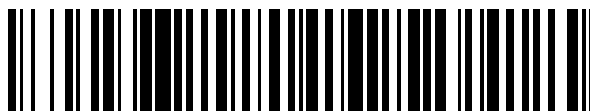


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 154**

51 Int. Cl.:

C07C 51/487 (2006.01)
C07C 63/26 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2005 E 05856994 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1841724**

54 Título: **Procedimiento para purificar ácidos carboxílicos aromáticos**

30 Prioridad:

13.12.2004 US 635551 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.08.2013

73 Titular/es:

**BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(100.0%)
501 Westlake Park Boulevard
Houston, TX 77079 , US**

72 Inventor/es:

**NUBEL, PHILIP, O.;
HADDAD, MUIN, S.;
FOSTER, JEFFREY, J., SR y
WITTMAN, RICKY, L.**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 417 154 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para purificar ácidos carboxílicos aromáticos.

5 Campo de la invención

[0001] Esta invención se refiere al tratamiento de ácidos carboxílicos aromáticos impuros para reducir los niveles de impurezas y, más en particular, a la purificación de un ácido tereftálico impuro, tal como un producto de ácido tereftálico bruto hecho por oxidación de un material de alimentación que comprende para-xileno, por
10 hidrogenación catalítica de una disolución acuosa del producto que se va a tratar a temperatura y presión elevadas, en presencia de un catalizador que comprende un metal que tiene actividad catalítica para la hidrogenación y un soporte que comprende carburo de silicio.

Antecedentes de la invención

15

[0002] La purificación de ácidos carboxílicos aromáticos por hidrogenación catalítica en general implica poner en contacto una disolución acuosa que comprende un producto ácido impuro que contiene un ácido carboxílico aromático deseado e impurezas, tal como un producto bruto hecho por oxidación de materiales de alimentación aromáticos sustituidos con alquilo o con otros, con hidrógeno a temperatura y presión elevadas en presencia de un
20 catalizador que comprende un metal con actividad catalítica para la hidrogenación, dispuesto sustancialmente sobre la superficie de un vehículo sólido que es inerte con los reaccionantes y sustancialmente insoluble en la mezcla de reacción líquida en las condiciones de reacción. La hidrogenación de la disolución acuosa de producto impuro permite la separación de un producto sólido purificado de la disolución de la reacción hidrogenada con una parte mayor de las impurezas que afectan a la calidad del producto ácido carboxílico aromático contenidas en las aguas
25 madre que quedan como resultado de la hidrogenación a especies con mayor solubilidad acuosa de modo que permanecen disueltas en las aguas madre, o a especies menos perjudiciales para la calidad si están presentes en el producto purificado.

[0003] A modo de ejemplo, el ácido tereftálico se usa ampliamente para la fabricación de poliésteres de
30 poli(tereftalato de etileno) usado para hacer fibras, películas y botellas entre otras cosas, y habitualmente se hace por oxidación en fase líquida catalizada por metales pesados de materiales de alimentación de para-xileno. El producto de oxidación bruto resultante típicamente comprende el ácido tereftálico deseado y cantidades de productos intermedios y otros subproductos de oxidación, tales como 4-carboxibenzaldehído y ácido p-toluico, y especies coloreadas o que forman color tales como 2,6-dicarboxifluorena y 2,6-dicarboxiantraquinona. El producto
35 bruto con hasta aproximadamente 5.000 a 10.000 partes por millón en peso ("ppmp") de 4-carboxibenzaldehído no es poco común, y cantidades incluso tan bajas como 25 ppmp pueden ser o se pueden correlacionar con niveles de impurezas que pueden ser perjudiciales para el color de los poliésteres. Como se sabe del documento US 3.584.039, la purificación de dicho producto bruto y otros productos de ácido tereftálico impuros por hidrogenación catalítica de una disolución acuosa de los mismos a temperaturas y presiones elevadas, convierte el 4-
40 carboxibenzaldehído en ácido hidroximetilbenzoico, que a su vez se convierte en ácido p-toluico, los cuales son ambos más solubles en el líquido de la reacción acuosa que el ácido tereftálico. El ácido tereftálico sólido con niveles reducidos de 4-carboxibenzaldehído comparado con el producto bruto de partida, se puede cristalizar en el líquido de reacción, mientras que el ácido hidroximetilbenzoico y el ácido p-toluico que resultan de la hidrogenación del 4-carboxibenzaldehído permanecen en disolución. La hidrogenación del producto bruto también convierte
45 especies de bencilo, fluorena y antraquinona coloreadas y que forman color tales como el 2,6-dicarboxifluoreno y la 2,6-dicarboxiantraquinona, en los correspondientes compuestos hidrogenados incoloros o menos coloreados. La purificación relacionada de productos de ácido isoftálico impuros, hecha habitualmente por oxidación en fase líquida de materiales de alimentación de meta-xileno, se describe en el documento US 4.933.492.

[0004] Los catalizadores convencionales para aplicaciones comerciales prácticas de dichos procedimientos, normalmente comprenden paladio soportado sobre un soporte de carbón granular inerte. Los soportes de carbón se pueden obtener fácilmente y son químicamente estables en los entornos ácidos, a alta temperatura, de los procedimientos de las reacciones de purificación. Sin embargo, los soportes de carbón tienden a ser frágiles y los catalizadores soportados sobre carbón son dañados fácilmente por los cambios bruscos de flujo, presión y
50 temperatura del procedimiento. Incluso un daño pequeño puede producir partículas de catalizador finas que pueden ser arrastradas con el producto desde un reactor de purificación y contaminan el producto purificado. En el caso de productos de ácido tereftálico purificados, esta contaminación típicamente se pone de manifiesto por niveles de contaminación de partículas altos, indicados por medidas estándar tales como los valores L*, que indican la tonalidad grisácea en una escala de 100 (que corresponde a blanco o incoloro) a 0 (que corresponde a negro),
55

considerándose en general los valores por debajo de 98 pobres para el ácido tereftálico purificado.

[0005] El daño más grave a los catalizadores soportados sobre carbón puede degradar el lecho catalítico de forma tan extensa que la caída de presión del reactor se hace inaceptable. En dichos casos, debe sustituirse el lecho del catalizador entero. Otra consecuencia de la fragilidad de los soportes de carbón convencionales es la pérdida de metales catalizadores a lo largo de la vida útil de un lecho de catalizador debido a los finos generados durante los cambios bruscos y procedimientos de carga y mantenimiento del catalizador. Los lechos de catalizador gastados que contienen 70% o incluso menos de su contenido de metal catalizador inicial no son poco comunes. La pérdida de metales catalizadores no solo disminuye la actividad catalítica y la vida útil sino que también crea una penalización económica por la propia pérdida de los metales, en especial en el caso de metales caros tales como el paladio.

[0006] Un soporte de catalizador más fuerte podría reducir estas dificultades con los soportes de carbón. Con respecto a esto, propiedades tales como la resistencia a la compresión y resistencia a la abrasión, formación de finos de catalizador y pérdida de metales catalizadores en las condiciones de manejo, almacenamiento y uso, son atributos importantes de un soporte. Sin embargo, la mejora de propiedades a veces es difícil de lograr sin sacrificar otras. Además de la fortaleza y resistencia a la abrasión, la utilidad de un soporte con metales catalizadores particulares para reacciones químicas particulares en una escala y en condiciones adecuadas para aplicaciones prácticas en procedimientos, está afectada, a menudo de forma impredecible, por su actividad o falta de actividad, por reacciones secundarias y afinidad o falta de la misma, por la adsorción y otros fenómenos superficiales en las condiciones de uso, características de la superficie, tales como la superficie específica, el tamaño y volumen de poros, idoneidad para cargas de metales catalizadores fáciles y adecuadas en la preparación de catalizadores y velocidades de reacción eficaces durante el uso del catalizador y otros factores. El dióxido de titanio en forma de rutilo, por ejemplo, es más fuerte y resistente a la abrasión que los soportes de carbón convencionales, a pesar de superficies específicas de solo aproximadamente 10 a aproximadamente 40 m²/g comparado con cientos a miles de m²/g en el caso de soportes de carbón, y los catalizadores de purificación de ácidos aromáticos con metales catalizadores soportados sobre dióxido de titanio rutilo se conocen del documento US 5.362.908. Sin embargo, el documento US 5.616.792 indica que permanecen cuerpos de color después de la hidrogenación del ácido tereftálico bruto usando catalizadores soportados sobre dióxido de titanio rutilo. Por lo tanto, a pesar de la mejor fuerza y resistencia a la abrasión comparados con los soportes de carbón convencionales, el rendimiento de los catalizadores de platino y paladio soportados sobre dióxido de titanio rutilo en la purificación del ácido tereftálico es inferior a la de los catalizadores con soportes de carbón convencionales.

[0007] El documento US 3.584.039, indicado antes, describe metales catalizadores y soportes para purificar ácido tereftálico impuro por hidrogenación catalítica de ácido tereftálico impuro en disolución en fase líquida acuosa a temperatura y presión elevadas, dando preferencia a metales nobles del grupo VIII incluyendo rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino como metales catalizadores, y los soportes adecuados se describen como insolubles en agua y no reactivos con el ácido tereftálico a temperaturas de al menos 200°C, siendo los preferidos carbones y carbones vegetales. La patente publica que el carburo de silicio no se puede usar como soporte debido al alto contenido de Si (18.000 ppmp) de un residuo que queda después de poner en contacto el carburo de silicio en una disolución acuosa de ácido tereftálico al 10% en peso a 245°C y presión elevada durante 4 h. Hay un efecto similar en el documento GBI 259.297 que propone el uso de un catalizador preferido que consiste en paladio metálico en forma de partículas cristalitos que tienen una superficie específica por encima de 0,6 m²/g dispuestas y/o extendidas sobre carbón en una cantidad de paladio que constituye 0,1 a 5% en peso del catalizador. La patente US 5.354.898 concedida a varios concesionarios describe la purificación de ácidos carboxílicos aromáticos que usa un metal catalizador de hidrogenación soportado sobre carbón, tal como paladio o rodio, en el que la disolución de la reacción de purificación se pasa por un lecho o capa de partículas no catalíticas con alta resistencia a la abrasión para reducir el arrastre de partículas finas de carbón o catalizador cuando se retira la disolución de un reactor de purificación. Las partículas resistentes a la abrasión descritas en la patente tienen una pérdida por desgaste de acuerdo con la norma ASTM D 4058-81 menor de 3%; el carburo de silicio está incluido en una lista de ejemplos.

