



Concedido el Registro de <sup>(1)</sup> España <sup>(2)</sup>  
con los datos que figuran en la pre-  
sente descripción y según el con-  
tenido de la memoria adjunta.

NUMERO
FECHA DE PRESENTACION
<b>470322</b>

(10) A2

(Case "PM.2467")

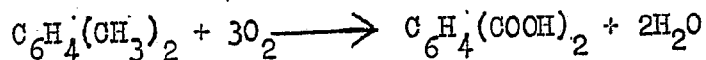
**CERTIFICADO DE ADICION**

<b>(30) PRIORIDADES:</b>		
<b>(31) NUMERO</b>	<b>(32) FECHA</b>	<b>(33) PAIS</b>
26113 A/77	26 Julio 1977	Italia
<b>(47) FECHA DE PUBLICIDAD</b>	<b>(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL</b>	<b>(61) PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA</b>
	<i>C07C</i>	Patente española nº 468.499
<b>(64) TITULO DE LA INVENCION</b>		
Mejoras en el objeto de la Patente principal nº 468.499, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE CATALIZADORES Y DISOLVENTES EN UN METODO PARA LA OBTENCION DE ACIDO TEREFTALICO".		
<b>(71) SOLICITANTE (S)</b>		
MONTEDISON S.p.A.		
<b>DOMICILIO DEL SOLICITANTE</b>		
MILAN (Italia)		
<b>(72) INVENTOR (ES)</b>		
Sergio TONTI, Paolo ROFFIA y Adriano CHECCHIN.		
<b>(73) TITULAR (ES)</b>		
MONTEDISON S.p.A.		
<b>(74) REPRESENTANTE</b>		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

### MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento mejorado para la síntesis de ácido tereftálico que comprende la oxidación de paraxileno en solución de ácido acético, según la ecuación:

5.



en presencia de un sistema catalítico conteniendo manganeso, bromo y cobalto.

10. La publicación de patente japonesa 66643/1974 revela que los acetatos de manganeso y cobalto son materiales en bruto apropiados para la preparación del sistema catalítico, que el bromo puede adicionarse como bromuro de hidrógeno o bromo elemental (pero nunca como bromo alcalino) y que el acetaldehído puede estar presente
15. ventajosamente, en la zona de oxidación; esta revelación es solo parcialmente aceptable y mas exactamente corresponde totalmente a la verdad solo cuando se adiciona bromo como bromuro de hidrógeno. En caso de que, en efecto, el sistema catalítico se prepare en solución de ácido
20. acético a partir de acetato de manganeso (o manganeso metálico) y bromo elemental, cuya preparación no se ha ejemplificado por la publicación japonesa anterior ni por otras patentes según cuanto conosco la peticionaria, existe un serio peligro de precipitación de dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), lo que produciría la obstrucción de instalaciones muy grandes y valiosas con enormes pérdidas de la capacidad de producción. Esto es particularmente cierto cuando la cantidad de agua es superior al 1% en peso con respecto al ácido acético y cuando la relación bromo:
- 25.

manganeso es superior al 1,65 en peso; en ocasiones un 0,2% en peso de agua puede producir obstrucciones muy molestas y, por consiguiente, grandes pérdidas de producción.

5. Por otra parte el empleo de bromo elemental (bromo libre) puede tener muchas ventajas sobre el empleo de ácido bromhídrico; en efecto, el bromo se encuentra ampliamente disponible tal como sale directamente de las fuentes naturales, mientras que el bromuro de hidrógeno se prepara a partir de bromo a través de una serie de pasos químicos molestos.

10. Además, el bromuro de hidrógeno es un gas que se comercializa comúnmente como una solución al 50% aproximadamente y que tiene una densidad de alrededor de 1,5 g/cm<sup>3</sup>, mientras que la densidad de bromo es de alrededor de 3 g/cm<sup>3</sup>, o sea un valor doble; por consiguiente el volumen de almacenamiento para las soluciones de bromuro de hidrógeno debe ser cuatro veces el volumen de almacenamiento correspondiente para el bromo.

20. Por consiguiente un objeto del invento consiste en un procedimiento mejorado para la síntesis catalizada por bromo de ácido tereftálico en donde la fuente de bromo es bromo elemental; otros objetos se clarificarán mediante la descripción siguiente.

25. En su forma mas amplia el invento radica en un procedimiento mejorado para la síntesis de ácido tereftálico que comprende la oxidación de paraxileno en solución de ácido acético y en presencia de un sistema catalítico a base de manganeso, bromo y cobalto, en don-

de el bromo se adiciona como bromo elemental (libre) y, en donde el ácido tereftálico sólido sintetizado se separa de las aguas madres, anhidrificándose parcialmente por lo menos una porción de dichas aguas madres; la mo-

5. jora comprende el hecho de que:
- a) el sistema catalítico se prepara poniendo en contacto ácido acético, manganeso o compuestos de manganeso, bromo elemental y un compuesto de cobalto soluble, en donde la adición de bromo elemental se lleva a cabo en presencia de un compuesto reductor, de preferencia acetaldehído;
10. b) el sistema catalítico obtenido según a) y conteniendo manganeso, bromo y cobalto en forma disuelta, se alimenta a la zona de oxidación, opcionalmente en combinación con el paraxileno alimentado y/o con por
15. menos una porción de las aguas madres parcialmente anhidrificadas.

