



417790

P.- 54.787

OZ 72093

Int. Cl.<sup>2</sup>: C07C

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA Por VEINTE años

A nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez. Köln, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ESTER DIME  
TILICO DE ACIDO TEREFTALICO"

(Clase Internacional C07c)



417790

5 El invento concierne a un procedimiento para la recuperación de éster dimetílico de ácido tereftálico, mediante aprovechamiento de residuos alquitranosos de alto punto de ebullición, que resultan en los procedimientos conocidos para la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico por oxidación en común de para-xileno y éster de ácido para-toluílico, subsiguiente esterificación de los ácidos resultantes y separación de éster dimetílico de ácido tereftálico.

10 En la preparación a gran escala técnica de éster dimetílico de ácido tereftálico de acuerdo con los citados procedimientos se obtienen cantidades considerables de dichos subproductos de alto punto de ebullición, que se concentran como residuos. Un procedimiento mediante el cual también estos subproductos puedan ser transformados con poco gasto y rendimiento satisfactorio en el éster dimetílico de ácido tereftálico que se necesita como materia prima para fibras y láminas sintéticas, posee por lo tanto una gran importancia técnica. Estos subproductos de alto punto de ebullición constan de una mezcla de constitución complicada de ácidos, ésteres, alcoholes y aldehidos.

15 A partir de la memoria de patente alemana - 1.142.858 es sabido que mediante esterificación ulterior de dicha mezcla de alto punto de ebullición con metanol

4.7.1973

417790



con el fin de aislar ésteres metílicos de ácido difenil  
carboxílico a 150°C en autoclave y subsiguiente desti-  
lación en vacío pueden obtenerse "cantidades variables"  
de éster dimetílico de ácido tereftálico y éster dime-  
5      tílico de ácido isoftálico. Este modo de trabajo, caso  
de que se haga uso de él para la recuperación de éster  
dimetílico de ácido tereftálico posee, no obstante, al-  
gunas desventajas. Por un lado, los rendimientos de és-  
ter dimetílico de ácido tereftálico dependen grandemen-  
10     te de las condiciones de destilación a las que son some-  
tidos los subproductos alquitranosos de alto punto de  
ebullición antes y después del tratamiento con metanol.  
Si, por ejemplo, dichos subproductos difícilmente vola-  
tilizables son tratados a 250°C con metanol y a conti-  
15     nuación destilados en vacío, durante la destilación -  
tienen lugar reacciones mediante las cuales el éter di-  
metílico de ácido tereftálico es transformado parcial-  
mente de nuevo en indeseables sustancias difícilmente  
volatilizables. Otra desventaja más consiste en que en  
20     este caso resultan subproductos que, cuando son devuel-  
tos a la oxidación, inhiben fuertemente la oxidación -  
de para-xileno y/o de éster metílico de ácido para-to-  
luílico. Este efecto, no obstante, no es el conocido -  
efecto inhibitor del alcohol toluílico, ya que el al-  
25     cohol toluílico no puede ser detectado por cromatogra-



417790

fía gaseosa. Las impurezas inhibidoras desconocidas ci  
tadas se forman también cuando la mezcla de alto punto  
de ebullición sometida al tratamiento con metanol no con  
tiene nada de para-toluoato de para-toluílo. Estas impu-  
5 rezas se concentran en las aguas madres de la recrista-  
lización de éster dimetílico de ácido tereftálico. La -  
devolución del residuo de concentración por evaporación  
de estas aguas madres a una etapa de oxidación de la pre  
paración de éster dimetílico de ácido tereftálico da lu  
10 gar por lo tanto a una velocidad reducida de oxidación.  
Por lo tanto, el residuo de concentración por evapora-  
ción debe ser desechado, a pesar de que todavía contiene  
cantidades de éster dimetílico de ácido tereftálico y -  
de éster metílico de ácido para-toluílico que son esen-  
15 ciales para la rentabilidad del procedimiento, o debe -  
ser purificado de modo costoso antes de la devolución,  
o deberían aceptarse como hasta ahora velocidades redu-  
cidas de oxidación.

El modo de trabajo de acuerdo con la reivindi-  
20 cación 1ª del invento elimina estas desventajas. El tra-  
tamiento ulterior con metanol efectuado de acuerdo con  
el invento puede llevarse a cabo con dichos subproduc-  
tos difícilmente volatilizables de la preparación de -  
tereftalato de dimetilo, que ya habían sido sometidos -  
25 a una evaporación ulterior especial, que no contienen -

4.7.1973

417790



ninguna cantidad detectable por cromatografía gaseosa de para-toluoato de para-toluilo, y cuyo índice de acidez se encuentra por debajo de 30mg de KOH/g, pero ventajosamente también puede llevarse a cabo con los sub-  
5 productos difícilmente volatilizables que se habían obtenido sin utilización de evaporadores especiales en una destilación en vacío usual de éster dimetílico de ácido tereftálico bruto en una columna.