[0008] El carburo de silicio, usado convencionalmente como abrasivo y en materiales refractarios tales como ladrillos refractarios, varillas y tubos, normalmente se prepara comercialmente por la fusión de arena y coque en un horno eléctrico a temperaturas superiores a 2.200°C. El carburo de silicio resultante forma cristales iridiscentes, oscuros, extremadamente duros que no tienen porosidad, son insolubles en agua y otros disolventes comunes y son estables a altas temperaturas. No es atacado por ácidos o álcalis o sales fundidas hasta 800°C. Al aire, el carburo de silicio forma un recubrimiento de óxido de silicio protector a aproximadamente 1200°C. La superficie específica de los carburos de silicio convencionales es aproximadamente 1 m²/g. Las formas extremadamente puras de carburo de silicio son blancas o incoloras y se usan en semiconductores. Más recientemente, el documento US 4.914.070

ha descrito carburo de silicio en forma de aglomerados porosos de granos submicroscópicos hechos calentando una mezcla de dióxido de silicio y silicio a 1100-1400°C a una presión de 0,1-1,5 hPa en una primera zona de reacción para generar vapores de óxido de silicio y poniendo en contacto estos vapores con carbón reactivo en un estado dividido y teniendo una superficie específica de al menos 200 m²/g a 1100-1400°C en una segunda zona de reacción. Los carburos de silicio se describen además con un sustrato carbonoso cubierto con carburo de silicio cristalizado en una red cúbica centrada en las caras, con superficies específicas de al menos aproximadamente 100 m²/g y color en el intervalo de azul oscuro a gris ratón o a un tono oscuro de verde mar. Se dice que las composiciones son útiles como soportes para catalizadores para reacciones petroquímicas y a alta temperatura, tales como catalizadores de rodio o platino, para la conversión de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados a CO₂ y óxido de nitrógeno a NO₂ en convertidores catalíticos para motores de combustión interna, catalizadores de cobalto-molibdeno para tratamientos de hidrogenación petroquímicos tales como hidrosulfuración e hidrometalación, y para oxidaciones controladas para convertir metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular en hidrocarburos superiores. También se describen composiciones de carburo de silicio o de otros metales o metaloides refractarios de alta superficie específica, que se dice que son útiles como soportes para catalizadores para reacciones químicas, del petróleo y silenciadores de escape, y su fabricación, en los documentos US 5.217.930 y US 5.460.759.

[0009] El documento US 5.427.761 también describe la producción de carburos de silicio y de otros metales, en general declarados útiles como catalizadores o soportes de catalizadores para las industrias química y petroquímica o para silenciadores, que tienen superficies específicas BET de 10-200 m²/g y hechos por procedimientos en los que una mezcla de reacción de proporciones aproximadamente estequiométricas de carbón desgasificado con una superficie específica de al menos 200 m²/g y un compuesto de un metal del cual se va a formar el carburo y que es volátil en las condiciones de reacción, se introduce en un reactor limpiado con un flujo de gas inerte y calentado a 900-1400°C para volatilizar el compuesto metálico, reducirlo con carbón y carburizar el producto reducido, y el resultado se enfría a una temperatura tal que el carburo metálico resultante no se oxida en contacto con el aire, basándose el control del flujo de gas inerte al reactor en el contenido de CO del gas que se extrae del mismo.

[0010] Las espumas de carburo de silicio con superficies específicas de 10-50 m²/g y hechas de forma similar a partir de una espuma de poliuretano como fuente de carbón de partida se describen en los documentos US 5.429.780 y US 5.449.654, así como la impregnación de carburo de silicio con platino, rodio o paladio para formar un catalizador y usar el catalizador para la oxidación de los gases de escape y en los filtros de salida para los motores diesel. Se dice que las espumas de carburo de silicio son útiles como soportes de catalizadores conformados tal como para tuberías de salida, y dichas espumas con óxido de cerio, óxido de rodio y platino depositados sobre las mismas, se describen en el documento US 5.958.831. El documento US 6.217.841 describe carburos de silicio y de metales con superficies específicas grandes (20-100 m²/g) y una macroporosidad abierta significativa hecha de forma similar al procedimiento del documento US 5.427.761 pero con una espuma de carbón de poliuretano o poliacrilonitrilo como el carbón de partida. Se dice que los carburos metálicos son útiles como soportes de catalizadores para las industrias química y petroquímica aunque no se describen reacciones y metales catalíticos específicos. El documento US 6.251.819 describe espumas de carburo de silicio, hechas preferiblemente de una espuma orgánica como fuente de carbón de partida, con superficies específicas de al menos 5 m²/g, y se dice que son útiles en silenciadores de escape. El documento US 6.184.178 describe soportes catalíticos en forma granular hechos esencialmente de cristalitos beta de carburo de silicio que tienen una superficie específica de al menos 5 m²/g, y normalmente 10-50 m²/g, y con una resistencia a la compresión de 1-20 MPa de acuerdo con la norma ASTM D 4179-88a. Se dice que los soportes son útiles para reacciones catalíticas químicas y petroquímicas tales como hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, desciclación de hidrocarburos, aunque no se describen procedimientos y metales catalíticos específicos.

[0011] No se describe el uso de carburos de silicio con superficie específica alta como soportes para catalizadores para la hidrogenación de ácidos carboxílicos aromáticos impuros o para reacciones similares a temperaturas y presiones elevadas en entornos extremadamente ácidos de dichos procedimientos de hidrogenación, ni se había esperado la utilidad en dichos procedimientos por la inestabilidad del carburo de silicio en disoluciones de ácido tereftálico como se describe en el documento US 3.584.039.

55 Resumen de la invención

[0012] Esta invención proporciona un procedimiento catalítico para la purificación de un producto ácido carboxílico aromático en un producto de ácido carboxílico aromático que contiene niveles inferiores de impurezas. El procedimiento usa un catalizador que comprende un soporte de carburo de silicio que tiene al menos un metal

catalizador de hidrogenación soportado sobre la superficie del mismo. El carburo de silicio del catalizador tiene una superficie específica mayor que el carburo de silicio convencional, tal como el usado como abrasivo, pero con mejor resistencia a la abrasión y al desgaste comparado con los soportes de carbón convencionales para los catalizadores de purificación de ácidos aromáticos, y mejor estabilidad en disoluciones ácidas, incluso a temperaturas altas. Estas características también caracterizan los catalizadores usados de acuerdo con el procedimiento de la invención. Las propiedades mejoradas de los catalizadores y soportes a partir de los cuales se preparan, contribuyen a las mejoras en una o más de la vida útil de catalizador, estabilidad del procedimiento y presencia reducida de partículas de catalizador en el producto purificado de acuerdo con el procedimiento de la invención, comparado con procedimientos que usan catalizadores soportados sobre carbón convencionales. El procedimiento proporciona un producto de calidad comparable al obtenido en procedimientos de hidrogenación usando catalizadores con soportes de carbón convencionales.

[0013] En una realización, el producto ácido carboxílico aromático que se purifica de acuerdo con el procedimiento de la invención, comprende un producto ácido carboxílico aromático bruto obtenido por oxidación en fase líquida de un material de alimentación que comprende un compuesto aromático con sustituyentes oxidables. El producto bruto de dichas oxidaciones comprende el ácido carboxílico aromático y uno o más productos intermedios o subproductos de oxidación. Aunque las composiciones químicas específicas de los productos intermedios y subproductos variarán algo dependiendo de factores tales como la composición del material de alimentación de la oxidación y las condiciones de la reacción de oxidación, e incluso para un material de alimentación dado no son del todo conocidas, se sabe que comprenden uno o más compuestos carbonílicos aromáticos, tales como benzaldehídos, carboxibenzaldehídos, fluorenonas y antraquinonas, que causan o se correlacionan con un color indeseable del producto ácido carboxílico aromático deseado o de los poliésteres hechos a partir de estos, y se pueden hidrogenar a especies más solubles en disolución acuosa que los compuestos carbonílicos aromáticos y ácidos carboxílicos aromáticos o a especies con menos color o tendencia a formar color. La hidrogenación de acuerdo con la invención convierte los sustituyentes carbonílicos en los núcleos aromáticos de las impurezas en los correspondientes grupos hidrogenados, tales como grupos hidroxialquilo y/o alquilo, pero sin reacciones de descarboxilación o hidrogenación del anillo significativas. Por consiguiente, además de los productos ácidos carboxílicos aromáticos impuros que comprenden un producto ácido carboxílico aromático bruto obtenido por oxidación en fase líquida de un material de alimentación que comprende un compuesto aromático con sustituyentes oxidables, la invención es útil para purificar productos ácidos carboxílicos aromáticos que comprenden un ácido carboxílico aromático y dichas impurezas carbonílicas aromáticas, estén presentes como productos intermedios o subproductos de etapas de fabricación previas o de cualquier otra fuente. Por lo tanto, en otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento para purificar un producto ácido carboxílico aromático que comprende al menos un ácido carboxílico aromático y al menos una impureza carbonílica aromática que forma un producto aromático sustituido con carbonilo hidrogenado con mayor solubilidad en disolución acuosa o con menos color o tendencia a forma color que la impureza carbonílica aromática.

