

436738

P.- 59.833

HA Patente

OZ 74 055



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.:	C07C
-----------	------

a nombre de DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en 521 Troisdorf, Bez. Köln, República

Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE TEREFTALATO DE  
DIMETILO Y DE PRODUCTOS INTERMEDIOS DE LA PREPARA  
CION DE TEREFTALATO DE DIMETILO"

(Clase Internacional C07C)

14.7.75

- 1 -

28



La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de tereftalato de dimetilo (en el texto que sigue abreviado como DMT) y de productos intermedios de la preparación de DMT, por ejemplo de éster metílico del ácido p-toluilico (PTE) o de éster metílico del ácido tereftalaldehídico (TAE), por aprovechamiento mejorado de los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición, que se producen en cantidades considerables en los procedimientos conocidos para la preparación de DMT por oxidación conjunta de p-xileno y de éster metílico del ácido p-toluilico con aire, esterificación subsiguiente con metanol de los ácidos formados y posterior separación de los productos de esterificación. Hasta ahora, estos residuos pueden ser aprovechados industrialmente sólo de modo insatisfactorio; con frecuencia son quemados.

Su utilidad técnica resulta disminuida, entre otras causas, por su consistencia, puesto que se trata de productos que a la temperatura normal son pegajosos, pastosos y muy viscosos, que sólo son bombeables a temperaturas elevadas y que por consiguiente tienen que ser transportados por costosas conducciones tubulares calentadas o en caros recipientes de transporte calentables, y tienen que ser almacenados en caros depositos calentables.

El DMT es necesitado como materia prima para fibras y láminas sintéticas a gran escala técnica. Los pro-

14.7.75



ductos intermedios de la preparación de DMT, por ejemplo PTE y TAE, son transformados, en la técnica, en DMT por oxidación y esterificación subsiguiente con metanol. Por consiguiente la obtención de DMT y de productos intermedios de la preparación de DMT a partir de los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición mencionados, de escaso valor, es de un alto interés técnico.

Por la memoria de patente alemana 1.142.858 es conocido un modo de trabajo para la obtención de ésteres metílicos de ácidos difenilpolicarboxílicos a partir de tales residuos alquitranosos de alto punto de ebullición, en la que es necesario para los fines de la invención reducir los índices de acidez, más o menos elevados, eventualmente existentes, de estos residuos alquitranosos difícilmente volátiles, por post-esterificación, antes del aislamiento de los ésteres de ácidos difenilpolicarboxílicos a obtener de ellos. Para esta post-esterificación, según la doctrina de la memoria de la patente, se utiliza de preferencia metanol; en esta forma de realización se forma como subproducto DMT que, según la doctrina de la memoria de la patente, es separado del residuo que contiene ácidos difenilpolicarboxílicos por destilación bajo presión reducida.

Para la obtención de DMT a partir de los residuos alquitranosos difícilmente volátiles, la doctrina de la memoria de patente alemana 1.142.858 no es especialmen-

28 JUL 1975

te ventajosa. Según ésta se esterifica con metanol en un autoclave a 250°C; en tal caso es necesario un tiempo de reacción de varias horas; por ello los reactores necesarios resultan muy grandes; pero por razones económicas es de desear un volumen de reactor pequeño, en especial en el caso de reactores a presión. Además, según esta doctrina, el rendimiento de DMT es escaso; la memoria de patente alemana 1.142.858 indica para este modo de trabajo un rendimiento de 19,5% de DMT + éster dimetilico de ácido isoftálico, en el caso de emplearse una partida de residuos con un índice de acidez de 80 mg de KOH/g. La DOS 2.244.662 indica para el mismo modo de trabajo un rendimiento de 14,8% de DMT en el caso de emplearse una partida de residuos con un índice de acidez de 16 mg de KOH/g. El índice de acidez es evidentemente una medida del contenido de tereftalato de monometilo (MMT) y de ácido tereftálico en el residuo alquitranoso de alto punto de ebullición.

Según la DOS 2.244.662 se logra un rendimiento más elevado de DMT si el tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición se lleva a cabo no a 250°C, sino por encima de 250°C, de preferencia a 270-350°C. También este modo de trabajo tiene inconvenientes; ciertamente se logran rendimientos más elevados de DMT (21%) y de productos intermedios de la preparación de DMT (5%), pero se está aún muy lejos de un aprovechamien-

14.7.75

28 J



to completo del residuo alquitranoso difícilmente volátil. También el modo de trabajo de la DOS 2.244.662 tiene igualmente el inconveniente de que son necesarias algunas horas de permanencia y se necesitan reactores correspondientemente grandes. Especialmente desventajosa es la necesidad de trabajar a temperaturas de reacción por encima de 250°C, puesto que las temperaturas de reacción de más de 250°C no pueden ser ajustadas con los líquidos de transmisión de calor, baratos usuales, sin deterioro de dichos líquidos de transmisión de calor; por consiguiente, para temperaturas de reacción por encima de 250°C son necesarios dispositivos de calefacción especiales y costosos.