De conformidad con una modalidad preferida, la cantidad de manganeso debe estar comprendida entre

20. 50 y 1000 mg/kg de ácido acético, la relación manganeso cobalto debe estar comprendida entre 2:1 y 4:1 y la relación manganeso:bromo debe estar comprendida entre 0,5:1 y 1,65 : 1 en peso; la cantidad de agua debe ser, de preferencia, inferior al 1% o aún al 0,2% en peso, con

25. respecto al ácido acético, pero pueden estar presentes cantidades superiores, siempre que la relación acetaldehído:bromo sea igual o superior a 1 y esté comprendida, de preferencia, entre 1,1 y 1,5. El acetaldehído reac-

ciona según la ecuación siguiente:



5. sin embargo se forman también cantidades menores de compuestos bromo-orgánicos, por ejemplo ácido monobromo-acético y monobromo-acetaldehído; estos compuestos liberan lentamente el ácido bromhídrico, por medio de una hidrólisis.

10. La preparación del sistema catalítico de conformidad con el invento es al principio ligeramente exotérmica; pero en un breve tiempo se precisa calor adicional y es aconsejable operar entre la temperatura del ambiente y el punto de ebullición del ácido acético, por ejemplo entre 20 y 120°C, de preferencia entre 40° y 90°C. El cobalto puede adicionarse, de preferencia, como carbonato o acetato de cobalto (que se encuentra en el comercio en forma de tetrahidrato) y el manganeso puede adicionarse como metal, finamente subdividido, o en forma de carbonato o acetato; opcionalmente pueden adicionarse otros elementos como, por ejemplo, cromo. Otra fuente simple y apropiada de manganeso y cobalto es la mezcla de recuperación procedente de los tratamientos de la purga de la síntesis de ácido tereftálico, mas exactamente de la purga de las aguas madres de síntesis; esta mezcla de recuperación contiene usualmente acetatos o carbonatos y compuestos fuertemente oxidados de manganeso que no se disuelven fácilmente. El empleo de soluciones de ácido acético-acetaldehído permite llevar a cabo fácilmente y cuantitativamente el ataque de cada forma de cobalto y manganeso recuperado y promover la conversión
- 15.
- 20.
- 25.

de bromo a ión bromhídrico.

- Otra forma de llevar a cabo el procedimiento de conformidad con el invento consiste en poner en contacto en primer lugar ácido acético, manganeso y bromo elemental, en presencia de un compuesto reductor, de preferencia acetaldehído, y adicionar luego el compuesto de cobalto soluble. Además del acetaldehído pueden utilizarse otros aldehídos, como por ejemplo paraldehído, isobutiraldehído, aldehído paratolueno, para-carboxi-benzaldehído y sus mezclas; otros agentes reductores con propiedades satisfactorias son los alcoholes alifáticos y, particularmente, aquellos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, por ejemplo etanol y alcohol isobutílico, así como dietil-acetal y etiliden-diacetato. En este sentido el propio para-xileno puede considerarse un agente reductor.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento sin que simplifiquen en modo alguno limitación de su alcance.

EJEMPLO 1.

- En una autoclave de acero inoxidable, equipada con agitador giratorio, refrigerador de reflujo y camisa calefactora, se cargó por el orden expuesto y solo una vez:
- 32,3 partes en peso de manganeso electrolítico en forma de escamas con un espesor de 1 a 2 mm y una superficie de 0,5 a 5 cm<sup>2</sup>;
  - 150 partes en peso de ácido acético conteniendo 0,2% en peso de agua;
  - 46 partes en peso de bromo líquido al 99,8% (en peso);
- la relación bromo:manganeso resultante fue de 1,42 en pe-

- so. Empezó una reacción ligeramente exotérmica que llevó la temperatura a 45°C; luego se suministró calor para mantener la temperatura a este valor durante toda la reacción. Después de haber reaccionado todo el bromo se obtuvo una suspensión constituida por bromuro de manganeso residual y acetato de manganeso en ácido acético; bajo estas condiciones la reacción de manganeso con bromo se produjo más rápidamente que la reacción con ácido acético. Ahora se adicionaron 231 partes en peso de agua, disolviéndose así el bromuro y el acetato y promoviendo el ataque del manganeso residual con ácido acético; la solución resultante mostró la composición siguiente:
- |                           |                  |
|---------------------------|------------------|
| - Manganeso ( $Mn^{++}$ ) | 7,03 % en peso   |
| - Bromo ( $Br^-$ )        | 10,00 % en peso  |
| 15. - Acido acético libre | 24,82 % en peso  |
| - Agua                    | 50,20 % en peso. |

- A esta solución se adicionó una cantidad de acetato de cobalto tetrahidratado tal que se obtuviera una relación Mn:CO en peso igual a 4:1 y, por consiguiente, una relación  $Br^- : (Mn^{++} + Co^{++})$  en peso igual a 1,14. La solución resultante se utilizó como catalizador en la oxidación de paraxileno a ácido tereftálico; los resultados obtenidos fueron excelentes.