[0014] Brevemente, el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para purificar un ácido carboxílico aromático que comprende poner en contacto con hidrógeno, en condiciones de reacción de hidrogenación y en presencia de un catalizador, una disolución que comprende un ácido carboxílico aromático, en el que el catalizador comprende un metal catalizador de hidrogenación del grupo VIII dispuesto sustancialmente sobre la superficie de un soporte que comprende carburo de silicio que tiene una superficie específica BET de al menos 10 m²/g, y el catalizador tiene una pérdida por desgaste inicial de acuerdo con la norma ASTM D-4058 de hasta 1,2% en peso y el carburo de silicio es sustancialmente estable en la disolución acuosa en las condiciones de la reacción de hidrogenación, indicado por una pérdida de peso del catalizador de menos de 2% en peso después de 20 días de exposición a una disolución al 20% en peso de ácido tereftálico a 275°C y 5860 kPa manométricos (850 psig). El producto ácido carboxílico aromático con menos impurezas se separa de la disolución de reacción hidrogenada, dejando las impurezas y sus productos hidrogenados sustancialmente en disolución en las aguas madre resultantes.

[0015] En una realización de la invención, el producto ácido carboxílico aromático comprende ácido tereftálico obtenido por una oxidación en fase líquida de un material de alimentación que comprende para-xileno, a un producto que comprende ácido tereftálico y al menos un producto intermedio o subproducto de oxidación.

[0016] En otra realización, el ácido carboxílico aromático comprende ácido tereftálico y al menos una impureza que comprende 4-carboxibenzaldehído, ácido hidroximetil-benzoico, ácido p-toluico, 2,6-dicarboxifluorenona, 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,4',5-tricarboxibifenilo, 2,5-dicarboxifenil-4-carboxifenil-metano, 3,4'- y 4,4'-dicarboxibifenilo, y 2,6-dicarboxifluoreno.

[0017] Sorprendentemente, los autores de la invención han encontrado que la estabilidad en las condiciones de

reacción de los catalizadores usados en el procedimiento de la invención, mejora por el acondicionamiento del soporte usado para hacer los catalizadores de la invención en un medio líquido acuoso o ácido acuoso en condiciones que se acercan a las del procedimiento de hidrogenación. Por consiguiente, se mejora la estabilidad del carburo de silicio en disolución ácida a temperaturas y presiones elevadas, y comprende poner en contacto carburo de silicio que tiene una superficie específica BET de al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$, y una pérdida por desgaste de acuerdo con la norma ASTM D-4058 menor de 1,2% en peso, con un líquido acuoso que comprende hasta 50% en peso de ácido carboxílico orgánico a una temperatura de 100 a 325°C y a una presión de 101,325 a 1013,25 kPa (1 a 100 atmósferas) durante un tiempo eficaz para mejorar la estabilidad en ácido del carburo de silicio. La superficie específica y la pérdida por desgaste del carburo de silicio resultante son retenidas sustancialmente como resultado de dicho contacto.

Descripción detallada

[0018] El procedimiento de acuerdo con la invención proporciona mejoras deseables en la pureza de ácidos carboxílicos aromáticos impuros, típicamente con mejor vida del catalizador y menor obstrucción del reactor y contaminación del producto debido a finos del catalizador, que con los catalizadores soportados sobre carbón. Los procedimientos de purificación de ácidos carboxílicos aromáticos de acuerdo con la invención se pueden llevar a cabo en condiciones más robustas que conducen a mayores rendimientos o tasas de producción que con catalizadores soportados sobre carbón granular como consecuencia de la mejor fortaleza y resistencia al desgaste de los soportes de carburo de silicio de los catalizadores usados de acuerdo con la invención. El mayor tiempo de vida útil de los catalizadores soportados sobre carburo de silicio permite tiempos de operación más largos entre adiciones o sustituciones de catalizador, y se reduce el riesgo de cambios bruscos del reactor debido a la obstrucción con finos de catalizador y partículas de metal de catalizador fugitivas. Los soportes de carburo de silicio y los catalizadores basados en los mismos, también tienen buena resistencia a los entornos ácidos, en especial después de acondicionamiento en líquidos acuosos o ácidos acuosos de acuerdo con un aspecto de la invención. Es significativo que un lecho de catalizador que comprende partículas sólidas de metal de hidrogenación soportado sobre carburo de silicio usado de acuerdo con la invención, soportado o suspendido en una disolución acuosa que contiene hasta 50% en peso de ácido carboxílico aromático a temperaturas de hasta 325°C y a presiones de hasta 10342 kPa manométricos (1500 psig), es sustancialmente resistente a la pérdida de finos de catalizador y metal catalizador durante periodos de tiempo prolongados, y con presencia insignificante de silicio y óxidos de silicio en el producto purificado y los residuos de la disolución de reacción. La resistencia al ácido y a altas temperaturas de los catalizadores los hace versátiles para usar no solo en la purificación de ácidos carboxílicos aromáticos sino también en otros procedimientos realizados a altas temperaturas o que implican reaccionantes, disolventes, productos o subproductos ácidos. La mayor fortaleza y resistencia al desgaste de los catalizadores de hidrogenación soportados sobre carburo de silicio comparado con los catalizadores soportados sobre carbón, junto con su capacidad para aguantar las condiciones ácidas y de alta temperatura en el uso, proporcionan mayores oportunidades para la recuperación de los metales catalizadores y la reutilización de soportes que los soportes de carbón convencionales.

[0019] Los ácidos carboxílicos aromáticos de los productos impuros que se tratan de acuerdo con el procedimiento de la invención para reducir los niveles de impurezas, en general contienen uno o más núcleos aromáticos y de 1 a aproximadamente 4 grupos ácido carboxílico. Los ejemplos incluyen ácido benzoico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido trimésico, ácido trimelítico y ácidos naftalenodicarboxílicos. Los ácidos carboxílicos aromáticos preferidos son ácidos dicarboxílicos con un solo anillo aromático y en especial el ácido tereftálico. En la práctica comercial, estos ácidos a menudo se obtienen por oxidación en fase líquida catalizada por metales pesados de materiales de alimentación que comprenden compuestos aromáticos con sustituyentes oxidables, tales como tolueno, xilenos, trimetilbencenos y naftalatos de dimetilo y dietilo.

[0020] El ácido carboxílico aromático que se va a purificar de acuerdo con la invención también comprende una o más impurezas. En el caso de un ácido carboxílico aromático que comprende un producto bruto obtenido por oxidación en fase líquida de materiales de alimentación que comprenden compuestos aromáticos con grupos sustituyentes oxidables, las impurezas comprenden subproductos o productos intermedios de la oxidación. En el caso de un producto ácido tereftálico bruto obtenido por oxidación en fase líquida de materiales de alimentación tales como p-xileno, los productos intermedios y subproductos de la oxidación comunes son uno o más de 4-carboxibenzaldehído, ácido hidroximetil-benzoico, ácido p-toluico, 2,6-dicarboxifluorenona, 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,4',5'-tricarboxibifenilo, 2,5-dicarboxifenil-4-carboxifenil-metano, 3,4'- y 4,4'-dicarboxibifenilo, y 2,6-dicarboxifluoreno. Entre las impurezas conocidas, se sabe que al menos el 4-carboxibenzaldehído, 2,6-dicarboxifluorenona y 2,6-dicarboxiantraquinona producen o se correlacionan con color del ácido tereftálico o sus poliésteres.

[0021] Más en general, y sin tener en cuenta la fuente o el procedimiento de fabricación del ácido carboxílico aromático que se va a purificar, las impurezas que se pueden hidrogenar de acuerdo con la invención para purificar los ácidos carboxílicos aromáticos en los que están presentes normalmente comprenden uno o más compuestos carbonílicos aromáticos, tales como aldehídos y cetonas aromáticas con uno o más anillos aromáticos. Los ejemplos específicos incluyen benzaldehído, 2-, 3- y 4-carboxibenzaldehídos, 2,6-dicarboxifluorena, 2,4',5-tricarboxibifenilo, 2,5-dicarboxifenil-4-carboxifenil-metano, 3,4'- y 4,4'-dicarboxibifenilo y 2,6-dicarboxiantraquinona. La hidrogenación de dichos compuestos da como resultado la conversión de los grupos carbonilo en los correspondientes grupos hidroxialquilo y alquilo. Las especies hidrogenadas resultantes típicamente son más solubles en disolventes acuosos que las especies carbonílicas originales y que el producto ácido aromático deseado, o son menos coloreadas o menos propensas a impartir color a los poliésteres u otros productos hechos a partir del producto deseado, facilitando de esta forma la separación de los compuestos carbonílicos hidrogenados más solubles del producto deseado por cristalización, y dejando una mayor parte de las especies coloreadas o que forman color en el líquido de reacción o las aguas madre en las cuales cristaliza el producto de reacción. La hidrogenación de acuerdo con la invención es selectiva para las especies carbonílicas, y se desarrolla sin hidrogenación sustancial de los anillos de los carbonilos aromáticos o de los ácidos aromáticos deseados, y también sin descarboxilación o descarboxilación sustancial de los sustituyentes ácido carboxílico en los anillos aromáticos.

[0022] La cantidad de impurezas, tales como subproductos y productos intermedios de la oxidación y/o compuestos carbonílicos aromáticos, presentes en los ácidos carboxílicos aromáticos impuros que se van a tratar de acuerdo con la invención, varía con la naturaleza y la fuente de las impurezas. En general, cualquier cantidad de dichas impurezas puede estar presente sin impedir la eficacia de la invención, aunque si están presentes en niveles suficientemente altos, otras técnicas de separación pueden ser más prácticas o económicamente más eficaces. Los ácidos carboxílicos aromáticos obtenidos en las oxidaciones en fase líquida de materiales de alimentación aromáticos alquílicos, a menudo contienen tanto como de 1 a 2% en peso de impurezas, siendo más común hasta aproximadamente 1% en peso en la práctica comercial.