Según la memoria de patente alemana 1.192.638, productos intermedios de la preparación de DMT pueden ser obtenidos por hidrólisis alcalina de los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición, seguido por filtración, oxidación del tal producto filtrado con permanganato, hipoclorito o aire, acidificación con ácidos minerales y filtración. Es desventajoso en este modo de trabajo el hecho de que no se obtiene DMT, sino exclusivamente productos intermedios de la preparación de DMT, que tienen que ser transformados en DMT por etapas de procedimiento adicionales.

Los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición, que resultan como residuos de destilación en la preparación de DMT por oxidación conjunta de p-xileno y de

14.7.75

28 JUL 1975



éster metílico de ácido p-tolúilico con aire en presencia  
de catalizadores de metales pesados, esterificación de los  
ácidos formados y destilación de los ésteres formados, no  
han podido ser utilizados hasta ahora de modo técnicamente  
5 satisfactorio, y en su mayor parte son quemados. Su utili-  
dad técnica es perjudicada, entre otros factores, por su  
consistencia, puesto que se trata de productos pastosos,  
muy viscosos, pegajosos, a temperatura normal, que sólo son  
bombeables a temperaturas elevadas y que por ello tienen  
10 que ser transportados por conducciones tubulares calentadas  
caras o en recipientes de transporte calentables caros, así  
como tienen que ser conservados en depósitos calentables  
caros.

Por consiguiente una misión de la invención con-  
15 siste en desarrollar un procedimiento para la obtención de  
DMT y de productos intermedios de la preparación de DMT a  
partir de los residuos alquitranosos de alto punto de ebu-  
llición mencionados, con elevada velocidad de reacción y  
elevado rendimiento de DMT y un rendimiento lo más elevado  
20 que sea posible de productos intermedios de la preparación  
de DMT.

Otra misión de la invención es, por consiguien-  
te, junto a la obtención de DMT y de productos intermedios  
de la preparación de DMT a partir de los residuos descritos,  
25 la transformación de los residuos de destilación pastosos  
14.7.75

y altamente viscosos en unos que fluyan a temperaturas elevadas, pero que a temperatura normal pueden ser convertidos en escamas o gránulos, y que seguidamente puedan ser conservados y transportados en sacos, y que por consiguiente, a temperatura normal, sean sólidos, quebradizos, frágiles y no pegajosos.

5

Otra misión de la invención consiste en desarrollar un procedimiento para la obtención de DMT y de productos intermedios de la preparación de DMT a partir de los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición mencionados, con elevada velocidad de reacción y con elevado rendimiento de DMT y un rendimiento lo más elevado que sea posible de productos intermedios de la preparación de DMT, a temperaturas de reacción que no sobrepasen de 250°C.

10

Una misión adicional del invento es por lo tanto la transformación de los subproductos pastosos y muy viscosos en productos que fluyen a altas temperaturas, pero que a la temperatura normal pueden ser transformados en escamas o gránulos y seguidamente pueden ser conservados y transportados en sacos, que por lo tanto a la temperatura normal son sólidos, frágiles y quebradizos.

15

20

Otras misiones y ventajas de la invención se deducen de la siguiente descripción.

Las misiones anteriores son resueltas sorprendentemente según la invención combinando un tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición,

25

14.7.75



con una destilación subsiguiente con adición de un vehículo.

5 Por lo que se sabe, no existe ninguna bibliografía que describa la ventajosa utilización de una destilación con adición de un vehículo a continuación de un tratamiento con metanol de los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición mencionados. Ciertamente la purificación elevada de DMT bruto por una destilación con vapor como vehículo fue descrita ocasionalmente, pero en este caso la sustancia  
10 de partida y la misión son completamente distintas que en el caso del procedimiento de la presente invención.

En el caso de la purificación elevada de DMT bruto, una sustancia de partida, que consiste predominantemente en DMT, se somete a una destilación con vapor como  
15 vehículo, para elevar su grado de pureza; hasta ahora no es conocido un aumento del rendimiento por este modo de trabajo.

Por el contrario, en el caso del procedimiento de la presente invención, un residuo alquitranoso de composición complicada, que sólo contiene poco DMT, es tratado  
20 con metanol y a continuación es sometido a una destilación con adición de un vehículo.

De modo completamente sorprendente se logra con  
25 ello una elevación del rendimiento de DMT y de productos intermedios de la preparación de DMT, frente a los modos

28 JUL 1975

de trabajo conocidos hasta ahora, que comprenden una destilación en vacío sin adición de un vehículo, y que están descritos en la memoria de patente alemana 1.142.858 y en la DOS 2.244.662. Especialmente sorprendente resulta que esta elevación del rendimiento no es lograda por un mayor grado de actividad física de la destilación con adición de vehículos, puesto que también en el caso de una destilación sin adición de vehículo, por ejemplo en vacío, puede ser conducida la destilación sin dificultad, de modo que el contenido de DMT del residuo de destilación sea menor de 1 por ciento en peso, lo mismo que en el caso de una destilación a fondo con vehículo; sin embargo, la fracción de destilado de la destilación con adición de vehículo contiene más DMT y más productos intermedios de la preparación de DMT que la fracción de destilado de la destilación llevada a cabo sin vehículo; parece como si por la destilación con adición de vehículo fueran reprimidas reacciones secundarias no conocidas con detalle.