#### EJEMPLOS 2, 3, 4

25. Se repitió el ejemplo 1 variando solo la cantidad de cobalto para tener relaciones Mn:CO respectivamente iguales a 1:1, 2:1 y 3:1 en peso, correspondiente a relaciones de  $Br^- : (Mn^{++} + Co^{++})$  iguales a 0,71 0,95, 1,06; los resultados fueron similares a los del ejemplo

1.

EJEMPLOS 5, 6, 7, 8

Se repitieron los ejemplos 1 a 4, elevando la relación de Br a Mn de 1,42 a 1,65 en peso; se obtuvieron resultados análogos. Las relaciones de Br<sup>-</sup> a (Mn<sup>++</sup> + Co<sup>++</sup>) fueron de 1,32, 0,82, 1,10, 1,24, respectivamente.

EJEMPLO 9

En la autoclave del ejemplo 1 se cargaron los productos siguientes:

10. - 19 partes en peso de manganeso electrolítico en escamas,  
- 95 partes en peso de ácido acético al 99,8%,  
- 41,8 partes en peso de bromo líquido al 99,8%. La relación Br:Mn fue de 2,2 en peso. La temperatura alcanzó espontáneamente 32°C y se elevó hasta 45°C suministrando calor; esta temperatura se mantuvo durante 8 horas, obteniéndose así una conversión casi total de bromo (98,21%). La adición de agua puede causar, en presencia de un fuerte agente oxidante, tal como bromo sin convertir, la precipitación de MnO<sub>2</sub>; por consiguiente existe el riesgo de obstrucción de los conductos, cuyo riesgo solo puede eliminarse separando el precipitado, lo que requiera operaciones complejas y grandes aparatos.
- 20.

Por consiguiente se adicionaron 0,275 partes en peso de acetaldehído por 1 parte de bromo residual sin reaccionar, que se convirtió inmediatamente a ión bromhídrido; luego se adicionó agua (304 partes en peso) y por último se efectuó el ataque de manganeso por el ácido acético. Luego se adicionó acetato de cobalto tetrahi-

25.

5. dratado en cantidades tales que se obtuviera una relación Mn:Co de 4:1 en peso y una relación  $\text{Br}^-$ :  $(\text{Co}^{++} + \text{Mn}^{++})$  de 1,76; durante la preparación de la solución catalítica y durante su utilización en la oxidación de paraxileno a ácido tereftálico no se produjeron obstrucciones ni otros trastornos de ningún tipo.

EJEMPLOS 10, 11, 12

10. Se repitió el ejemplo 9, variando la cantidad de acetato de cobalto, de modo que se obtuvieran relaciones de Mn:Co iguales a 1:1, 2:1 y 3:1 en peso, respectivamente, correspondiente a relaciones de  $\text{Br}^-$  a  $(\text{Mn}^{++} + \text{Co}^{++})$  respectivamente iguales a 1,1, 1,46 y 1,65. Los resultados fueron muy satisfactorios, especialmente cuando se utilizaron las relaciones 2:1 y 3:1.

15. EJEMPLO 13.

En la autoclave del ejemplo 1 se cargó, siguiendo el orden expuesto y solo una vez:

- 14,25 partes en peso de manganeso electrolítico en escamas,
- 20. - 62,60 partes en peso de ácido acético al 99,8% en peso,
- 143,10 partes en peso de agua.

25. La temperatura se mantuvo a 65°C durante 8 horas bajo agitación, y de este modo se convirtió todo el manganeso al acetato correspondiente; el hidrógeno liberado se diluyó con nitrógeno y se descargó a la atmósfera. A la solución resultante, conteniendo alrededor de 14,5% de ácido acético libre, se adicionaron 6,91 partes en peso de acetaldehído, después de lo cual se adicionó gradualmente, durante 45 minutos, 20,9 partes en peso de bromo

líquido (Br:Mn = 1,46); el bromo se redujo completamente sin oxidación alguna de manganeso

EJEMPLO 13/A

5. En la autoclave del ejemplo 1 y con el empleo de la cantidad y condiciones operativas del ejemplo 13, se preparó el sistema catalítico alimentando acetaldehído en forma de dietilacetal (18,53 partes en peso); se proporcionó gradualmente bromo en 45 minutos y se redujo cuantitativamente sin precipitación de  $MnO_2$ . Sucesivamente se adicionaron 30,08 partes en peso de acetato de cobalto tetrahidratado, obteniéndose así una solución catalítica concentrada apta para enviarse a los reactores de oxidación de paraxileno, la relación  $Mn^{++}/Co^{++}$  fue igual a 3:1 en peso y la relación  $Br^-/(Mn^{++} + Co^{++})$  fue igual a 1.

15. EJEMPLO 13/B

20. Se repitió el ejemplo 13 utilizando diacetato de etilideno en una cantidad equivalente en lugar de aldehído acético (22,92 partes en peso de diacetato de etilideno); la reducción de bromo elemental fue cuantitativa. La solución catalítica final perfectamente límpida y concentrada, con una relación  $Mn^{++}/Co^{++} = 3:1$  y una relación  $Br^-/(Mn^{++} + Co^{++}) = 1$ , se condujo luego a los reactores de oxidación de paraxileno.

