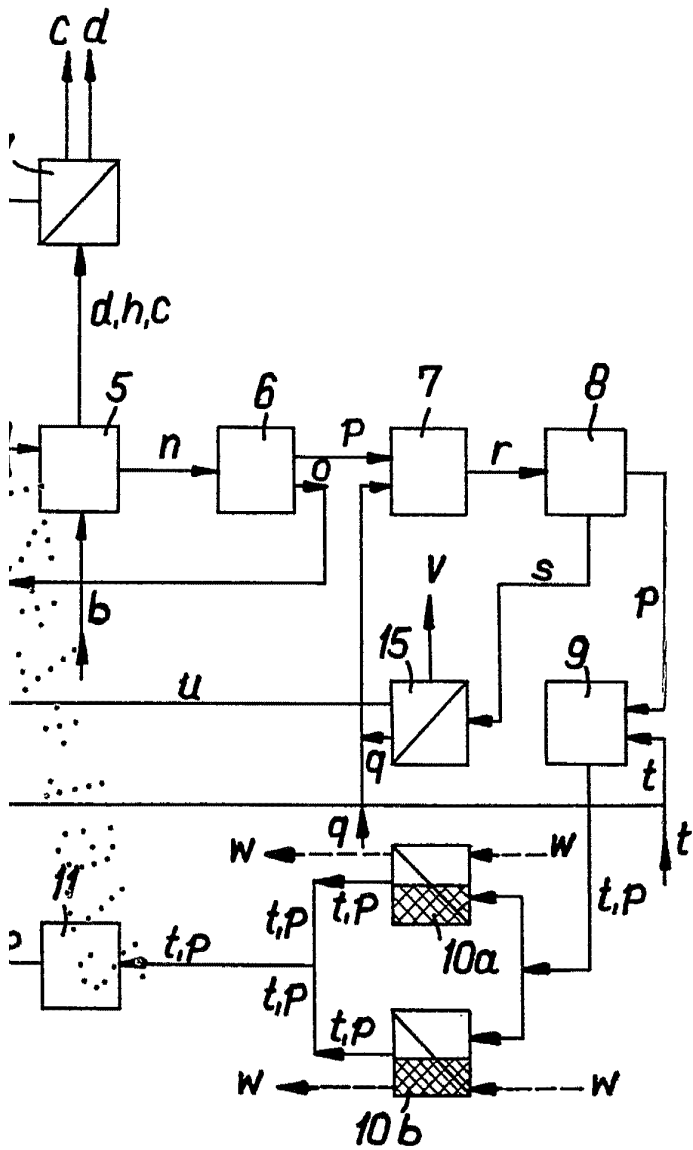


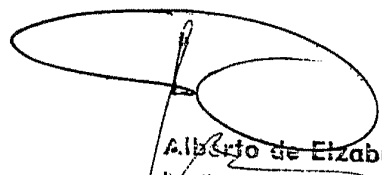
157017



12.11

403479




Alberto de Elizaburu
Per. Honor.