Las temperaturas bajas influyen positivamente en el rendimiento, pero con temperaturas decrecientes es necesario un consumo creciente de gas vehículo o de vapor vehículo. Por consiguiente, durante la destilación con adición de vehículo no se pasará por lo general por debajo de una temperatura de 150°C, aunque ha de preferirse una temperatura mínima de 170°C. Especialmente adecuada es una

14.7.75



temperatura de como mínimo 190°C.

5 Durante la destilación con adición de un vehículo la presión es de importancia toda vez que a presión baja se necesita menos cantidad de vehículo, mientras que una presión más elevada es más favorable para la condensación del destilado. Por consiguiente, la destilación con adición de vehículo se llevará a cabo por lo general a como máximo 10 atmósferas manométricas, aunque ha de preferirse una presión de como máximo 5 atmósferas manométricas; en general se trabajará por encima de 1 torr, pero ha de preferirse una presión superior a 45 torr; especialmente adecuada es una presión de 1-2 atmósferas absolutas, ya que en este caso no se necesita ningún costoso aparato de presión o de vacío.

15 La destilación con adición de vehículo puede ser llevada a cabo tanto de modo discontinuo como también de modo continuo; ha de preferirse un modo de trabajo continuo, siendo conveniente un aparato en el que la transferencia del vapor de DMT al vehículo es acelerada por platos u otros dispositivos adecuados.

20 Es conveniente liberar al vehículo que contiene DMT y productos precursores de DMT en una columna, sobre la que vierte algo de reflujo, de las nieblas de residuo conjuntamente arrastradas.

25 La cantidad de vehículo necesaria depende de

14.7.75

28-10-75  
SECRET

la temperatura de cada caso, de la presión de cada caso y del aparato utilizado. Tiene que ser elegida de forma que no pase por debajo de la cantidad necesaria para la separación del DMT por destilación. Para ello, convenientemente, durante la destilación se tomarán de la fracción de colas de destilación muestras, se determinará analíticamente el contenido de DMT de éstas y según el mismo se ajustarán la cantidad de vehículo así como la duración de la destilación.

A partir del producto destilado de la destilación con arrastre con vehículo, es conveniente condensar una parte del DMT en una primera etapa de condensación a una temperatura de alrededor de 140°C, para evitar de este modo una solidificación del condensado sobre las paredes del refrigerante. Después, el DMT restante puede ser condensado en una segunda etapa de condensación, conjuntamente con los productos precursores de DMT más fácilmente volátiles, siendo reducido suficientemente el punto de fusión del segundo condensado por los productos precursores de DMT obtenidos según la invención, para evitar una solidificación sobre las superficies del refrigerante.

A partir del producto destilado condensado de la destilación con adición de vehículo puede ser separado el DMT por métodos conocidos. En tal caso es conveniente una cristalización en frío a partir de un disolvente adecuado, con una filtración subsiguiente. En el caso de que se

14.7.75



utilice vapor de metanol para la destilación con vehículo puede ser evitada la adición de un disolvente adicional, porque el metanol es un disolvente excelente para cristalizar el DMT desde una solución. Por consiguiente el vapor de metanol es especialmente adecuado como vehículo, pero pueden ser utilizados como vehículos también otros vapores o gases, por ejemplo, vapor de agua o el aire de salida, rico en nitrógeno, procedente de la oxidación conjunta con aire de p-xileno y de éster metílico de ácido p-tolúilico.

El producto filtrado que resulta de una cristalización y filtración, contiene aún una pequeña cantidad de DMT que corresponde a su solubilidad a la temperatura utilizada para la cristalización. Asimismo, contiene productos intermedios de la preparación de DMT, por ejemplo PTE y TAB, que pueden ser transformados asimismo en DMT por oxidación y subsiguiente esterificación con metanol. Por consiguiente, para la utilización industrial es conveniente que la parte del producto destilado procedente de la destilación con adición de vehículo, que queda después de separación del DMT cristalizado y del disolvente, sea devuelta a un procedimiento para la preparación de DMT por oxidación conjunta con aire de p-xileno y de PTE y esterificación subsiguiente con metanol de los ácidos formados. La separación del disolvente, después de la separación por filtración del DMT cristalizado, se realiza convenientemen-

14.7.75



te por destilación.

Al contrario que en la doctrina de la DOS 2.244.662, en el caso del procedimiento según la invención no es necesario, para alcanzar un elevado rendimiento de DMT, llevar a cabo el tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición a temperaturas superiores a 250°C. Ciertamente, según el procedimiento de la invención se obtienen también rendimientos de DMT y de productos intermedios de la preparación de DMT superiores a los de los procedimientos conocidos hasta ahora, incluso si el tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición se realiza a temperaturas de reacción de hasta 350°C. Sin embargo, a temperaturas de reacción hasta como máximo de 265°C se pueden utilizar líquidos de transmisión de calor habituales, económicos, por ejemplo Marlotherm, de modo limitado por lo que ha de preferirse una temperatura máxima de reacción de 265°C. Especialmente ventajosa es una temperatura máxima de reacción de 250°C, porque entonces los líquidos de transmisión de calor mencionados pueden ser utilizados sin ninguna limitación.

