

409694

16 DI



P - 52.171

OZ 71 136 Span.  
Dr.Li/0s

F.c. 4-2-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

409694

para solicitar ler. CERTIFICADO DE ADICION en ESPAÑA

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

Int. Cl.: <u>CO7C</u>
-----------------------

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

por: "Mejoras introducidas en el objeto de la Patente  
Principal Nº 387.983, solicitada el 5 de Febrero  
de 1971, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION  
DE ESTER DIMETILICO DE ACIDO TEREFTALICO"

(Clase Internacional CO7c)

5.10.72

- 1 -

109694



La solicitud de patente principal número 387.983 concierne a un procedimiento mejorado para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico, especialmente con un sistema de catalizador de alta selectividad consistente en mezclas de cobalto y manganeso, para la oxidación con aire de mezclas de para-xileno y de éster metílico de ácido para-toluílico, por ejemplo según las memorias de patente alemana 949.564 y 1.041.945. Las concentraciones de  $\text{Co}^{++}$  y de  $\text{Mn}^{++}$  en el medio de reacción se encuentran entre 0,005% en peso y 1% en peso. Estos catalizadores mixtos de cobalto y manganeso proporcionan, en relación con catalizadores de cobalto puro o catalizadores de manganeso puro, una mayor selectividad de la oxidación y por consiguiente también un mayor rendimiento de éster dimetílico de ácido tereftálico.

Se ha encontrado ahora que este aumento del rendimiento se logra también con concentraciones de catalizador esencialmente menores, especialmente con concentraciones de manganeso esencialmente menores, en la oxidación. La ventaja de la menor concentración de manganeso estriba especialmente en que en comparación con mayores concentraciones de manganeso se puede lograr la misma selectividad pero también rendimientos de espacio-tiempo más elevados.

5.10.72

409694



16 DIC. 1972

Además de ello se ha encontrado que la adición de manganeso ejerce también un efecto ventajoso sobre la esterificación de la mezcla de éster metílico de ácido para-tolúílico y de éster monometílico de ácido tereftálico que ha resultado de la oxidación de la mezcla de para-xileno y éster metílico de ácido para-tolúílico, a causa de una formación reducida de residuos. De este modo se logra un aumento adicional del rendimiento. No obstante el ventajoso efecto de la adición de manganeso sobre la esterificación no se produce con las muy bajas concentraciones de manganeso que son favorables para la oxidación. Por lo tanto se propone llevar a cabo la oxidación en primer lugar con pequeñas concentraciones de manganeso y durante la subsiguiente esterificación del producto oxidado añadir más cantidad de  $Mn^{++}$ .

Si bien en la oxidación se pueden utilizar soluciones acuosas de sales de  $Co^{++}$  y  $Mn^{++}$  se aconseja utilizar para la esterificación una sal de manganeso soluble en disolventes orgánicos, por ejemplo etilhexanoato de manganeso. Por consiguiente se puede llevar a cabo la oxidación ventajosamente con concentraciones de manganeso todavía menores que en la patente principal y añadir a continuación más cantidad de  $Mn^{++}$  para la esterificación. Las cantidades de  $Co^{++}$  y de  $Mn^{++}$  que se añaden en la reacción de oxidación y en la reacción de

1400004



esterificación dependen de numerosas condiciones de la técnica de procedimiento, tales como por ejemplo:

concentraciones de los productos iniciales y finales, número de las etapas, temperatura de reacción, presión de reacción, en la oxidación y en la esterificación. Así, la concentración de manganeso en la oxidación puede ser aumentada de etapa en etapa correspondientemente a las condiciones de reacción escogidas, y después de la oxidación se puede añadir más cantidad de catalizador de Mn. La adición de manganeso después de la oxidación puede también suprimirse enteramente.