El tratamiento ulterior con metanol efectua-  
do de acuerdo con el invento no necesita de ningún ca-  
10 talizador, pero puede llevarse a cabo también en presen-  
cia de los catalizadores de esterificación y de tran-  
sesterificación conocidos. Con ventaja se lleva a cabo a presión elevada de modo continuo en columnas o en -  
15 reactores o recipientes a presión. El tiempo de permanencia en el reactor de los subproductos difícilmente volatilizables que han de ser hechos reaccionar debe -  
ser acomodado a las presiones utilizadas, con el fin -  
de obtener un grado de transformación suficiente. A -  
20 presiones entre 10 y 50 atmósferas manométricas éste es convenientemente de algunas horas, especialmente de 0,3 a 6 horas. La cantidad empleada de metanol puede variar, referido a la cantidad de los subproductos alquitranosos difícilmente volatilizables, en una gran extensión.

25 La separación subsiguiente al tratamiento con

417790



5 metanol efectuado de acuerdo con el invento se realiza  
convenientemente mediante descomposición por destila-  
ción, bajo presión reducida, en una fracción que predo-  
minantemente contiene éster dimetílico de ácido tereftá-  
lico y en una fracción de residuo. A partir de la fra-  
cción que predominantemente contiene éster dimetílico -  
de ácido tereftálico se separa su cantidad principal -  
convenientemente, de modo conocido, por cristalización  
en metanol; las porciones solubles en metanol son recu-  
peradas ventajosamente de modo conocido mediante concen-  
10 tración por evaporación de las aguas madres y son devuel-  
tas a una etapa de oxidación del procedimiento.

15 Las ventajas que pueden lograrse con el in-  
vento consisten especialmente en que los rendimientos de  
los procedimientos hasta ahora conocidos para la prepara-  
ción de éster dimetílico de ácido tereftálico son mejora-  
dos apreciablemente y en que al mismo tiempo se disminu-  
yen las cantidades de subproductos alquitranosos inutili-  
zables, que de modo usual son quemadas, hasta cantidades  
20 de 60 a 75% de los valores anteriormente obtenidos.

Ejemplo 1.

25 Subproductos alquitranosos difícilmente vo-  
latilizables procedentes de la preparación de éster di-  
metílico de ácido tereftálico por oxidación en común -  
de para-xileno y éster metílico de ácido para-toluíli-  
co, que habían sido separados ampliamente por des-

417790



tilación en vacío en evaporadores dispuestos seguidamen  
te, contenían según el análisis por cromatografía gaseo  
sa 5,0 % de éster dimetílico de ácido tereftálico, menos  
de 0,5 % de éster metílico de ácido para-toluílico y me  
5 nos de 0,5 % de para-toluoato de para-toluido. El índice  
de acidez era de 16,0 mg de KOH/g.

Mediante 100 g de estos subproductos alquitra  
nos difícilmente volatilizables se bombearon 465 g -  
de metanol de modo continuo, a 290°C y 28 atmósferas ma  
10 nométricas en el espacio de 4 horas, en un autoclave -  
que tenía una válvula de regulación montada encima de -  
él. A través de la válvula de regulación que se abría -  
al llegar a 28 atmósferas manométricas se retiró de mo  
do continuo metanol en forma de vapor, y después de ha  
15 ber expandido a la presión atmosférica se condensó en -  
un refrigerante. Al término del ensayo realizado duran  
te 4 horas, el autoclave fue expandido a la presión at  
mosférica a 290°C con ayuda de la válvula de regulación;  
el metanol que en tal caso se evaporó fue también conden  
20 sado. Se obtuvieron en total 580 ml de producto conden  
sado. El contenido del autoclave, tras efectuar la ex  
pansión, fue enfriado y destilado de modo discontinuo -  
en un matraz de vidrio sin columna. A 50 Torr y a una -  
temperatura aumentada lentamente desde 170°C hasta 280°C  
25 se obtuvieron 40,8 g de producto destilado y 62,2 g de

4.7.1973

417790



residuo de destilación. El índice de acidez del residuo fue de 4,0 mg de KOH/g, y su contenido de éster dimetílico de ácido tereftálico, detectado por cromatografía gaseosa, fue de 4,6 % en peso.