EJEMPLO 14.

25. Se repitió el ejemplo 9 pero elevando la temperatura hasta 80°C y obteniendo una completa conversión de los reactivos.

EJEMPLO 15

Según la figura 1, las aguas madres proceden-

- tes de la centrifugación del ácido tereftálico (a 100°-130°C) conteniendo alrededor del 90% en peso de ácido acético, se alimentaron a través del conducto (1), sobre la tercera cubeta a partir del fondo de una columna de anhidricación parcial (separador), por cuya cabeza se alimentó también, a través del conducto (2), una corriente de ácido acético acuoso a alrededor del 70% en peso, exento de catalizador, formada por condensación de los vapores liberados durante la oxidación de paraxileno. La relación de ácido acético: paraxileno durante la reacción fue igual a 3:1 en peso y el agua contenida en dicha mezcla reaccional estuvo comprendida entre 3 y 4% en peso. En la mezcla fresca (14) que se alimentó a los reactores, dicha relación fue de alrededor de 4:1, decreciendo sucesivamente el valor de esta relación debido a la extracción de una porción de los vapores condensados a la temperatura de síntesis.
- 5.
- 10.
- 15.

- El líquido del fondo de dicho separador, operando a temperaturas iguales o ligeramente inferiores a 130°C, contuvo alrededor del 0,03% en peso de sólidos suspendidos constituidos, prevalentemente, por ácido tereftálico que debía recuperarse preferentemente. Una porción del líquido del fondo, conteniendo alrededor del 97% en peso de ácido acético y alrededor del 50% del catalizador alimentado a la columna, además de intermediarios de oxidación, se recicló, a través del conducto (3), al tanque conteniendo la mezcla alimentada para los reactores de oxidación; una segunda porción del líquido del fondo pasó a la caldera de la columna, constituida por un depósito recogedor, equipado con un agitador, y un intercambiador de calor, dis-
- 20.
- 25.

- de el bromo se adiciona como bromo elemental (libre) y, en donde el ácido tereftálico sólido sintetizado se separa de las aguas madres, anhidrificándose parcialmente por lo menos una porción de dichas aguas madres; la mejora comprende el hecho de que:
5. a) el sistema catalítico se prepara poniendo en contacto ácido acético, manganeso o compuestos de manganeso, bromo elemental y un compuesto de cobalto soluble, en donde la adición de bromo elemental se lleva a cabo en presencia de un compuesto reductor, de preferencia acetaldehído;
  10. b) el sistema catalítico obtenido según a) y conteniendo manganeso, bromo y cobalto en forma disuelta, se alimenta a la zona de oxidación, opcionalmente en combinación con el paraxileno alimentado y/o con por lo menos una porción de las aguas madres parcialmente anhidrificadas.
  - 15.

- De conformidad con una modalidad preferida, la cantidad de manganeso debe estar comprendida entre
20. 50 y 1000 mg/kg de ácido acético, la relación manganeso cobalto debe estar comprendida entre 2:1 y 4:1 y la relación bromo:manganeso debe estar comprendida entre 0,5:1 y 1,65 : 1 en peso; la cantidad de agua debe ser, de preferencia, inferior al 1% o aún el 0,2% en peso, con
  25. respecto al ácido acético, pero pueden estar presentes cantidades superiores, siempre que la relación acetaldehído:bromo sea igual o superior a 1 y esté comprendida, de preferencia, entre 1,1 y 1,5. El acetaldehído reac-

misma calefactora, en la que se adicionaron siguiendo el orden expuesto:

- 14,25 partes en peso de manganeso electrolítico en escamas, a través del conducto (10);
- 5. - 62,60 partes de ácido acético al 99,8% en peso, a través del conducto (9);
- 143,10 partes en peso de agua a través del conducto (12).

- La temperatura se mantuvo a 65°C durante 8 horas bajo agitación y todo el manganeso se convirtió en el acetato correspondiente; el hidrógeno liberado se diluyó con nitrógeno y se descargó a la atmósfera. A la solución resultante, conteniendo alrededor del 14,5% de ácido acético libre, se adicionaron 6,91 partes en peso de acetaldehído y, durante 45 minutos, se alimentaron, gradualmente, 20,9
- 15. partes en peso de bromo elemental (Br:Mn = 1,46 en peso); el bromo se convirtió completamente al ión bromhídrico sin ninguna precipitación de  $MnO_2$ . Luego se adicionaron 30,08 partes en peso de acetato de cobalto tetrahidratado, obteniéndose así una solución concentrada que se proporcionó
  - 20. en el tanque en donde se preparó la mezcla alimentada. La relación Mn:Co en peso fue de 3:1 y la relación en peso de  $Br^-$ : ( $Mn^{++} + Co^{++}$ ) fue de 1:1 esta relación del catalizador concentrado fresco tuvo en cuenta también las pérdidas de bromo que se produjeron durante la reacción.