La temperatura mínima para el tratamiento con metanol no deberá ser inferior a 180°C, porque en caso contrario los tiempos de reacción necesarios se hacen demasiado largos. Ha de preferirse una temperatura de reacción

14.7.75

28 000 1975  
BIBLIOTECA

de como mínimo 200°C, y es especialmente ventajosa una temperatura de reacción superior a 220°C.

5 Por razones de costos, la presión durante el tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición no debe ser demasiado alta, aunque a una presión inferior los tiempos de reacción necesarios se hacen más largos. En general se trabajará entre 0 y 60 atmósferas manométricas,

10 La duración conveniente del tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición depende de la temperatura de reacción elegida para ello y de la presión elegida para ello. Es determinada convenientemente tomando muestras del reactor durante el tratamiento con metanol y vigilando la elevación de la concentración de DMT. En general, se utilizan tiempos de reacción entre 5 minutos y 5 horas; de modo aún más ventajoso, el tiempo de reacciones inferior a 3 horas; . Después de una eliminación previa eventual del catalizador de oxidación de metal pesado, que habitualmente está contenido en subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición, pueden ser convenientes tiempos de permanencia más largos, en especial con presiones de reacción inferiores a 5 atmósferas manométricas.

25 La cantidad de metanol a emplear en el procedimiento según la invención para el tratamiento con metanol

14.7.75

28 JUL 1975



5 del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición puede ser variada en un amplio intervalo, pero debe ser suficiente para establecer la presión de reacción necesaria a la temperatura de reacción elegida. También es conveniente retirar del reactor durante este tratamiento con metanol una débil corriente de vapor de metanol y sustituirla continuamente por metanol de nueva aportación, para eliminar del reactor de este modo el agua de reacción eventualmente formada.

10 El tratamiento con metanol del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición puede ser llevado a cabo tanto de modo discontinuo como también de modo continuo. En el caso de producciones más grandes es especialmente ventajoso el modo de trabajo continuo.

15 Por una estructuración continua del procedimiento, en especial de la etapa parcial de la destilación con vehículo, se pueden obtener tiempos de permanencia más cortos, que son de ventaja especial para la consecución de rendimientos elevados.

20 Según lo dicho anteriormente, temperaturas de 180-300°C y presiones de 0-10 atmósferas manométricas son adecuadas tanto para el tratamiento con metanol de los subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición, como también para la siguiente destilación por arrastre con vehículo. En este intervalo de temperaturas y de presiones

25 14.7.75



5 se pueden llevar a cabo con ventaja en la misma columna el  
tratamiento con metanol de los subproductos alquitranosos  
de alto punto de ebullición y la siguiente destilación por  
arrastre con vehículo, siendo conducidos los subproductos  
alquitranosos de alto punto de ebullición y el vapor de me-  
tanol en contracorriente por la columna, y circulando los  
subproductos por la columna desde arriba hacia abajo. En  
este modo combinado de trabajo en la misma columna han de  
preferirse presiones entre 0 y 1 atmosferas manométricas  
10 y temperaturas entre 200 y 300°C, siendo ventajosas tempe-  
raturas entre 220°C y 265°C y especialmente ventajosas las  
temperaturas entre 220°C y 250°C.

15 El tratamiento con metanol del residuo alqui-  
tramoso de alto punto de ebullición no necesita ningún ca-  
talizador, pero puede llevarse a cabo también en presencia  
de los catalizadores de esterificación y de transesterifi-  
cación conocidos; en este caso puede ser conveniente elimi-  
nar estos catalizadores antes de la subsiguiente destila-  
ción con vehículo.

20 Los residuos alquitranosos de alto punto de  
ebullición aprovechados según la invención contienen nor-  
malmente todos los metales pesados que fueron añadidos co-  
mo catalizador a la oxidación conjunta con aire de p-xileno  
y de PTE. El procedimiento según la invención puede ser  
25 utilizado con ventaja cuando estos metales pesados se en-

28 JUN



5                   cuentran aún en los residuos aprovechados según la invención,  
pero puede ser también utilizado de modo especialmente ven-  
tajoso después de que estos metales pesados hubieron sido  
eliminados de estos residuos, por ejemplo por un método de  
extracción adecuado.

10                   En el caso de presencia de los metales pesados,  
son menores los tiempos de permanencia a utilizar; sin em-  
bargo, por eliminación previa de los metales pesados a par-  
tir de los subproductos se recuperan los valiosos metales  
pesados.