5 Los 40,8 g de producto destilado contenían, de acuerdo con el análisis por cromatografía gaseosa, - 25,0 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, 3,5 g de éster metílico de ácido para-toluílico y 0,9 g de - éster metílico de aldehído-ácido tereftálico.

10 Por cristalización en metanol se separaron desde este producto destilado 20,0 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, las aguas madres de la cristalización fueron concentradas por evaporación, y finalmente - se obtuvieron a 100°C y 200 Torr 23 g de residuo de con- 15 centración por evaporación que tenía un índice de acidez menor de 1 mg de KOH/g.

8,0 g de este residuo de concentración - por evaporación fueron empleados en un ensayo de oxidación junto con 106 g de para-xileno, 300 g de éster metílico de ácido para-toluílico y 70 mg de cobalto (en - 20 forma de etilhexanoato de cobalto divalente). Para ello se hicieron pasar 0,8 litros por minuto de aire a lo - largo de seis horas a través de esta mezcla a 140°C y - 760 Torr. El período de inducción hasta la absorción de 25 oxígeno por parte de la mezcla y el índice de acidez de

417790



la mezcla tras haber transcurrido 6 horas sirvieron como medida de la oxidabilidad. En el presente Ejemplo los períodos de inducción fueron menores de 5 minutos y los índices de acidez tras haber transcurrido 6 horas fueron de 43,4 mg de KOH/g.

Ejemplo 2.

Un ensayo de oxidación se llevó a cabo de igual modo que en el Ejemplo 1, pero con la diferencia de que a la mezcla de 106 g de para-xileno, 300 g de éster metílico de ácido para-toluílico y 70 mg de cobalto no se añadió nada de residuo de concentración por evaporación. El período de inducción fue nuevamente menor de 5 minutos, pero el índice de acidez tras haber transcurrido 6 horas era de 37,0 mg de KOH/g.

Ejemplo 3.

El modo de trabajo del Ejemplo 1 fue repetido con 100 g de los mismos subproductos alquitranosos difícilmente volatilizables que fueron caracterizados en el Ejemplo 1, con la sola diferencia de que el tratamiento con metanol no se llevó a cabo a 290°C sino a 250°C. En el presente caso se obtuvieron solamente 28,1 g de producto destilado, en los cuales, según los resultados del análisis por cromatografía gaseosa, se encontraban 14,8 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, 2,5 g de éster metílico de ácido para-toluílico y 0,5 g de éster -



417790

metílico de aldehído-ácido tereftálico. En los 73,0 g -  
obtenidos de residuo de destilación se encontró por cro-  
matografía gaseosa 4,2 % en peso de éster dimetílico de  
ácido tereftálico.

5                   Un ensayo de oxidación con adición de 8 g de  
residuo de concentración por evaporación análogamente -  
al Ejemplo 1, proporcionó en el presente caso un perío-  
do de inducción mayor de 6 horas. El índice de acidez -  
del producto, después de haber hecho pasar aire durante  
10               6 horas a su través, se encontraba por debajo de 2,0 mg  
de KOH/g. El análisis por cromatografía gaseosa del re-  
siduo de concentración por evaporación manifestó, ade-  
más de éster dimetílico de ácido tereftálico, éster me-  
tílico de ácido toluílico y éster metílico de aldehído-  
15               ácido tereftálico, algunos compuestos no identificados,  
pero nada de alcohol toluílico.

Ejemplo 4.

El modo de trabajo del Ejemplo 3 fue repeti-  
do, con la única diferencia de que la destilación, una  
vez terminado el tratamiento con metanol, no se llevó a  
20               cabo de modo discontinuo en un matraz sino a 50 Torr y  
205°C de modo continuo en un aparato de evaporación en  
capa delgada. En el presente caso se obtuvieron 38,4 g  
de producto destilado, en los cuales se comprobaron por  
cromatografía gaseosa 19,8 g de éster dimetílico de áci-  
25               do tereftálico, 2,9 g de éster metílico de ácido para-

417790



toluílico y 0,3 g de éster metílico de aldehído-ácido -  
tereftálico. 63,8 g de residuo de destilación contenían  
3,6 % en peso de éster dimetílico de ácido tereftálico.

5 Un ensayo de oxidación con adición de 8 g de  
residuo de concentración por evaporación análogamente -  
al Ejemplo 1 dió un período de inducción mayor de 6 ho-  
ras. Se midió un índice de acidez de 2,0 mg de KOH/g.

Ejemplo 5.