25. EJEMPLO 16.

Se cargó en la autoclave, a través del conducto (12) de la figura 1, 89,3 partes en peso de una mezcla de carbonato de manganeso y de carbonato de cobalto (igual a 32,3 partes en peso de manganeso y 10,76 partes en peso

- de cobalto), mezcla recuperada de las cenizas de las purgas de síntesis de los tratamientos de las aguas madres. A través del conducto (9) se adicionaron 212 partes en peso de ácido acético (conteniendo 12,9 partes en peso de aldehído acético) y 367 partes en peso de agua. La temperatura se llevó a 72°C y se alimentó a través del conducto (11) por medio de un émbolo sumergido, durante 40 minutos y bajo agitación, 46 partes en peso de bromuro líquido. La mezcla se agitó adicionalmente durante unas pocas horas a 72°C y se obtuvo una solución perfectamente límpida conteniendo acetatos y bromuros de manganeso y cobalto en las relaciones mas apropiadas para la síntesis de ácido tereftálico.

EJEMPLOS 17 a 26

15. Se repitió el ejemplo 15, pero variando el porcentaje de los reactivos y elevando la temperatura hasta 78°C; al término de la reacción no pudo hallarse bromo residual, con la excepción del ejemplo 26, en donde se determinó la presencia de bromo residual en una cantidad del 0,01% en peso.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla I que sigue:

TABLA I

Ejemplo Nº	Relación molar $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{Br}_2$	Porcentajes en peso					Tiempo	
		Alimentación			Producto final		Carga	Reacción
		$\text{Co}^{++}$	$\text{Mn}^{++}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_2$	$\text{Br}^-$		
17	4,2	-	-	4,8	0,17	0,10	-	15'
18	4,1	0,037	0,117	5,3	0,17	0,15	-	10'
19	3,8	0,037	0,117	5,2	0,159	0,15	20'	15'
20	2,6	0,037	0,116	14,4	0,16	0,16	20'	30'
21	3,4	0,037	0,116	29,7	0,16	0,16	20'	25'
22	3,7	0,04	0,12	30,2	0,14	(*)	18'	21'
23	3,4	0,037	0,114	49,95	0,16	0,15	20'	0
24	2,9	0,036	0,113	69,2	0,15	0,14	20'	0
25	1,76	0,85	2,90	71,9	7,91	(*)	20'	0
26	1,1	0,77	2,35	33,3	3,83	2,42	20'	8'

(\*)  
No medido

20. EJEMPLOS 27 a 37.

Operando según los ejemplos 17 - 26, se llevaron a cabo pruebas utilizando otros aldehídos en lugar de acetaldehídos; los resultados se exponen en la Tabla II.

T A B L A II

Ejemplo nº	Compuesto aldehídico	Relación molas al dehído: Br <sub>2</sub>	Porcentaje en peso				Tiempo		
			Alimentación				Producto final	Carga	Reacción
			Co <sup>++</sup>	Mn <sup>++</sup>	H <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub>			
27	Paraldehído	1	-	-	5,0	0,17	0,11	-	15'
28	Paraldehído	0,95	0,039	0,12	4,99	0,178	0,16	-	75'
29	Paraldehído	4	0,04	0,12	4,99	0,16	0,14	-	45'
30	Paraldehído	1,3	-	-	5,2	0,13	(#)	18'	19'
31	Aldehído toluíco	3,2	-	-	5,02	0,178	0,13	-	400'
32	Aldehído toluíco	3,3	0,019	0,06	5,02	0,08	0,066	-	1100+95'
33	Aldehído toluíco	3,4	0,039	0,12	5,0	0,157	0,14	-	75+105'
34	Aldehído toluíco	2,11	0,037	0,117	5,2	0,154	(#)	20'	270'
35	Aldehído isobutírico	2,7	0,037	0,116	50,2	0,159	0,16	20'	120'
36	Aldehído isobutírico	3,6	0,34	0,113	68,11	0,14	0,14	40'	120'
37	Aldehído isobutírico	1	0,74	2,28	33,12	0,390	3,54	20'	120'

(#) No medido

EJEMPLO 38.

Según la figura 2 las aguas madres procedentes de la centrifugación de ácido tereftálico y conteniendo alrededor del 85% en peso de ácido acético, se alimentó, a través del conducto (1), sobre la tercera coubeta a partir del fondo de una columna parcialmente anhidrificante, por cuya cabeza se alimentó, a través del conducto (2), una corriente de ácido acético acuoso de alrededor del 70% en peso, libre de catalizador, que se había formado en otras etapas del proceso. El líquido contuvo, en el fondo de la columna, alrededor del 0,03% en peso de sólidos suspendidos constituidos, prevalentemente, por ácido tereftálico, que debía recuperarse preferentemente.