[0023] La hidrogenación de ácidos carboxílicos aromáticos impuros para reducir los niveles de impurezas de acuerdo con la invención, se lleva a cabo con el ácido impuro en disolución acuosa. El agua es un disolvente preferido para el procedimiento, aunque también se pueden usar ácidos monocarboxílicos inferiores, solos o mezclados con agua. Cuando se usa agua como disolvente de purificación, pueden estar presentes cantidades minoritarias de ácido acético, que es un disolvente común usado en la fabricación de ácidos carboxílicos aromáticos brutos, como resultado de la eliminación incompleta del mismo del producto que se va a purificar u otras fuentes. Las concentraciones del ácido carboxílico aromático impuro que se va a tratar en el disolvente de purificación en general son suficientemente bajas de modo que el ácido impuro está sustancialmente disuelto, y suficientemente altas para las operaciones prácticas del procedimiento y uso eficaz y manejo de los disolventes. De forma adecuada, las disoluciones que comprenden de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 partes en peso de ácido carboxílico aromático impuro por 100 partes en peso de disolución a las temperaturas del procedimiento, proporcionan una solubilidad adecuada para operaciones prácticas. Las disoluciones de alimentación preferidas contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 40% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso de ácido carboxílico aromático impuro a las temperaturas usadas para el tratamiento.

[0024] La purificación de la disolución acuosa se lleva a cabo a temperaturas y presiones elevadas. El intervalo de temperaturas es de 200 a 370°C, siendo preferido de 225 a 325°C y siendo lo más preferido de 240 a 300 °C. La purificación se lleva a cabo a una presión suficiente para mantener una fase líquida que comprende la disolución acuosa de reacción. La presión total es al menos igual, y preferiblemente superior, a la suma de las presiones parciales del hidrógeno gaseoso introducido en el procedimiento y el vapor de agua que se evapora de la disolución acuosa de la reacción a la temperatura de operación. Las presiones preferidas son de 3447 kPa manométricos (500 psig) y más preferiblemente de 6894 kPa manométricos (1000 psig) a 10342 kPa manométricos (1500 psig).

[0025] La disolución acuosa del ácido carboxílico aromático impuro se pone en contacto con hidrógeno en las condiciones de hidrogenación descritas antes, en un recipiente de reacción adecuado capaz de aguantar las temperaturas y presiones a las que se lleva a cabo la hidrogenación, y también la naturaleza ácida de la mezcla de reacción líquida. Una configuración de reactor preferida es un reactor cilíndrico con un eje sustancialmente central colocado con el eje dispuesto en vertical cuando se está usando el reactor. Se pueden usar reactores tanto de flujo ascendente como de flujo descendente. El catalizador típicamente está presente en el reactor en uno o más lechos fijos de partículas mantenidas con un soporte mecánico para sujetar las partículas de catalizador en el lecho mientras se permite el paso relativamente libre de la disolución de la reacción a través del mismo. A menudo se

prefiere un solo lecho de catalizador, aunque también se pueden usar, y pueden proporcionar beneficios, múltiples lechos del mismo o diferentes catalizadores o un solo lecho con diferentes catalizadores en capas, por ejemplo, con respecto al tamaño de partículas, metales catalizadores de hidrogenación o cargas metálicas, o con catalizador y otros materiales tales como abrasivos para proteger el catalizador. Se usan habitualmente soportes mecánicos en forma de tamices de malla planos o una rejilla formada con alambres paralelos espaciados de forma adecuada. Otros medios de retención de catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, un tamiz tubular de Johnson o una placa perforada. El soporte mecánico para el lecho de catalizador se construye con un material que es adecuadamente resistente a la corrosión, debido al contacto con la disolución ácida de la reacción, y suficientemente fuerte para retener el lecho de catalizador. Lo más adecuadamente, los soportes para lechos de catalizador tienen aperturas de aproximadamente 1 mm o menos y están contruidos de metales tales como acero inoxidable, titanio o Hastelloy C.

[0026] En una realización preferida de la invención, la disolución acuosa del ácido carboxílico aromático que se va a purificar se añade al recipiente del reactor a temperatura y presión elevadas en una posición en o cerca de la parte superior del recipiente de reacción, y la disolución fluye hacia abajo por el lecho del catalizador contenido en el recipiente de reacción en presencia de hidrógeno gaseoso, en el que las impurezas son reducidas con hidrógeno, en muchos casos formando productos hidrogenados con mayor solubilidad en la mezcla de reacción que el ácido carboxílico aromático deseado o con menos color o tendencia a formar color. En dicho modo preferido, el ácido carboxílico se purifica y el producto purificado se saca del recipiente del reactor en una posición en o cerca de la parte inferior o el fondo del reactor.

[0027] El reactor se puede hacer funcionar en varios modos. En un modo de funcionamiento, se puede mantener un nivel de líquido predeterminado en el reactor y, para una presión del reactor dada, se puede alimentar hidrógeno a una velocidad suficiente para mantener el nivel de líquido predeterminado. La diferencia entre la presión del reactor real y la presión de vapor de la disolución de purificación vaporizada presente en la cámara de aire del reactor, es la presión parcial de hidrógeno en la cámara de aire. Alternativamente, el hidrógeno se puede alimentar mezclado con un gas inerte tal como nitrógeno o vapor de agua, en cuyo caso la diferencia entre la presión del reactor real y la presión de vapor de la disolución de la reacción vaporizada presente es la presión parcial combinada del hidrógeno y el gas inerte mezclado con el mismo. En este caso la presión parcial de hidrógeno se puede calcular a partir de las cantidades relativas de hidrógeno y gas inerte conocidas presentes en la mezcla.

[0028] En otro modo de operación, el reactor se puede cargar con la mezcla de reacción líquida acuosa de modo que no hay espacio de vapor en el reactor. En dicha realización, el reactor funciona como un sistema completamente hidráulico, alimentándose el hidrogeno disuelto al reactor por control de flujo. En dicha realización, la concentración de hidrógeno en disolución se puede modular ajustando el caudal de hidrógeno al reactor. Si se desea, se puede calcular un valor de pseudopresión parcial de hidrógeno a partir de la concentración de hidrógeno en la disolución que, a su vez, se puede correlacionar con el caudal de hidrógeno al reactor.

[0029] En el funcionamiento, dicho control del procedimiento se realiza ajustando la presión parcial de hidrógeno, la presión parcial de hidrógeno en el reactor preferiblemente está en el intervalo de 69 a 1379 kPa (10 lb/in² manométricas a 200 lb/in² manométricas) o superior, dependiendo de la escala de presión del reactor, niveles de impurezas del ácido carboxílico aromático impuro, actividad y edad del catalizador y otras consideraciones que conocen los expertos en la materia. En el modo de funcionamiento en el que el control del procedimiento se realiza ajustando directamente la concentración de hidrógeno en la disolución de alimentación, está última normalmente es menos que saturada con respecto al hidrógeno y el propio reactor está hidráulicamente completo. Por lo tanto, un ajuste del caudal de hidrógeno al reactor dará como resultado el control deseado de la concentración de hidrógeno en la disolución.

[0030] La velocidad espacial, descrita como el peso de ácido aromático impuro por peso de catalizador por hora, durante la hidrogenación es típicamente de aproximadamente 1 h⁻¹ a aproximadamente 25 h⁻¹, y preferiblemente de aproximadamente 2 h⁻¹ a aproximadamente 15 h⁻¹. El tiempo de permanencia de la corriente líquida de purificación en el lecho del catalizador varía dependiendo de la velocidad espacial.

[0031] Después de hidrogenación, la corriente hidrogenada que comprende el ácido carboxílico aromático y las impurezas aromáticas hidrogenadas que tienen mayor solubilidad en el líquido de reacción acuoso que sus precursores sin hidrogenar, se enfría para separar un ácido carboxílico aromático sólido purificado del líquido de reacción hidrogenado, dejando un producto líquido, con frecuencia denominado aguas madre de purificación, en el que permanecen disueltas las impurezas hidrogenadas. La separación normalmente se logra enfriando a una temperatura de cristalización que es suficientemente baja para que se produzca la cristalización del ácido aromático

purificado, produciendo de esta forma cristales en la fase líquida. La temperatura de cristalización es suficientemente alta de modo que las impurezas y sus productos de reducción que resultan de la hidrogenación, permanecen disueltos en la fase líquida. Las temperaturas de cristalización en general están en el intervalo de hasta 160°C y preferiblemente de hasta aproximadamente 150°C. En operaciones continuas, la separación normalmente
 5 comprende la eliminación de la disolución de la reacción hidrogenada del reactor de purificación y la cristalización del ácido carboxílico aromático en uno o más recipientes de cristalización. Cuando se lleva a cabo en una serie de etapas o recipientes de cristalización separados, las temperaturas en las diferentes etapas o recipientes pueden ser las mismas o diferentes y preferiblemente disminuyen desde cada etapa o recipiente al siguiente. Después, el producto ácido carboxílico aromático purificado cristalizado, se recupera de las aguas madres, que incluyen las
 10 impurezas hidrogenadas disueltas en las mismas. La recuperación del producto purificado cristalizado normalmente se lleva a cabo por centrifugación o por filtración. La integridad física y estabilidad química de los catalizadores usados de acuerdo con la invención son tales que el contenido de silicio/sílice de los productos ácidos carboxílicos aromáticos purificados obtenidos del procedimiento de la invención, típicamente es menor de aproximadamente 15 ppmp, y preferiblemente menor que aproximadamente 10 ppmp. El contenido de silicio de las aguas madre de la
 15 purificación que quedan después de la separación del producto ácido carboxílico aromático purificado de la disolución de la reacción hidrogenada es menor de aproximadamente 500 ppmp y preferiblemente menor de aproximadamente 100 ppmp.

[0032] Las configuraciones del reactor de purificación y el lecho de catalizador y los detalles de funcionamiento y técnicas de cristalización y recuperación del producto y el equipamiento útil en el procedimiento de acuerdo con la invención, se describen con mayor detalle en los documentos US 4.629.715, US 4.892.972, US 5.175.355, US 5.354.898, US 5.362.908 y US 5.616.792.