10 A partir de los subproductos alquitranosos di-  
fícilmente volatilizables que se han caracterizado en -  
el Ejemplo 1 se eliminó el cobalto hasta una cantidad -  
menor de 10 ppm. por medio de extracción con agua a -  
90°C, antes de efectuar el tratamiento con metanol. Des-  
pués de haber secado en vacío a 90°C 100 g de estos sub-  
15 productos pobres en cobalto fueron tratados con metanol  
igual que en el Ejemplo 1 y después fueron tratados tal  
como allí se indica. Se obtuvieron 39,8 g de producto -  
destilado, que contenían 24,3 g de éster dimetílico de  
ácido tereftálico, 3,7 g de éster metílico de ácido -  
20 para-toluílico y 1,1 g de éster de aldehído-ácido tere-  
ftálico. 61,7 g de residuo de destilación con un índice  
de acidez de 4,5 mg de KOH/g contenían 4,9 % en peso de  
éster dimetílico de ácido tereftálico.

25 La recristalización en metanol del producto -  
destilado proporcionó 18,8 g de éster dimetílico de áci



417790

do tereftálico y 22,2 g de residuo de concentración por evaporación. Un ensayo de oxidación efectuado de modo - análogo al Ejemplo 1 con adición de 8,0 g de residuo de concentración por evaporación dió un período de inducción menor de 5 minutos y tras haber transcurrido 6 -  
5 horas un índice de acidez de 42,0 mg de KOH/g.

Ejemplo 6.

100 g de subproductos alquitranosos difícilmente volatilizables, procedentes de la preparación de éster dimetílico de ácido tereftálico con utilización - de cobalto y compuestos de manganeso en calidad de cata- lizador de oxidación, contenían 5,4 % en peso de éster dimetílico de ácido tereftálico con menos de 0,5 % en - peso de éster metílico de ácido para-toluílico y 0,5 %  
15 en peso de para-toluoato de para-toluilo, y tenían un ín dice de acidez de 19,4 mg de KOH/g.

Al emplearse las mismas cantidades y realizar se el tratamiento de modo análogo a como en el Ejemplo 1 se obtuvieron 42,3 g de producto destilado que conte-  
20 nían 23,6 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, - 3,8 g de éster metílico de ácido para-toluílico y 1,2 g de éster metílico de aldehído-ácido tereftálico. Después de la recristalización en metanol y de la concentración por evaporación de las aguas madres se obtuvieron 24,1  
25 g de residuo de concentración por evaporación. Un ensayo



**417790**

de oxidación realizado de modo análogo al Ejemplo 1 indicó un período de inducción menor de 5 minutos y, tras haber transcurrido 6 horas, un índice de acidez de 44,4 mg de KOH/g.

5 La presente solicitud, que corresponde a la -  
presentada en la República Federal Alemana, el 12 de -  
Septiembre de 1972 bajo el N<sup>o</sup> P 22 44 662.4, se acoge a  
los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-  
bre Propiedad Industrial.

10

15

REIVINDICACIONES.

20

Los puntos de invención propia y nueva, que -  
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de  
Patente de Invención en España, por VEINTE años, son -  
25 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

4.7.1973

417790



5 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la recuperación de és  
ter dimetílico de ácido tereftálico a partir de los re-  
siduos alquitranosos difícilmente volatilizables que re-  
sultan de la oxidación con aire en común de para-xileno  
y éster metílico de ácido para-toluílico en fase líquida,  
de la esterificación de los ácidos resultantes con  
metanol y del tratamiento para formar éster dimetílico  
de ácido tereftálico, caracterizado porque estos resi-  
duos son sometidos a un tratamiento con metanol a tempe-  
10 raturas por encima de 250°C y se separa desde ellos és-  
ter dimetílico de ácido tereftálico siguiendo métodos -  
de por sí conocidos.

15 2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>,  
caracterizado porque los subproductos de alto punto de  
ebullición son tratados con metanol a temperaturas entre  
270 y 350°C.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup>, caracterizado porque el tratamiento con meta-  
nol se lleva a cabo bajo presión elevada.

20 4<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque el tratamiento con me-  
tanol se lleva a cabo a presiones entre 5 y 80 atmósferas  
manométricas.

25 5<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ES  
TER DIMETILICO DE ACIDO TEREFTALICO"

4.7.1973

- 14 -

*mge*



417790

Tal y como se ha descrito en la Memoria que -  
antecede, y para los fines que se han especificado.  
Esta Memoria consta de quince hojas escritas  
a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

P.A.

*Arce*

4.7.1973

VMJ/-

- 15 -

*ME*