15                   El procedimiento según la invención puede ser  
llevado a cabo con los residuos alquitranosos de alto pun-  
to de ebullición que proceden de un procedimiento para la  
preparación de DMT por oxidación conjunta con aire de p-xile  
no y de PTE en presencia de un catalizador homogéneo, por  
ejemplo de un compuesto de cobalto. Sin embargo, el proce-  
dimiento según la invención puede ser también llevado a ca-  
bo de modo especialmente ventajoso con los residuos alqui-  
tranosos de alto punto de ebullición que proceden de un pro-  
20                   cedimiento de oxidación con aire que trabaja con un catali-  
zador de oxidación combinado, por ejemplo con una mezcla de  
compuestos de cobalto y de manganeso, por ejemplo, con una  
mezcla de compuestos de cobalto y de manganeso, o de compues-  
tos de níquel y manganeso, o de compuestos de cobalto, ní-  
25                   quel y manganeso, no estando sin embargo limitada de ningún

14.7.75



modo la ventajosa utilizabilidad del procedimiento según la invención subproductos de alto punto de ebullición, que proceden de oxidaciones por aire, que trabajan con estos componentes de catalizador especialmente mencionados.

5                    Para el procedimiento según la invención es indiferente que los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición, a aprovechar según la invención, tengan como consecuencia de la preparación un contenido considerable de éster monometílico de ácido tereftálico y de ácido tereftálico libre, y por consiguiente un elevado índice de acidez, o que éste no sea el caso. Asimismo es indiferente que los residuos a aprovechar según la invención tengan o no un contenido considerable de DMT como consecuencia de la preparación. Las ventajas alcanzables con el procedimiento según la invención se ponen de manifiesto cuando estos compuestos mencionados no están contenidos en cantidades considerables, pero las ventajas se ponen de manifiesto también cuando estos compuestos mencionados están presentes, puesto que entonces son obtenidas adicionalmente las cantidades de DMT equivalentes a ellos.

10

15

20

Incluso a partir de corrientes de producto en las que el contenido de DMT es mayor que el contenido de subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición, pueden ser recuperados ventajosamente por el procedimiento según la invención el DMT y los productos precursores de DMT,

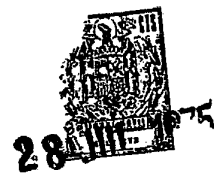
25



ya que la cantidad de DMT ya existente en la corriente de producto y la cantidad de DMT y de productos precursores de DMT que se pueden recuperar a partir del contenido en subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición, son recuperadas simultáneamente. No obstante, la cantidad del vehículo tiene que estar ajustada a la cantidad de DMT a separar por arrastre.

Las ventajas alcanzables con la invención consisten en especial en que el rendimiento de DMT es superior al de los procedimientos conocidos hasta ahora para la obtención de DMT a partir de los residuos alquitranosos de alto punto de ebullición de la preparación de DMT por oxidación conjunta con aire de p-xileno y de PTE, esterificación de los ácidos formados y tratamiento de los ésteres formados. Además, por el procedimiento según la invención se obtienen productos intermedios de la preparación de DMT. Además, el procedimiento permite trabajar con tiempos de reacción más cortos y a temperaturas de reacción más bajas que en el caso de los procedimientos conocidos hasta ahora, y por consiguiente permite evitar grandes volúmenes del reactor y dispositivos de calefacción especiales.

Además de ello, es posible según la invención transformar los residuos pegajosos y pastosos en residuos vítreos y quebradizos, con buena dureza de rotura. Una forma especial de realización del procedimiento según la inven-



ción permite lograr las ventajas mencionadas sin utilización de costosos aparatos de presión y de vacío.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

5 Ejemplo 1

p-xileno y éster metílico de ácido p-tolúilico, en la proporción en peso 1 : 2, fueron oxidados conjuntamente por aire a 130-165°C, a una presión de 6 atmósferas manométricas y en presencia de 10 ppm de manganeso y 100 ppm de cobalto. Ambos metales pesados se utilizaron en la oxidación en forma de 2-etilhexanoatos. El producto de oxidación consistía predominantemente en ácido p-tolúilico y en éster monometílico de ácido tereftálico; se esterificó a temperatura elevada con metanol y consistía entonces predominantemente en éster metílico de ácido p-tolúilico y en éster dimetílico de ácido tereftálico. Después se separaron por destilación en vacío el éster dimetílico de ácido tereftálico y todas las sustancias más volátiles que el éster dimetílico de ácido tereftálico, y el residuo de la destilación, de alto punto de ebullición se separó a continuación por destilación durante 8 horas a 240°C bajo vacío. Después de esto, 500 g del residuo alquitranoso de alto punto de ebullición así obtenido contenían 0,3 por ciento en peso de cobalto y 0,03 por ciento en peso de manganeso, así como, según el análisis por cromatografía de gases, 20 g

14.7.75

28 

de éster dimetílico de ácido tereftálico, menos de 2,5 g  
de éster monometílico de ácido tereftálico, menos de 2,5 g  
de éster metílico de ácido p-tolúilico, menos de 2,5 g de  
éster metílico de ácido tereftalaldehídico y menos de 2,5  
5 g de p-tolúato de p-tolúilo. El índice de acidez fue de  
13,8 mg de KOH/g.

A través de 500 g de estos subproductos alqui-  
tranosos de alto punto de ebullición, se bombearon continua-  
mente 400 g de metanol, en un autoclave dotado de una vál-  
10 vula de regulación colocada encima, en un tiempo de 60 mi-  
nutos, a 250°C y una presión de 24 atmósferas manométricas.  
Por la válvula, que se abría a 24 atmósferas manométricas,  
se retiró continuamente metanol en forma de vapor y, des-  
pués de la descompresión hasta la presión atmosférica, se  
15 condensó en un refrigerante.