[0033] El catalizador usado en el procedimiento de la invención comprende un soporte de superficie específica relativamente alta que comprende carburo de silicio y uno o más metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos (versión de IUPAC) que tienen actividad catalítica para la hidrogenación de impurezas en productos ácidos carboxílicos aromáticos impuros, tales como productos intermedios y subproductos de oxidación y/o especies carbonílicas aromáticas. Los metales catalizadores adecuados incluyen paladio, platino, rodio, osmio, rutenio, iridio y combinaciones de los mismos. El paladio o combinaciones de dichos metales que incluyen paladio, son los más
 25 preferidos. Las cargas adecuadas de metal en general son de 0,1% en peso a 5% en peso basado en el peso total del soporte y el metal o metales catalizadores. Los catalizadores preferidos para la conversión de las impurezas presentes en los productos ácidos carboxílicos aromáticos impuros que comprenden ácido tereftálico bruto obtenido por la oxidación en fase líquida de un material de alimentación que contiene para-xileno, contienen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 0,2 a
 30 aproximadamente 1% en peso de metal de hidrogenación. Para dichos usos, lo más preferiblemente el metal comprende paladio.

[0034] Para aplicaciones prácticas, el catalizador se usa lo más preferiblemente en forma de partículas, por ejemplo como pelets, extruido, esferas o gránulos, aunque también son adecuadas otras formas sólidas. El tamaño de partículas del catalizador se selecciona de modo que se mantenga fácilmente un lecho de partículas de catalizador en un reactor adecuado para el procedimiento de purificación, pero que permita el flujo de la mezcla de reacción de purificación a través del lecho sin una caída indeseable de presión. El tamaño medio de partículas preferidos es tal que las partículas de catalizador pasen a través de un tamiz de n° de malla 2 pero que sean retenidas en un tamiz de n° de malla 24 (tamiz U.S. estándar) y más preferiblemente que pasen a través de un tamiz
 40 de n° de malla 4 pero que sean retenidas en un tamiz de n° de malla 12, lo más preferiblemente tamiz de n° de malla 8.

[0035] El catalizador usado en el procedimiento de la invención tiene una superficie específica BET de al menos 10 m²/g. Aunque es baja comparada con las superficies específicas de los catalizadores soportados sobre carbón convencionales, las superficies específicas en general son un orden de magnitud mayores que las de los carburos de silicio convencionales usados como abrasivos y son satisfactorias para usar de acuerdo con el procedimiento de la invención. Preferiblemente, las superficies específicas de los catalizadores son aproximadamente 15 y más preferiblemente al menos 20 m²/g. La superficie específica del catalizador se puede atribuir sustancialmente a la superficie específica del soporte, y aunque se cree que en general los carburos de silicio de superficies específicas
 50 altas conocidas tienen superficies específicas en el intervalo de 10 a 200 m²/g, se contemplan carburos de silicio con superficies específicas todavía mayores y catalizadores que comprenden dichos soportes y uno o más metales catalizadores de hidrogenación como se describe en el presente documento, de acuerdo con la invención, con la condición de que sean resistentes al desgaste y estables en disoluciones acuosas ácidas a las temperaturas elevadas descritas en el presente documento.

5 [0036] La resistencia al desgaste de los catalizadores usados en el procedimiento de la invención se determina de acuerdo con la norma ASTM D-4058, con una pérdida por desgaste de los catalizadores antes de usar en el procedimiento de la invención, también denominado en el presente documento como pérdida por desgaste inicial, que es menor de 1,2% en peso y preferiblemente menor de 1% en peso. La resistencia al desgaste de los catalizadores se puede atribuir a la del soporte de carburo de silicio incluido en el catalizador. La resistencia al desgaste de los carburos de silicio de superficie específica relativamente alta usados como soportes de acuerdo con la invención, es significativamente mayor que la de los carbones convencionales usados como soportes para catalizadores para la purificación de ácidos carboxílicos aromáticos.

10

[0037] Los catalizadores usados en el procedimiento de la invención presentan una estabilidad sorprendente en disoluciones acuosas ácidas, incluso a las temperaturas y presiones elevadas usadas en el procedimiento de la invención. En general, el catalizador pierde menos de 2% de su peso y preferiblemente no más de 1% en peso, después de 20 días de exposición a disolución al 20% en peso de ácido tereftálico a 275°C y 5860 kPa manométricos (850 psig).

15

[0038] El soporte de carburo de silicio usado para preparar los catalizadores usados en el procedimiento de la invención en general tiene superficies específicas BET y resistencia al desgaste según la norma ASTM D-4058 como se ha descrito antes en relación con los propios catalizadores. La estabilidad en ácido de los soportes es mayor que la de los carburos de silicio descritos en el documento US 3.584.039. Los soportes se pueden obtener por cualquier técnica adecuada para hacer carburos de silicio resistentes al desgaste con superficie específica relativamente alta, tal como por reacción a alta temperatura de un compuesto de silicio que se volatiliza a la temperatura de reacción con un carbón de superficie específica alta. Los ejemplos de procedimientos para preparar carburos de silicio resistentes al desgaste con superficie específica alta, se encuentran en los documentos US 4.914.070, US 5.427.761 y otras patentes citadas en el presente documento. En una realización de la invención, el carburo de silicio comprende cristalitas beta, y preferiblemente con una ausencia sustancial de cristalitas alfa, es una forma preferida de carburo de silicio. El documento US 6.184.178 describe la preparación de un carburo de silicio en forma de cristalitas beta.

20

25

30 [0039] Un ejemplo específico del soporte de carburo de silicio con superficie específica alta para hacer los catalizadores usados de acuerdo con el procedimiento de la invención, es un carburo de silicio que está disponible en el comercio en SICAT Corporation como CTS-10 en forma de extruido de 3 mm de diámetro y que tiene una superficie específica BET de 21 m²/g, y pérdida por desgaste según la norma ASTM D4058 de 1/2 a 1% en peso.

30

35 [0040] El catalizador usado en el procedimiento de la invención se puede hacer por cualquier procedimiento adecuado para depositar metal catalizador sustancialmente sobre la superficie de un soporte. Típicamente, las partículas del soporte, tales como pelets, gránulos, extruido, se ponen en contacto con una disolución de metal catalizador o un compuesto del mismo en agua u otro disolvente que es inerte para el soporte y se puede eliminar fácilmente, después de lo cual se elimina el disolvente, tal como por secado a temperatura ambiente o elevada. Las técnicas de mojado incipiente en las que un soporte se pone en contacto con una disolución del compuesto metal catalizador en una cantidad que solo moja el soporte y después el soporte mojado resultante se seca, son conocidas y adecuadas para la fabricación de los catalizadores. Otras técnicas, tales como la pulverización de una disolución del compuesto metal catalizador sobre el soporte de carburo de silicio también son adecuadas. Los compuestos metales catalizadores adecuados son bien conocidos e incluyen nitratos y cloruros, siendo los ejemplos específicos cloruro de paladio y nitrato de paladio, los cuales son ambos solubles en agua. También se pueden usar tratamientos posteriores, tales como calcinaciones a alta temperatura en presencia de aire o nitrógeno, y reducción con hidrógeno, si se desea y pueden dar catalizadores con ventajas adicionales o características de interés. El tratamiento previo de las partículas de carburo de silicio usadas para la preparación del catalizador poniendo el contacto las mismas con agua o una disolución acuosa ácida a temperaturas y presiones suficientes para evaporar el líquido acuoso mientras se mantiene una fase líquida, es beneficioso para mejorar la estabilidad en ácido acuoso del carburo de silicio y los catalizadores preparados a partir de los mismos, en las condiciones de hidrogenación usadas de acuerdo con el procedimiento de la invención. Preferiblemente, las partículas de carburo de silicio se tratan con una disolución acuosa que comprende hasta 50% en peso de ácido carboxílico orgánico a temperaturas en el intervalo de 100 a 325°C y presiones de 101,325 a 10132,5 kPa (de 1 a 100 atmósferas). En la práctica son adecuados tiempos de tratamiento de 1 a 24 horas.

35

40

45

50

55

[0041] En una realización más específica de la invención, el producto ácido carboxílico aromático que se va a purificar de acuerdo con la invención, comprende un producto ácido carboxílico aromático bruto obtenido por oxidación en fase líquida de un material de alimentación que comprende al menos un compuesto aromático con

sustituyentes oxidables a grupos ácido carboxílico. Dichas oxidaciones normalmente se llevan a cabo en una mezcla de reacción en fase líquida que comprende un disolvente ácido monocarboxílico y agua con oxígeno en presencia de un catalizador de metal pesado.

- 5 **[0042]** Los materiales de alimentación para la fabricación de dichos productos ácidos aromáticos brutos en general comprenden un hidrocarburo aromático sustituido con al menos un grupo que se puede oxidar a un grupo ácido carboxílico. El sustituyente o los sustituyentes oxidables pueden ser un grupo alquilo, tal como metilo, etilo o isopropilo que contiene oxígeno, tal como un grupo hidroxialquilo, formilo o ceto. Los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. La parte aromática de los compuestos de la materia prima pueden ser un núcleo de benceno o
10 pueden ser bi o policíclicos, tal como con un núcleo de naftaleno. El número de sustituyentes oxidables en la parte aromática del compuesto de la materia prima puede ser igual al número de sitios disponibles en la parte aromática, pero en general es menor que todos dichos sitios, preferiblemente de 1 a aproximadamente 4 y más preferiblemente de 1 a 3. Los ejemplos de compuestos de alimentación útiles incluyen tolueno, etilbenceno, o-xileno, p-xileno, m-xileno, 1-formil-4-metilbenceno, 1-hidroximetil-4-metilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1-formil-2,4-dimetilbenceno,
15 1,2,4,5-tetrametilbenceno, y compuestos de naftaleno sustituidos con alquilo, acilo, formilo e hidroximetilo, tales como 2,6- y 2,7-dimetilnaftaleno, 2-acil-6-metilnaftaleno, 2,6-dietilnaftaleno, 2-formil-6-metilnaftaleno y 2-metil-6-etilnaftaleno.