Una porción del líquido del fondo, conteniendo 94% en peso de ácido acético, alrededor del 80% del catalizador alimentado a la columna e intermediarios de oxidación, se recicló al tanque de alimentación de síntesis a través del conducto (3); una segunda porción del líquido del fondo pasó a la caldera de la columna, subdividida en un depósito recogedor, equipado con un agitador, y en un intercambiador de calor, dispuestos en serie y calentados por vapor. Una purga de síntesis líquida y concentrada se envió, a través del conducto (4), a un evaporador de capa delgada, no representado en la figura, y luego a un incinerador; la porción restante del líquido que abandonaba el depósito recogedor pasó a través del intercambiador y fluyó de nuevo al depósito recogedor, en donde se liberaron los vapores y fluyeron de nuevo al fondo de la columna. El tiempo de residencia en la parte inferior

- de la columna, alrededor de 6 minutos, no fue tan prolongado que alterara las sustancias orgánicas de la solución reciclada (3). Los vapores fluyentes por la cabeza de la columna, pasaron a una segunda columna (azeotrópica) para la recuperación de ácido acético, equipada con una caldera, un condensador de reflujo y un tanque desmezclador; en este tanque, a través del conducto (5), se introdujo una cantidad de agente azeotropante (acetato de isobutilo) suficiente para completar las pérdidas. Un deflector separó fácilmente la fase orgánica que volvió a la columna, de la fase acuosa, que se recogió en un separador y pasó, a través del conducto (6), a los tratamientos para la recuperación del agente azeotropante. El ácido acético fluyente del fondo contuvo 3,5% en peso de  $H_2O$  y se envió, a través del conducto (7), al tanque de alimentación de síntesis, en donde se mezcló con el líquido reciclado procedente del conducto (3) y con paraxileno fresco procedente del conducto (8).

20. A través del conducto (10) procedente de una tolva de reparto proporcional se alimentaron 32,3 partes en peso de manganeso electrolítico a una autoclave equipada con una camisa calefactora.

25. A través del conducto (9) se alimentaron 150 partes en peso de ácido acético, convirtiendo así (a 65°C y durante unas 8 horas) manganeso metálico en el acetato correspondiente. A través del conducto (12) se adicionaron también 231 partes de  $H_2O$  conteniendo 15,2 partes en peso de acetaldehído. Por último, siempre a 65°C, se alimentaron, durante 45 minutos, 46 partes en peso de

bromo líquido; al 99,8% el bromo se convirtió por completo en ión bromhídrico sin oxidación de manganeso y precipitación de  $MnO_2$ . Al término de la reacción de bromo elemental se adicionó acetato de cobalto tetrahidratado en una relación Mn/Co en peso igual a 3/1. La solución catalítica resultante, con la relación siguiente:  $Br^- / (Mn^{++} + Co^{++}) = 1,09$ , entró, a través del conducto (13), al tanque de alimentación de los reactores de síntesis de ácido tereftálico.

10. EJEMPLO 39.

Según la figura 2, se alimentó, a través del conducto (13), una solución de acetato de manganeso y de acetato de cobalto, en donde la relación Mn:Co fue de 3:1 en peso y en donde el bromo estuvo ausente, a un tanque de almacenamiento para la alimentación de ácido tereftálico para la síntesis. En este tanque, a través del conducto (3), se introdujo también una porción de las aguas madres de síntesis, parcialmente anhidrificadas en la columna apropiada y conteniendo alrededor del 50% del sistema catalítico contenido en las aguas madres originales; se adicionó bromo elemental, a través del conducto (17), a la porción de aguas madres parcialmente anhidrificadas fluyentes en el conducto (3) y conteniendo aldehidos (en particular carboxi-benzaldehido) en cantidades suficientes para impedir la precipitación de  $MnO_2$  en el tanque subyacente.

La relación de  $Br^- : (Mn^{++} + Co^{++})$  calculada con respecto a los cationes de  $Mn^{++}$  y  $Co^{++}$  procedentes del conducto (13), fue de 1,09 en peso y la temperatura del

- líquido (3) fue de 90°C; la cantidad correspondiente de bromo tuvo que aumentarse según una cantidad suficiente para completar las pérdidas de bromo en las aguas madres (alrededor de 0,07 partes en peso de bromo por 1 parte en peso de manganeso y cobalto contenido en el líquido reciclado a través del conducto (3); todo el bromo se encontró cuantitativamente como ión bromhídrico en el conducto de alimentación de síntesis (14).

= . =

10.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 468.499, por "Un procedimiento para la recuperación de catalizadores, y disolventes en un método para la obtención de ácido tereftálico, que comprende la oxidación de paraxileno en solución de ácido acético y en presencia de un sistema catalítico a base de manganeso, bromo y cobalto, en donde el bromo se adiciona como bromo elemental y en donde el ácido tereftálico sólido sintetizado se separa de las aguas madres, estando por lo menos una porción de dichas aguas madres parcialmente anhidrificada, caracterizadas porque dichas mejoras comprenden:
  - a) preparar el sistema catalítico poniendo en contacto ácido acético, manganeso o compuestos de manganeso, bromo elemental y un compuesto de cobalto soluble, en donde la adición de bromo elemental se lleva a cabo en presencia de un compuesto reductor;

5. b) alimentar el sistema catalítico obtenido según a) y conteniendo manganeso, bromo y cobalto en forma disuelta, a la zona de oxidación, opcionalmente en combinación con el paraxileno alimentado y/o con, por lo menos, una porción de las aguas madres parcialmente anhidrificadas.

10. 2. Mejoras de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque la cantidad de manganeso en la preparación del sistema catalítica está comprendida entre 50 y 1000 partes por millón con respecto al ácido acético.

3. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación manganeso:cobalto en la preparación del sistema catalítico está comprendida entre 2:1 y 4:1 en peso.

15. 4. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizadas porque la relación bromo:manganeso en la preparación del sistema catalítico es igual o inferior a 1,65 en peso, y está comprendida, de preferencia, entre 0,50 y 1,65.