Al término del tratamiento con metanol durante  
1 hora, se enfrió el autoclave a una temperatura interna  
de 210°C, y se redujo la presión hasta la presión atmosfé-  
rica con ayuda de la válvula de regulación, a 210°C; el me-  
20 tanol evaporado con ello se condensó igualmente. A través  
del contenido del autoclave se hicieron pasar, después de  
la descompresión y en un intervalo de 4 horas a 210°C y 1  
atmósfera absoluta, 2000 g de vapor de metanol a una tem-  
peratura de 210°C, y los vapores que salían del autoclave  
25 se condensaron. El producto condensado se liberó de meta-

14.7.75

28 JUL 1975



5            nol en un evaporador rotatorio a 140°C y con el vacío de una trompa de agua, y a continuación fue analizado por cromatografía de gases. Contenia 142 g de DMT, 15 g de éster metílico de ácido p-tolúflico y 5 g de éster metílico de ácido tereftalaldehídico. El residuo de la destilación con vapor del vehículo contenía, según el análisis por cromatografía de gases, 3,0 g de DMT.

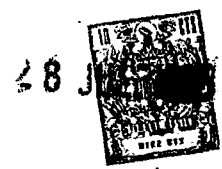
Ejemplo 2

10            Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 1 con 500 g del mismo residuo de alto punto de ebullición caracterizado en el ejemplo 1, con la única diferencia de que la destilación con vapor como vehículo se llevó a cabo a 250°C. El producto destilado contenía entonces 125 g de DMT, 12 g de éster metílico de ácido p-tolúflico y 4 g de éster metílico de ácido tereftalaldehídico.

Ejemplo 3 (ejemplo de comparación)

15            Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 1 con 500 g de los mismos subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición, caracterizados en el ejemplo 1, con la única diferencia de que en lugar de una destilación con vapor como vehículo se llevó a cabo una destilación en vacío sin la adición de vapor como vehículo. La destilación en vacío se llevó a cabo a 50 torr y a temperatura lentamente aumentada desde 170°C hasta 280°C en el espacio de 4 horas. El producto destilado se condensó y se analizó por cromatografía.

25  
14.7.75



5 fía de gases. Contenía 70 g de éster dimetilico de ácido tereftálico, 10 g de éster metilico de ácido p-tolulico y 7 g de éster metilico de ácido tereftalaldehidico. El residuo de la destilación contenía, según el análisis por cromatografía de gases, 3,5 g de éster dimetilico de ácido tereftálico.

Ejemplo 4 (ejemplo de comparación)

10 Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 3 con la única diferencia de que la destilación en vacio fue llevada a cabo a una temperatura constante de 210°C. En este caso se obtuvieron únicamente 45 g de DMT en el producto destilado.

Ejemplo 5

15 Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 1 con la única diferencia de que el residuo alquitranoso de alto punto de ebullición fue agitado, antes del tratamiento con metanol, durante 25 minutos a 95°C con una cantidad igual en peso de una solución acuosa de ácido acético al cinco por ciento; a continuación se dejó decantar durante 20 25 minutos, se separó la fase acuosa y la fase orgánica se secó a 80°C y 100 torr. 500 g de la fase orgánica contenían después de ello 23 g de éster dimetilico de ácido tereftálico, menos de 2,5 g de éster monometilico de ácido tereftálico, 0,01 por ciento en peso de cobalto y menos 25 de 0,01 por ciento en peso de manganeso.

14.7.75



500 g de este residuo, ampliamente exento de cobalto y de manganeso, fueron tratados con metanol en caliente, y tratados por destilación con vapor de metanol exactamente como se ha descrito en el ejemplo 1. En el producto destilado de la destilación con vapor como vehículo se encontraron 145 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, 17 g de éster metílico de ácido p-tolúilico y 7 g de éster metílico de ácido tereftalaldehídico.

#### Ejemplo 6

Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 1 con la diferencia de que el producto de oxidación fue esterificado con metanol sólo de modo incompleto. Después de la esterificación y la subsiguiente separación por destilación en vacío del éster dimetílico de ácido tereftálico y de las sustancias fácilmente volátiles se obtuvo un residuo que tenía un índice de acidez de 70 mg de KOH/g. 500 g de este residuo contenían 30 g de éster dimetílico de ácido tereftálico y 95 g de éster monometílico de ácido tereftálico. Este residuo fue tratado con metanol en caliente y tratado por destilación con vapor de metanol exactamente como se ha descrito en el ejemplo 1. En el producto destilado de la destilación con vapor como vehículo se obtuvieron 238 g de éster dimetílico de ácido tereftálico, 23 g de éster metílico de ácido p-tolúilico y 7 g de éster metílico de ácido tereftalaldehídico.