- [0043]** Para la fabricación de un producto ácido aromático bruto por oxidación de los correspondientes precursores aromáticos de la alimentación, p. ej., fabricación de ácido isoftálico a partir de bencenos meta-disustituidos, ácido tereftálico a partir de bencenos para-disustituidos, ácido trimelítico a partir de bencenos 1,2,4-trisustituidos, ácidos naftalenodicarboxílico a partir de naftaleno disustituidos, se prefiere usar materiales de alimentación relativamente puros, y más preferiblemente, materiales de alimentación en los que el contenido del precursor correspondiente del ácido deseado es al menos aproximadamente 95% en peso, y más preferiblemente al menos 98% o incluso
25 superior. Una alimentación aromática para usar en la fabricación de ácido tereftálico comprende para-xileno. Una alimentación preferida para el ácido isoftálico comprende meta-xileno. Una alimentación preferida para el ácido trimelítico comprende 1,2,4-trimetilbenceno.

- [0044]** El gas oxidante usado para las oxidaciones en fase líquida comprende oxígeno molecular. Se usa el aire de forma conveniente como fuente de oxígeno molecular. También son útiles el aire enriquecido en oxígeno, oxígeno puro y otras mezclas gaseosas que comprenden al menos aproximadamente 10% de oxígeno molecular.
30

- [0045]** Los catalizadores usados en dichas oxidaciones en fase líquida comprenden materiales que son eficaces para catalizar la oxidación de la alimentación de hidrocarburo aromático en ácido carboxílico aromático. Preferiblemente, el catalizador es soluble en
35

- [0046]** el cuerpo líquido de la reacción de oxidación para promover el contacto entre el catalizador, oxígeno y la alimentación líquida; sin embargo, también se pueden usar catalizadores o componentes de catalizadores heterogéneos. Típicamente, el catalizador comprende al menos un componente de metal pesado tal como un metal con un peso atómico en el intervalo de aproximadamente 23 a aproximadamente 178. Los ejemplos incluyen, cobalto, manganeso, vanadio, molibdeno, cromo, hierro, níquel, zirconio, cerio o un lantánido tal como hafnio. Preferiblemente, se usa un catalizador que comprende uno o ambos de cobalto y manganeso. Las formas solubles de estos metales incluyen bromuros, alcanosatos y bromoalcanosatos; los ejemplos específicos incluyen acetato y bromuro de cobalto, acetato de zirconio y acetato y bromuro de manganeso.
40

- [0047]** El catalizador se usa preferiblemente en combinación con un promotor. El promotor se usa para promover la actividad de oxidación del metal catalizador, preferiblemente sin generación de tipos o niveles indeseables de subproductos, y preferiblemente se usa en una forma que es soluble en la mezcla de reacción líquida. Preferiblemente, el promotor comprende bromo, incluyendo sus formas elemental, iónica u orgánica. Los ejemplos incluyen HBr, NaBr, KBr, NH₄Br, bromobencenos, bromuro de bencilo, ácido bromoacético, ácido dibromoacético,
50 tetrabromoetano, dibromuro de etileno y bromuro de bromoacetilo. Otros promotores incluyen aldehídos y cetonas, tales como acetaldehído y etilmetilcetona.

- [0048]** En el procedimiento se usa de forma adecuada un disolvente para el material de alimentación, los materiales de catalizador solubles y el promotor. Se prefieren los disolventes que comprenden un ácido carboxílico acuoso y en especial un ácido (alquil inferior (p. ej., C₁₋₆))-monocarboxílico, porque tienen tendencia a ser solo moderadamente propensos a la oxidación en las condiciones de la reacción de oxidación típicas usadas para la fabricación de ácidos aromáticos, y pueden potenciar los efectos catalíticos en la oxidación. Los ejemplos específicos de ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico y mezclas de los mismos. El etanol y otros materiales codisolventes que oxidan los ácidos monocarboxílicos en las
55

condiciones de reacción de oxidación de ácidos aromáticos, también se pueden usar como tales o combinados con ácidos carboxílicos con buenos resultados.

[0049] Las proporciones de la alimentación, catalizador, oxígeno y disolvente no son críticas y varían no solo con la elección de los materiales de la alimentación y el producto deseado, sino también de la elección del equipamiento del procedimiento y factores de funcionamiento. Las relaciones en peso de disolvente a alimentación están de forma adecuada en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1. El oxígeno se usa típicamente en al menos una cantidad estequiométrica basada en la alimentación pero no tan grande que el oxígeno sin reaccionar que escapa del cuerpo líquido a la fase gaseosa superior forme una mezcla inflamable con otros componentes de la fase gaseosa. Los catalizadores se usan de forma adecuada en pesos que proporcionan de aproximadamente 100 a aproximadamente 3000 ppm de metal catalizador basado en el peso de la alimentación. Las concentraciones de promotor en general también estarán en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 3000 ppm basado en el peso de la alimentación líquida, con de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 átomos-miligramo de promotor usados adecuadamente por átomo-miligramo de metal catalizador.

[0050] La oxidación de los materiales de alimentación aromáticos al producto bruto que comprende ácido aromático, se lleva a cabo en condiciones de reacción de oxidación. Las temperaturas en el intervalo de aproximadamente 120 a aproximadamente 250°C en general son adecuadas, siendo preferido de aproximadamente 150 a aproximadamente 230°C. La presión en el recipiente de reacción es al menos suficientemente alta para mantener una fase líquida sustancial que comprende la alimentación y el disolvente en el recipiente. En general, son adecuadas presiones de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 kg/cm² manométricos, variando las presiones preferidas para los procedimientos particulares con las composiciones de la alimentación y el disolvente, temperaturas y otros factores. Los tiempos de permanencia del disolvente en el recipiente de reacción pueden variar según sea adecuado para los rendimientos y condiciones dadas, siendo en general adecuado de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 min para una variedad de procedimientos. Para procedimientos en los que el producto ácido aromático es sustancialmente soluble en el disolvente de reacción, tal como en la fabricación de ácido trimelítico por oxidación de pseudocumeno en disolvente ácido acético, las concentraciones de sólidos en el cuerpo líquido son insignificantes. En otros procedimientos, tales como la oxidación de xilenos a ácidos isoftálico o tereftálico, el contenido de sólidos puede ser tan alto como aproximadamente 50% en peso del cuerpo de reacción líquido, siendo más típicos niveles de aproximadamente 10 a aproximadamente 35. Como apreciarán los expertos en la fabricación de ácidos aromáticos, las condiciones y parámetros de funcionamiento preferidos varían con diferentes productos y procedimientos y pueden variar dentro o incluso fuera de los intervalos especificados antes.

[0051] Los productos ácidos carboxílicos aromáticos brutos de dichos procedimientos de oxidación en fase líquida incluyen impurezas que comprenden productos intermedios y subproductos de oxidación, que típicamente incluyen una o más especies carbonílicas aromáticas que producen o se correlacionan con color en el producto ácido aromático deseado o en los poliésteres hechos a partir de estos. Los ejemplos de estos productos intermedios y subproductos incluyen aldehídos y cetonas tales como carboxibenzaldehídos, fluorenonas y dicarboxiantraquinonas descritas antes. Las impurezas en niveles de hasta 2% en peso o incluso superiores, dependiendo de los materiales de alimentación, los parámetros de funcionamiento y la eficacia del procedimiento, no son poco comunes y pueden ser suficientes para afectar a la calidad del producto del producto ácido carboxílico deseado o los productos del mismo agua abajo.

[0052] En una realización particular, la invención se usa para la fabricación de un ácido carboxílico aromático purificado que comprende ácido tereftálico, a partir de un producto ácido carboxílico aromático bruto que comprende ácido tereftálico e impurezas obtenidas por oxidación en la fase líquida en ebullición de una alimentación de hidrocarburo aromático que comprende para-xileno. El ácido acético o ácido acético acuoso es un disolvente preferido, siendo preferida una relación de disolvente a alimentación de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 5:1. El catalizador preferiblemente comprende cobalto, manganeso o una combinación de los mismos, y se usa preferiblemente una fuente de bromo soluble en un disolvente como promotor. Preferiblemente se usan el cobalto y el manganeso en cantidades que proporcionan de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 ppmp basado en el peso de la alimentación. El bromo preferiblemente está presente en una cantidad tal que la relación en átomos de bromo a metal catalizador es de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 1,5:1.

[0053] El gas que contiene oxígeno se proporciona a la mezcla de reacción en fase líquida a una velocidad eficaz para proporcionar al menos aproximadamente 3 moles de oxígeno molecular por mol de material de alimentación aromático y, junto a la eliminación de los gases de descarga del reactor, de modo que el oxígeno sin reaccionar en el espacio de vapor por encima del cuerpo de reacción líquido está por debajo del límite inflamable. Cuando el aire es la fuente de oxígeno, el límite es aproximadamente 8% en moles, cuando se mide después de la separación de

los compuestos condensables.

[0054] La oxidación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas de aproximadamente 160 a aproximadamente 225°C, a presiones de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 kg/cm² manométricos. En dichas condiciones, el contacto del oxígeno y el material de alimentación en el cuerpo líquido da como resultado la formación de cristales de ácido tereftálico sólidos, típicamente en forma finamente dividida. El contenido de sólido en la suspensión líquida en ebullición típicamente está en el intervalo de aproximadamente 40% en peso y preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 35% en peso, y el contenido de agua típicamente es de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso basado en el disolvente. La ebullición del cuerpo líquido para controlar la reacción exotérmica hace que componentes volatilizables del cuerpo líquido, incluyendo el disolvente y agua de la reacción, vaporicen dentro del líquido. El oxígeno sin reaccionar y los componentes vaporizados en el líquido escapan del líquido al espacio del reactor por encima del líquido. Otras especies, por ejemplo nitrógeno y otros gases inertes que están presentes si se usa aire como fuente de oxígeno, óxidos de carbono y subproductos vaporizados, p. ej., acetato de metilo y bromuro de metilo, también pueden estar presentes en el vapor de la parte superior.