Las ventajas del procedimiento pueden observarse en los siguientes Ejemplos:

15 EJEMPLO 1

En un reactor de acero inoxidable con 1,5 m<sup>3</sup> de capacidad provisto de tubo de introducción de aire, sistema de calefacción y refrigeración, refrigerador de vapores y separador colector de agua de reacción, se alimentan de modo continuo 85 kg/hora de paraxileno y 130 kg/hora de éster metílico de ácido para-toluílico. El nivel en el reactor es mantenido en 1 m<sup>3</sup>. En calidad de catalizador se alimentan 0,72 litros/hora de una solución acuosa al 3% de acetato de Co<sup>++</sup>, de manera que en el medio de reacción se establece una concentración

409094



de 100 ppm de  $\text{Co}^{++}$ . Además se inyectan  $60 \text{ m}^3$  en condiciones normales por hora de aire. La temperatura del reactor es ajustada a  $160^\circ\text{C}$  y la presión a 6 atmósferas manométricas. Las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en el gas de escape, así como las concentraciones de ácido fórmico y ácido acético en el agua de reacción, son analizadas continuamente. La evaluación de los datos analíticos proporciona las siguientes cantidades de subproductos:

10                    2,15 kg/h de  $\text{CO}_2$   
                      0,50 kg/h de  $\text{CO}$   
                      0,14 kg/h de ácido fórmico  
                      0,18 kg/h de ácido acético

15 EJEMPLO 2

En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 se alimentan 0,65 litros/hora de una solución acuosa al 3% de acetato de  $\text{Co}^{++}$  y 0,07 litros/hora de una solución acuosa al 3% de acetato de  $\text{Mn}^{++}$ , de manera que en el medio de reacción se establece una concentración de cobalto de 900 ppm y una concentración de manganeso de 10 ppm. La evaluación de los datos analíticos proporciona en el caso presente las siguientes cantidades de subproductos:

43300

- 1,35 kg/h de CO<sub>2</sub>
- 0,35 kg/h de CO
- 0,11 kg/h de ácido fórmico
- 0,16 kg/h de ácido acético

5)

EJEMPLO 3

Para la esterificación de la mezcla de ácidos obtenida de acuerdo con el Ejemplo 2 se introducen 800 kg de este producto oxidado en un reactor de acero inoxidable de 1,5 m<sup>3</sup> de capacidad provisto de tubo de introducción de gases, sistema de calefacción y refrigeración, refrigerador de vapores y recipiente de reserva, y se introducen 100 kg/hora de vapor de metanol a una temperatura de 200°C y una presión de 25 atmósferas manométricas. Con un índice de acidez de la mezcla de reacción de alrededor de 5 se termina la esterificación. La destilación del producto de reacción proporciona una cantidad resultante de residuo de 6,0%.

20

EJEMPLO 4

Una mezcla de ácidos obtenida del Ejemplo 2 es agregada en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3, pero con adición de 100 ppm. de Mn<sup>++</sup> en forma de etilhexanoato de manganeso al 3%, a éster metílico de

25

409894



ácido para-tolúílico. La destilación del producto de reducción proporciona una cantidad resultante de residuo de 4,8%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 18 de Diciembre de 1971 bajo el N° P 21 63 031.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de ler. Certificado de Adición en España, son los siguientes:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal n° 387.983 solicitada el 5 de Febrero de 1971 por "Procedimiento para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico" por oxidación con aire de mezclas de para-xileno y éster metílico de ácido para-tolúílico, esterificación de los ácidos resultantes y devolución del éster metílico de

5.10.72

- 7 -



430532

ácido para-toluílico a la oxidación, por ejemplo de acuerdo con las patentes alemanas 949.564 y 1.041.945 con utilización de un catalizador de oxidación que consiste en una combinación de compuestos de cobalto y manganeso de acuerdo con la patente principal nº 387.983, caracterizadas porque la concentración de manganeso se encuentra entre 0,0001 y 0,005 % en peso.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque en el caso de la realización discontinua de la oxidación primero se añade el catalizador de cobalto y luego el catalizador de manganeso.

3.- Mejoras, especialmente según la reivindicación 1, caracterizadas porque en una realización continua en varias etapas de la oxidación y esterificación, el catalizador de cobalto y/o el catalizador de manganeso son añadidos en parte en la primera etapa y en parte en una o varias de las siguientes etapas de la oxidación y esterificación.

4.- Mejoras, especialmente según las reivindicaciones 1-2, caracterizadas porque adicionalmente, en la subsiguiente etapa de esterificación de la mezcla de ácidos, se añade 0,001 - 1% en peso, especialmente 0,001 - 0,1 % en peso de manganeso.

5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 387.983, solicitada el 5 de fe-

5.10.72

- 8 -



16 Dic 1972

409694

brero de 1971, por: "Procedimiento para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico".

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

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

Madrid, 10 DIC, 1972

P. A.

Alberto de Lizaso  
Por Power *[Signature]*

5.10.72

BPD/.