28 JUL 1975

Ejemplo 7

Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 1, pero en lugar de vapor de metanol, después de haber disminuido la presión en el autoclave, se hicieron pasar a través del producto 1500 g de vapor de agua a 210°C y 1 atmósfera absoluta en un intervalo de 4 horas. Los vapores que salían del reactor fueron condensados en un colector enfriado, con un refrigerante de reflujo acoplado encima; el condensado se secó en vacío a 50°C, se pesó y se analizó. A partir de 500 g de subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición se obtuvieron 125 g de DMT, 11 g de PTE y 4 g de TAE.

Ejemplo 8

Subproductos alquitranosos difícilmente volátiles fueron obtenidos como en el ejemplo 1, por oxidación conjunta de p-xileno y PTE con aire, en presencia de un catalizador de cobalto y de manganeso, esterificación con metanol de los ácidos formados, y separación por destilación de los ésteres formados. Los subproductos alquitranosos difícilmente volátiles contenían 4,0 por ciento en peso de DMT, menos de 0,5 por ciento en peso de PTE, menos de 0,5 por ciento en peso de TAE, y menos de 0,5 por ciento en peso de tereftalato mono-metilico. Eran tenaces y no quebradizos a 20°C.

25  
14.7.75

Los subproductos fueron calentados a 250°C y



bombeados a presión normal al plato número 4, contado desde arriba, de una columna de platos con campanas. Esta columna de platos con campanas tenía en total 12 platos; estaba aislada contra pérdidas de calor.

5                    Los subproductos circulaban en la columna hacia abajo y eran recogidos en un colector de residuos que se encontraba bajo la columna. La velocidad con que eran añadidos los subproductos fue establecida de forma que el tiempo de permanencia de los subproductos alquitranosos en la

10                    columna fuese de 3 horas. En contracorriente con los subproductos alquitranosos difícilmente volátiles se hicieron circular a través de la columna, por cada parte en peso de subproductos, 4 partes en peso de vapor de metanol a la temperatura de 250°C. El vapor de metanol cargado con DMT y

15                    productos precursores de DMT salió a continuación de la columna por la parte superior con una temperatura de 220°C. El vapor de metanol fue conducido después a través de un primer condensador mantenido a 140°C, después a través de un segundo condensador mantenido a 15°C. En el primer condensador se separó un condensado que consistía en 60 por

20                    ciento en peso de DMT. Una quinta parte de este condensado fue devuelto como reflujo a la columna. El resto fue reunido con el condensado que se produjo en el segundo condensador. Los condensados reunidos fueron liberados de

25                    metanol en un evaporador rotatorio, pesados y analizados



5 por cromatografía de gases. En diez horas de trabajo se utilizaron en esta columna 10 kg de residuo, a partir de los que se obtuvieron 29,7 kg de DMT, 4,7 kg de PTE, 2,0 kg de TAE y 2,0 kg de éster metílico de ácido p-metoxim~~e~~ til-benzoico. Simultáneamente se produjeron 61 kg de un residuo, que a 20°C era vítreo y quebradizo y que pudo ser triturado fácilmente con un martillo en trozos, que se pudieron transportar en sacos.

10 Ejemplo 9 (Ejemplo de comparación)

15 Se repitió el modo de trabajo del ejemplo 8, con la diferencia de que los subproductos alquitranosos de alto punto de ebullición y el vapor de metanol fueron conducidos a través de la columna en contracorriente, a una presión de 24 atmósferas manométricas. El vapor de metanol salió de la columna por la parte superior a través de una válvula de regulación que se abría a 24 atmósferas manométricas y fue hecho circular después por los mismos condensadores que en el ejemplo 7. En estas condiciones no se  
20 realizó ninguna separación de los productos de condensación, puesto que el DMT no destiló en cantidad suficiente a través de la parte superior. Por consiguiente no se produjo nada de productos en el primer condensador mantenido a 140°C, y no se pudo bombear ningún reflujo a la columna. En el  
25 segundo condensador se produjeron principalmente metanol

14.7.75



y algo de agua, junto con pequeñas cantidades de DMT y PTE.

El residuo se recogió, después de haber circulado a través de la columna, en el colector de residuos y fue evacuado a través de una válvula. Era pegajoso; 100 kg contenían únicamente 24,8 kg de DMT, 3,0 kg de PTE, 1,8 kg de TAE y 2,0 kg de éster metílico de ácido p-metoximetil-benzoico. El residuo fue separado por evaporación del metanol disuelto en él y por subsiguiente destilación a 50 torr y temperatura lentamente elevada desde 170°C hasta 280°C. Aunque con ello el contenido de DMT de los productos de colas se había reducido a 0,6 por ciento en peso, en el producto destilado se obtuvieron únicamente 18,5 kg de DMT por 100 kg de residuo.