[0055] El producto bruto de la oxidación se separa de la mezcla de reacción líquida, típicamente por cristalización a temperatura y presión reducidas, y el sólido resultante se recupera por filtración o centrifugación. El ácido tereftálico bruto recuperado comprende 4-carboxibenzaldehído, típicamente en cantidades en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 5000 ppmp, y con frecuencia hasta varios cientos de ppmp de formadores de color tales como 2,6-dicarboxifluorenona y 2,6-dicarboxiantraquinona. La purificación del producto bruto de acuerdo con la invención típicamente reduce los niveles de 4-carboxibenzaldehído en el ácido tereftálico purificado a menos de aproximadamente 100 ppmp, preferiblemente aproximadamente 25 ppmp o menos, y concentraciones de formadores de color en cantidades insignificantes.

[0056] La invención se describe además en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

[0057] Se preparó un catalizador con paladio soportado sobre carburo de silicio (Pd/SiC) usando un carburo de silicio en forma de un extruido de 3 mm de diámetro que tiene una superficie específica BET de 21 m²/g. El carburo de silicio, identificado como CTS-10 de SICAT Corporation, tiene un contenido de impurezas metálicas menor de aproximadamente 0,5% en peso y carece sustancialmente de sílice y cristalitas de carburo de silicio alfa.

[0058] El catalizador se preparó por un procedimiento de mojado incipiente en el que 1,36 g de nitrato de paladio hidrato (38,61% en peso de Pd) se disolvieron primero en 16 ml de agua desionizada a la que se habían añadido unas gotas de ácido nítrico concentrado. La disolución turbia resultante después se añadió a 50 g de carburo de silicio en una botella de vidrio y la botella se agitó suavemente durante varios minutos para mezclar bien la disolución y los sólidos. Después se dejó que los sólidos se secan a temperatura ambiente con un flujo de nitrógeno gaseoso hasta que el líquido se había evaporado. Los sólidos secados se cargaron en un reactor autoclave de titanio en el que se cargó hidrógeno a una presión de 1379 kPa (200 psi) y el autoclave se calentó gradualmente a lo largo de aproximadamente 1/2 h a aproximadamente 121°C y después se dejó enfriar, después de lo cual se retiró el catalizador y se secó en un horno a vacío a aproximadamente 66°C durante la noche. El análisis de plasma acoplado inductivamente del sólido resultante mostró que contenía 0,89% en peso de Pd, calculado como metal.

[0059] La actividad del catalizador de paladio soportado sobre carburo de silicio resultante para la purificación de un ácido tereftálico impuro que contenía 4-carboxibenzaldehído (4-CBA) se determinó por un ensayo de reacción en autoclave discontinuo. El producto impuro era un producto ácido tereftálico bruto que comprendía ácido tereftálico y aproximadamente 3000 ppmp de 4-CBA que se había preparado comercialmente por reacción en fase líquida de p-xileno con oxígeno en ácido acético de disolvente usando un catalizador promovido por bromo que contenía cobalto y manganeso a temperatura y presión elevadas.

[0060] Se disolvió una cantidad de 290 g de producto ácido tereftálico bruto en 1160 g de agua desionizada calentado a aproximadamente 277°C y agitando a 300 rpm en un reactor autoclave de titanio discontinuo agitado de 3,78 litros (1 galón). El reactor tenía una cesta de cribado de alambre de titanio de n° de malla 20 que contenía 10 cc del catalizador de Pd/SiC suspendido por encima de la fase líquida en el reactor. El peso del catalizador en la cesta de cribado era 8,3 g. Se añadió hidrógeno al autoclave a una presión de 345 kPa absolutos (50 psia). La velocidad de agitación del agitador se aumentó a 1000 rpm y la cesta de cribado con catalizador se bajó a la fase líquida del

autoclave. Se extrajeron muestras de líquido en distintos tiempos después de empezar la reacción y se analizaron por electroforesis capilar el 4-CBA, ácido p-toluico ("PTOL") y ácido benzoico ("BA"). Los resultados se muestran en la siguiente tabla 1.

5 TABLA 1

Tiempo después de inicio (min)	4-CBA (ppmp)	PTOL (ppmp)	BA (ppmp)
0	3024	236	435
10	2470	897	868
20	1393	1083	847
30	891	1390	982
60	288	1874	1094
120	93	2975	1641

[0061] Para comparación, se repitió el procedimiento descrito antes usando el carburo de silicio sin paladio añadido. Los resultados se dan en la tabla 2.

10 TABLA 2

Tiempo después de inicio (min)	4-CBA (ppmp)	PTOL (ppmp)	BA (ppmp)
0	3107	302	644
10	3271	293	560
20	3704	320	665
30	3943	364	804
60	3356	320	753
120	3626	431	1194

[0062] El ejemplo 1 y las tablas 1 y 2 indican que el procedimiento usando el catalizador soportado sobre carburo de silicio de superficie específica alta era muy eficaz en la reducción de la concentración de 4-CBA en la disolución de ácido tereftálico. Se observó en el procedimiento la producción concomitante de ácido p-toluico que es un producto de hidrogenación del 4-CBA que es mucho más fácil de separar del ácido tereftálico por cristalización. El carburo de silicio sin paladio esencialmente no presentó actividad para la conversión del 4-CBA o producción de ácido p-toluico.

20 Ejemplo 2

[0063] En una muestra de catalizador que contenía paladio al 0,9% en peso soportado sobre carburo de silicio como se usó en el ejemplo 1 y hecho por las etapas de impregnación por mojado incipiente y reducción con hidrógeno sustancialmente como en el ejemplo 1, se analizó la superficie específica por el procedimiento BET. La superficie específica era 20 m²/g.

Ejemplo 3

[0064] Para evaluar la degradación física de los catalizadores soportados sobre carburo de silicio, tal como por abrasión o presión, se ensayó el desgaste y la abrasión en una muestra de 100 g de material de carburo de silicio usado en el ejemplo 1 de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM D 4058. La muestra se rotó durante 30 min a 60 rotaciones por min, correspondiente a 1800 rotaciones totales en un tambor cilíndrico de metal con un deflector interno. Después de rotarlo en el tambor, el material de carburo de silicio se retiró y se pasó por un tamiz de n° de malla 20 ASTM con un tamaño de aberturas de 850 µm. Para comparación, se ensayó de la misma forma una muestra de un catalizador comercial convencional para la purificación de ácido tereftálico que contenía 0,5% en peso de paladio soportado sobre carbón granular de n° de malla 4-8.

[0065] El peso de la muestra de carburo de silicio que pasaba a través del tamiz de ensayo era 0,76 g, que correspondía a una pérdida de 0,76% en peso en el ensayo de ASTM. A diferencia de esto, una media de dos ensayos del catalizador soportado sobre carbón mostraron que pasaban 1,4-1,5 g a través del tamiz de ensayo, que representa una pérdida de 1,4-1,5% en peso, o esencialmente el doble que el carburo de silicio.

Ejemplo 4

[0066] En este ejemplo se estudió la estabilidad de los soportes de carburo de silicio de superficie específica alta en agua y en una disolución acuosa de ácido tereftálico, a las temperaturas y presiones del procedimiento de purificación.

5 **[0067]** Se puso una muestra de 100,9 g de carburo de silicio en forma de pelets extruidos de 3 mm de diámetro y que tenían una superficie específica BET de 21 m²/g y pérdida por desgaste menor de 1% de acuerdo con la norma ASTM D 4058 en una cesta de cribado de alambre, que después se puso en un reactor autoclave de titanio discontinuo de 3,78 litros (1 galón), equipado con un rotor interno. El reactor se cargó con 2 litros de agua desionizada, después de lo cual se presurizó a aproximadamente 6550 kPa manométricos (950 psig), se calentó a
10 aproximadamente 280°C y se agitó por rotación del rotor a una velocidad de 300 rpm. El reactor se mantuvo en estas condiciones durante aproximadamente 1 h y después se despresurizó para drenar el agua. La carga del reactor con un volumen de agua de 2 litros de nueva aportación, presurización, calentamiento y agitación del reactor, se repitieron dos veces más. Después de completarse la tercera exposición, el autoclave se dejó enfriar y se retiraron los pelets, se secaron en un horno de vacío y se pesaron.

15 **[0068]** Los pelets secos pesaban 96,9 g, indicando una pérdida de peso de 3,9% en peso. La pérdida de peso se podía haber atribuido a la sílice presente en la superficie de la muestra de carburo de silicio inicial.

20 **[0069]** Los pelets de carburo de silicio usados en el ensayo de estabilidad en agua descritos antes se cargaron en una cesta de cribado y después se pusieron dentro de un autoclave como en el ensayo de estabilidad en agua. Se añadieron 2,22 kg de una disolución acuosa de ácido tereftálico al 20% en peso al autoclave y el autoclave se calentó a 277°C y se presurizó con hidrógeno a aproximadamente 5861 kPa manométricos (850 psig). La muestra se mantuvo en estas condiciones durante 21 días. Se tomaron periódicamente muestras de la disolución, se filtraron para separar los sólidos y se analizó el contenido de silicio en los sólidos y el filtrado resultantes. Después de 21
25 días la muestra se retiró del autoclave, se lavó para eliminar el ácido tereftálico, se secó y se volvió a pesar. La muestra pesaba 95,8 g, que correspondía a una pérdida de peso de aproximadamente 1,1% en peso.

[0070] El contenido de silicio de los sólidos y el filtrado separados durante el ensayo era el siguiente:

Tiempo de toma de muestra (después de inicio del ensayo)	Contenido de Si (ppmp) en	
	Sólido filtrado	Filtrado
0	115	41
1 hora	345	190
1 día	335	500
2 días	260	540
3 días	340	525
7 días	250	590
9 días	270	620
14 días	190	630
17 días	190	660

30

Ejemplo 5

[0071] Compartimentos separados de una cesta de cribado de alambre de titanio con compartimentos, se cargaron con cantidades pesadas de muestras de carburo de silicio designadas 5A y 5B, ambas de SICAT Corporation, en
35 forma de extruidos de 3 mm de diámetro. Los pesos de las muestras cargadas en los compartimentos de la cesta eran 189,1 g de muestra 5A y 233,5 g de muestra 5B. El análisis por difracción de rayos X de la muestra 5A indicaba que era predominantemente carburo de silicio en forma cristalina beta.