20. 5. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho ácido acético en la preparación del sistema catalítico contiene no más del 1% en peso de agua.

25. 6. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque la relación molar acetaldehído:bromo en la preparación del sistema catalítico es superior a 1 y, de preferencia, está comprendida entre 1 y 2, y mas preferentemente, entre 1,1 y 1,5.

7. Mejoras, de conformidad con la reivindicación

1, caracterizadas porque el sistema catalítico se prepara a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C y de preferencia entre 40 y 90°C.

5. 8. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho compuesto de cobalto soluble se elige del grupo constituido por carbonato de cobalto y acetato de cobalto.

10. 9. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque se adiciona manganeso en forma metálica y finamente subdividida.

10. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque el manganeso se adiciona en forma de carbonato de manganeso.

15. 11. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque se adiciona manganeso como acetato de manganeso, opcionalmente formado in situ a partir de manganeso metálico y ácido acético.

20. 12. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizados porque una porción, por lo menos, del manganeso y cobalto requeridos se encuentra en forma de una mezcla de recuperación procedente de los tratamientos de la purga de la síntesis de ácido tereftálico.

25. 13. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque la cantidad de manganeso está comprendida entre 50 y 1000 partes por partes en millón de ácido acético, la relación manganeso:cobalto está comprendida entre 2:1 y 4:1 en peso y la relación bromo:manganeso está comprendida entre 0,5:1 y 1,65:1 en peso.

MG

14. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque en primer lugar se pone en contacto manganeso, ácido acético y bromo elemental en presencia de un compuesto reductor y luego se adiciona el compuesto de cobalto soluble.

15. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizadas porque primero se pone en contacto ácido acético, manganeso metálico y el compuesto reductor y luego se adicionan los otros elementos o compuestos.

10. 16. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho compuesto reductor es dietil-acetal.

15. 17. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho compuesto reductor es etiliden-diacetato.

18. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho compuesto reductor es acetaldehído.

20. 19. Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas porque dicho compuesto reductor es el para-carboxi-benzaldehído, que ya está presente en las aguas madres de la oxidación de paraxileno.

25. 20. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 468.499, por "Un procedimiento para la recuperación de catalizadores y disolventes en un método para la obtención de ácido tereftálico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

*mg Ca*

Madrid, a 30 de Mayo de 1.978

P.P.