#### Ejemplo 10

p-xileno y PTE fueron oxidados conjuntamente con aire en presencia de un catalizador de cobalto y manganeso. Los ácidos formados fueron esterificados con metanol, y los ésteres formados fueron separados por destilación en vacío en una fracción de destilado que contenía predominantemente DMT, PTE, AE y benzoato de metilo, y en una fracción de colas que contenía predominantemente subproductos poco volátiles y no más de 4,5 por ciento en peso de DMT. La fracción de destilado fue destilada de nuevo en vacío, y en este caso se separaron por destilación los componentes de pun-



to de ebullición más bajo que el DMT, y se obtuvieron el DMT con todos los componentes de punto de ebullición más alto que el DMT como productos de colas. Este producto de colas fue recristalizado en metanol, y se separó por centrifugación en un producto cristalizado que consistía predominantemente en DMT y en las aguas madres. De las aguas madres se separó el metanol por destilación a presión normal y se obtuvo un "residuo de filtrado" de alto punto de ebullición. Este contenía 19,0 por ciento en peso de DMT, 22,0 por ciento en peso de PTE, 0,8 por ciento en peso de AE y 12,0 por ciento en peso de subproductos de alto punto de ebullición. El "residuo de filtrado" fue calentado a 250°C, análogamente al modo de trabajo del ejemplo 8, y fue bombeado al plato nº 4, contado desde arriba, de la columna de platos con campanas descrita en el ejemplo 8. A través de la columna y en contracorriente, fueron conducidas por cada parte en peso de residuo de filtrado, 4 partes en peso de vapor de metanol a una temperatura de 250°C. El vapor de metanol cargado con DMT y con productos precursores de DMT fue condensado en 2 condensadores, como se ha descrito en el ejemplo 7, siendo devuelta una corriente parcial como reflujo a la columna, mientras que el resto del condensado fue reunido, liberado de metanol, pesado y analizado. A partir de 100 kg de residuo de filtrado se obtuvieron 21,0 kg de DMT, 23,0 kg de PTE y 0,8 kg de AE.

14.7.75



Ejemplo 11

p-xileno y PTE fueron oxidados conjuntamente con aire en presencia de un catalizador de cobalto y manganeso, los ácidos formados fueron esterificados con metanol, y los  
5 ésteres formados fueron separados, por destilación en vacío, en un producto de cabezas, que consistía fundamentalmente en benzoato de metilo, PTE y AE y en un residuo de destilación que, según el análisis por cromatografía de gases, consistía en 85,0 por ciento en peso de DMT y 6,0 por ciento  
10 en peso de subproductos de alto punto de ebullición. Este residuo de destilación fue bombeado continuamente, a una temperatura de 250°C y presión normal, al plato número 4, contado desde arriba, de la columna de platos con campanas descrita en el ejemplo 8. Por cada parte en peso de este residuo de destilación se hicieron circular a través de la  
15 columna y en contracorriente, 16 partes en peso de vapor de metanol a una temperatura de 250°C. El vapor de metanol cargado con DMT fue retirado a continuación, como en el ejemplo 8, a través de la parte superior, y fue condensado. Una quinta parte del condensado fue devuelto desde el primer condensador a la columna, como reflujo. El resto fue  
20 reunido con el condensado que se produjo en el segundo condensador. Los condensados reunidos fueron liberados de metanol en un evaporador rotatorio, pesados y analizados. A partir de 100 kg de producto empleado se obtuvieron 87,6 kg

14.7.75



de DMT, aunque el producto empleado tenia únicamente 85,0 por ciento en peso de DMT.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 10 de Junio de 1974, bajo el número P 24 27 875.9, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

#### REIVINDICACIONES

15 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 los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Procedimiento para la obtención de tereftalato de dimetilo y de productos intermedios de la preparación de tereftalato de dimetilo a partir de los subproductos de alto punto de ebullición, que son obtenidos en la oxidación conjunta con aire de p-xileno y éster metílico de ácido p-tolúílico en fase líquida, subsiguiente esterificación de los ácidos formados y separación de los ésteres

25  
14.7.75

*ME*



28 JUN 1953

caracterizado porque se trabaja entre 0 y 1 atmósferas manométricas y 220-250°C.

5 7<sup>o</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se lleva a cabo con los productos que proceden de un procedimiento para la oxidación conjunta con aire de p-xileno y de éster metílico de ácido p-tolúilico en presencia de un catalizador de oxidación homogéneo.

10 8<sup>o</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 6<sup>a</sup>, caracterizado porque se lleva a cabo con los subproductos de alto punto de ebullición que proceden de un procedimiento para la oxidación conjunta con aire de p-xileno y de éster metílico de ácido p-tolúilico en presencia de un catalizador de oxidación combinado.

15 9<sup>o</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 8<sup>o</sup>, caracterizado porque se lleva a cabo con los subproductos de alto punto de ebullición que proceden de un procedimiento para la oxidación conjunta con aire de p-xileno y de éster metílico de ácido p-tolúilico en presencia de un catalizador de cobalto y manganeso.

20 10<sup>o</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>, caracterizado porque se lleva a cabo con los subproductos de alto punto de ebullición de los que se había eliminado el catalizador de oxidación.

25 11<sup>o</sup>.- Procedimiento para la obtención de tereftalato de dimetileno  
14.7.75 - 33 -

MG



talato de dimetilo y de productos intermedios de la preparación de tereftalato de dimetilo.

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

5 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 JUL. 1975

P.A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder. *[Signature]*

10

15

20

25

14.7.75

J.E.P.

*[Handwritten signature]*