[0072] La cesta de cribado cargada con las cantidades pesadas de las muestras 5A y 5B se puso en un lecho de catalizador de paladio soportado sobre carbón convencional en un reactor de escala comercial usado para la purificación de ácido tereftálico impuro y se dejó que permaneciera en el lecho durante un periodo de ensayo de 133 días durante el cual el reactor se hizo funcionar de forma sustancialmente continua para la fabricación de ácido tereftálico purificado a partir de una disolución en agua de ácido tereftálico impuro aproximadamente al 25-30% en peso hecha por oxidación en fase líquida de p-xileno. Las condiciones de funcionamiento del reactor típicas durante
45 el periodo de ensayo incluían una temperatura de aproximadamente 275-285°C, presión del reactor de aproximadamente 6895-8274 kPa manométricos (1000-1200 psig), velocidad de alimentación del líquido de aproximadamente 2082-2650 litros (550-700 galones) por minuto y un caudal de hidrógeno gaseoso de

aproximadamente 1,415-2-549 m²/min (50-90 ft³/min estándar ("scfm")). Al final del periodo de ensayo, el reactor se lavó por barrido con agua desionizada, se enfrió, se lavó con disolución diluida de hidróxido sódico durante 2,5 h, y después se lavó con agua desionizada. La cesta de cribado se sacó del reactor y se secó en un horno de vacío a 70°C. Las muestras se sacaron de la cesta para la inspección y el análisis.

5

[0073] La inspección visual de las muestras sacadas de la cesta de cribado después del ensayo no mostraban un daño evidente. Se midieron los diámetros del extruido de ambas muestras y se encontró que estaban dentro del 2% de sus diámetros iniciales de 3 mm.

10 **[0074]** Las muestras 5A y 5B retiradas de la cesta de cribado se pesaron. La muestra 5A pesaba 163,3 g, indicando una pérdida de 13,6% en peso de la carga inicial de la muestra, y la muestra 5B pesaba 203,6 g indicando una pérdida de 12,8% en peso de la muestra cargada. Parte de las pérdidas de peso de estas muestras se pueden atribuir a la disolución y eliminación de impurezas de sílice en las condiciones a las que las muestras se expusieron durante el periodo de ensayo.

15

[0075] El análisis por difracción de rayos X de la muestra 5A después del ensayo mostró que la muestra eran predominantemente cristalitas beta de carburo de silicio. Para la muestra 5A retirada de la cesta de cribado después del periodo de ensayo, también se determinó la densidad aparente y se ensayó en la muestra como en el ejemplo 3 la pérdida por desgaste, la superficie específica BET y el volumen de poros por porosimetría de mercurio. Los resultados de estos ensayos y los resultados de los mismos ensayos de la muestra 5A antes de cargarla en la cesta de cribado se dan en la siguiente tabla 3.

20

TABLA 3

	Antes de ensayo	Después de ensayo
Densidad aparente (g/cm ³)	0,71	0,63
Pérdida por desgaste (%)	0,9	2,0
Superficie específica BET (g/m ²)	27,5	35,0
Volumen de poros (cm ³ /g)	0,52	0,66

25 **[0076]** Las pérdidas por desgaste de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,0% en peso después de al menos 100 días de uso sustancialmente continuo con flujos de hidrógeno y disolución acuosa de ácido carboxílico aromático al 25% en peso o mayor a una temperatura de aproximadamente 275°C o superior y presión de al menos aproximadamente 6895 kPa manométricos (1000 psig) son indicativas de estabilidad sustancial en las condiciones del procedimiento. La pérdida por desgaste de la muestra 5A después del ensayo, aunque es más que la pérdida por desgaste inicial de la muestra sin ensayar, es comparable a la de los catalizadores soportados sobre soportes de carbón granular convencionales usados normalmente para la purificación de ácido tereftálico.

30

Ejemplo 6

35 **[0077]** Se suministró una pequeña cantidad de carburo de silicio de la muestra 5A, como se describe en el ejemplo 5, a un fabricante de catalizadores comerciales, para usar como soporte para preparar una composición de catalizador experimental con paladio al 0,5% en peso. Se ensayó la actividad del catalizador resultante recibido del fabricante de catalizadores mediante la purificación de ácido tereftálico impuro que contenía 4-CBA sustancialmente como en el ejemplo 1. Los resultados se dan en la tabla 4.

40

TABLA 4

Tiempo después de inicio (min)	4-CBA (ppmp)	PTOL (ppmp)	BA (ppmp)
0	3079	254	385
10	1751	537	753
20	974	879	1030
30	463	1174	1187
60	135	1502	1356

[0078] Comparando las tablas 1-4, es evidente que la disminución de la concentración de 4-CBA con el tiempo es más rápida en este ejemplo que en el ejemplo 1, indicando un catalizador más activo en este ejemplo que en el ejemplo 1.

45

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para purificar un ácido carboxílico aromático que comprende poner en contacto con hidrógeno, en condiciones de hidrogenación y en presencia de un catalizador, una disolución acuosa que
5 comprende un ácido carboxílico aromático, en el que el catalizador comprende un metal catalizador de hidrogenación del grupo VIII dispuesto sustancialmente sobre la superficie de un soporte que comprende carburo de silicio que tiene una superficie específica BET de al menos 10 m²/g, y el catalizador tiene una pérdida por desgaste inicial de acuerdo con la norma ASTM D-4058 de hasta 1,2% en peso y el carburo de silicio es sustancialmente estable en la disolución acuosa en las condiciones de la reacción de hidrogenación, indicado por una pérdida de
10 peso del catalizador de menos de 2% en peso después de 20 días de exposición a una disolución al 20% en peso de ácido tereftálico a 275°C y 5860 kPa manométricos (850 psig).
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador contiene de 0,1 a 5% en peso de metal catalizador de hidrogenación.
15
- 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el metal catalizador de hidrogenación comprende paladio.
- 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico aromático comprende ácido tereftálico.
20
- 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico aromático comprende un producto ácido carboxílico aromático bruto obtenido por oxidación en fase líquida de un material de alimentación que comprende un compuesto aromático con uno o más sustituyentes oxidables a un grupo ácido carboxílico y que
25 comprende ácido carboxílico aromático y al menos un producto intermedio o subproducto de oxidación.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el producto ácido carboxílico aromático bruto comprende ácido tereftálico.
- 30 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico aromático comprende ácido carboxílico aromático y al menos un compuesto carbonílico aromático que forma un compuesto hidrogenado más soluble en disolución acuosa que el compuesto carbonílico aromático y que el ácido carboxílico aromático o con menos color o tendencia a formar color.
- 35 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el que el compuesto carbonílico aromático comprende al menos uno de benzaldehído, 2-, 3- y 4-carboxibenzaldehído, 2,6-dicarboxifluorenona o 2,6-dicarboxiantraquinona
- 9.- El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende separar del líquido de reacción
40 acuoso hidrogenado un producto ácido carboxílico aromático sólido.
- 10.- El procedimiento de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que además comprende las etapas que comprenden:
- 45 poner en contacto un material de alimentación que comprende un compuesto aromático con sustituyentes oxidables con oxígeno en presencia de un catalizador de metal pesado en una mezcla de reacción líquida en condiciones de reacción de oxidación;
- separar de la mezcla de reacción líquida un producto bruto que comprende el ácido carboxílico aromático y al menos
50 un producto intermedio o subproducto de oxidación; y
- formar una disolución acuosa que comprende el producto bruto.
- 11.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el producto intermedio o subproducto de la
55 oxidación comprende al menos un carboxibenzaldehído.
- 12.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el producto intermedio o subproducto de la oxidación comprende 4-carboxibenzaldehído.

13.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el catalizador tiene una superficie específica BET de al menos 20 m²/g.

14.- El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el ácido carboxílico aromático comprende ácido tereftálico y al menos una impureza que comprende 4-carboxibenzaldehído, ácido hidroximetil-benzoico, ácido p-toluico, 2,6-dicarboxifluorenona, 2,6-dicarboxiantraquinona, 2,4',5-tricarboxibifenilo, 2,5-dicarboxifenil-4-carboxifenil-metano, 3,4'- y 4,4'-dicarboxibifenilo, y 2,6-dicarboxifluoreno.

15.- Un procedimiento para fabricar ácido tereftálico en forma purificada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas que comprenden:

poner en contacto en condiciones de reacción de oxidación, un material de alimentación que comprende p-xileno con oxígeno en presencia de un catalizador de metal pesado en una mezcla de reacción líquida que incluye un disolvente que comprende un ácido monocarboxílico de bajo peso molecular y agua;

15 separar de la mezcla de reacción líquida un producto bruto que comprende ácido tereftálico y al menos un producto intermedio o subproducto de oxidación; y

formar una disolución acuosa que comprende el producto bruto;

20 poner en contacto la disolución acuosa con hidrógeno, en presencia de un catalizador a una temperatura de 200 a 370°C a una presión eficaz para mantener una fase líquida que comprende la disolución de la reacción, en el que el catalizador comprende un metal catalizador de hidrogenación que comprende paladio dispuesto sustancialmente sobre la superficie de un soporte que comprende carburo de silicio que tiene una superficie específica BET de al menos 10 m²/g, el catalizador tiene una pérdida por desgaste inicial de acuerdo con la norma ASTM D-4058 de hasta 1,2% en peso y el carburo de silicio es sustancialmente estable en la disolución acuosa en las condiciones de la reacción de hidrogenación; y

recuperar de la disolución acuosa hidrogenada un ácido tereftálico purificado.

30 16.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el soporte comprende carburo de silicio que tiene una superficie específica media de al menos 10 m²/g y una pérdida por desgaste de acuerdo con la norma ASTM D-4058 de hasta 1,2% en peso en contacto con agua o una disolución acuosa de ácido orgánico de 100 a 300°C y una presión de 101,325 kPa a 10132,5 kPa (de 1 a 100 atmósferas).