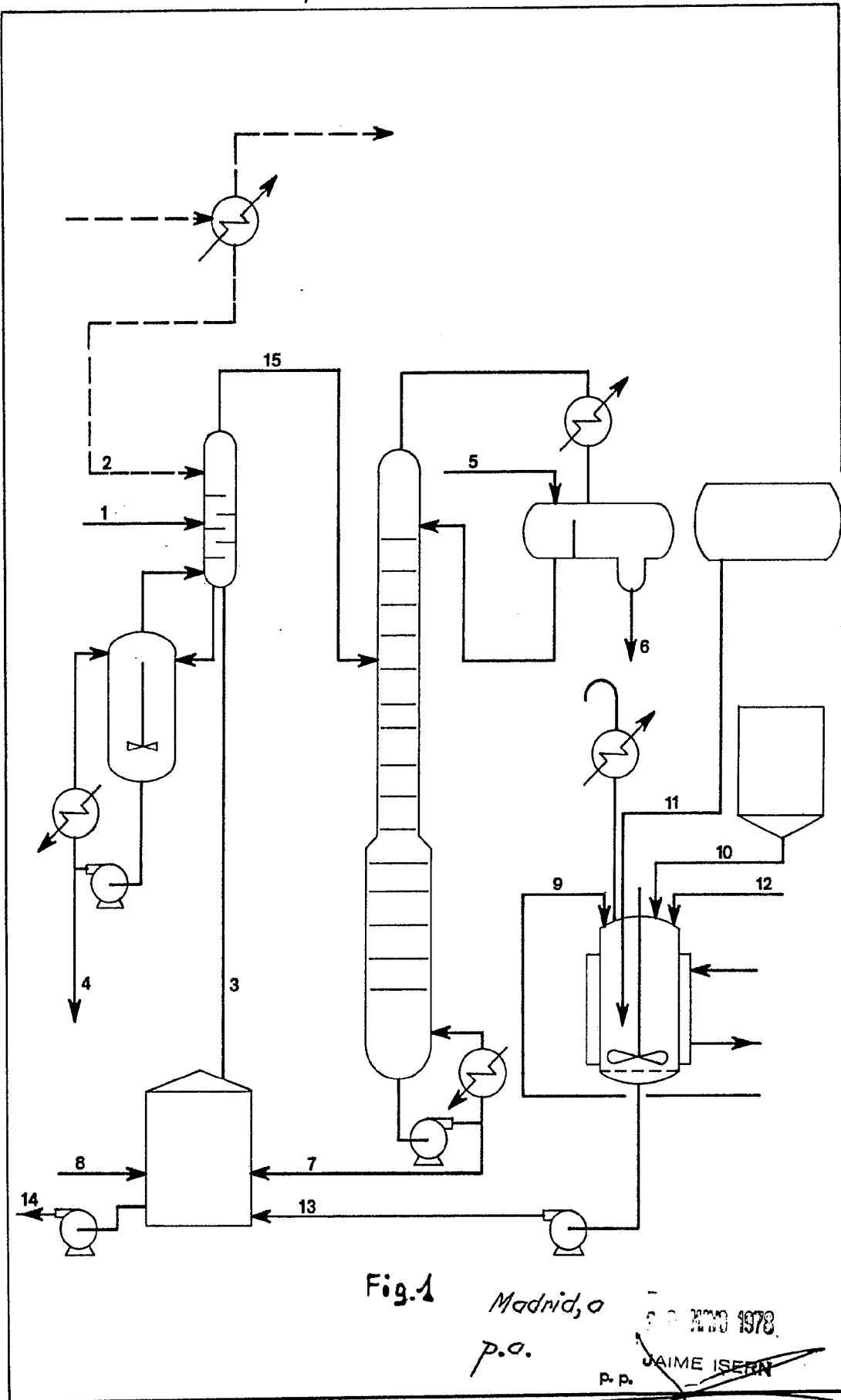
JAIMES IERN

P. P.

Entidad: JOSE F. NIETO

*mte*

**POOR  
QUALITY**



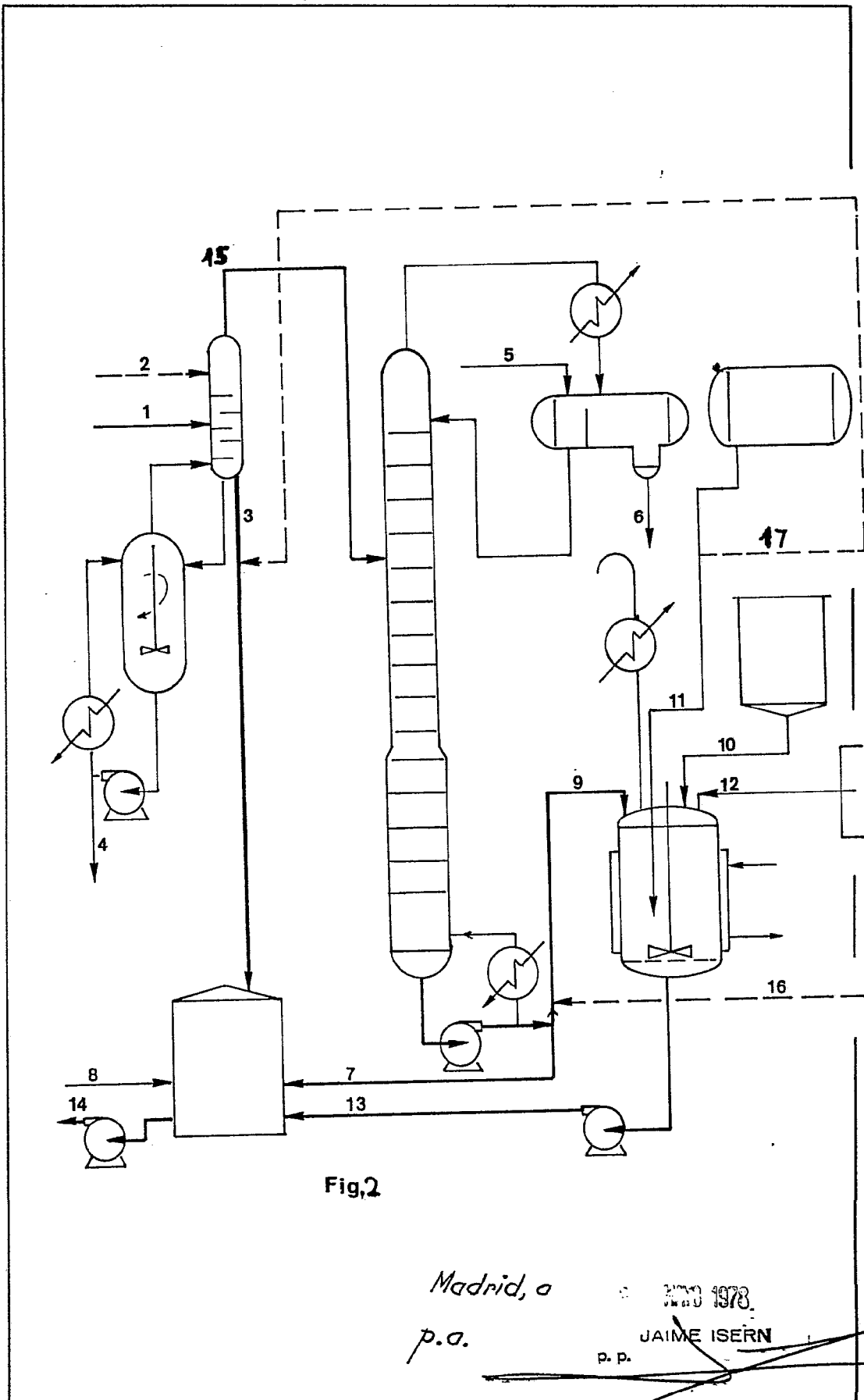


Fig.2

Madrid, a  
p.a.

3070 1978  
JAIME ISERN  
p. p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO