(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 604**

(51) Int. CI.:

C07C 51/265 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2007 PCT/EP2007/011213**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08074497**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2007 E 07856936 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2125686**

(54) Título: **Proceso para la preparación de ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida**

(30) Prioridad:

21.12.2006 EP 06026566

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

(73) Titular/es:

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION (100.0%)
P.O. BOX 5101
11422 RIYADH, SA

(72) Inventor/es:

HASHMI, SYED AZHAR y
AL-LUHAIDAN, SULAIMAN

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Proceso para la preparación de ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida

La invención se refiere a un proceso para preparar un ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida de un compuesto de benceno o naftaleno que tiene dos o tres grupos alquilo C1-C4, hidroxialquilo o formilo, el proceso que comprende una etapa de puesta en contacto del compuesto con un gas que contiene oxígeno en presencia de un disolvente de ácido carboxílico, un catalizador que comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto, magnesio, cromo, cobre, níquel, vanadio, hierro, molibdeno, estaño, cerio y zirconio y un promotor en una zona de reacción. Más específicamente, la invención se refiere a un proceso para preparar ácido tereftálico que comprende una etapa de oxidación en una zona de reacción de p-xileno con aire u oxígeno en presencia de un ácido acético como disolvente, un catalizador de cobalto-manganeso y un promotor.

Dicho proceso se conoce de la publicación de patente US 6355835 B1, que describe un proceso para preparar un ácido benceno dicarboxílico, por ejemplo ácido tereftálico, por oxidación en fase líquida de un isómero de xileno, en el que el xileno se pone en contacto con oxígeno o aire como oxidante en presencia de ácido acético como disolvente, una sal de cobalto como catalizador y un compuesto orgánico como acetaldehído, tolualdehído, butanona o metiletilcetona como promotor.

El ácido tereftálico (TPA) y el ácido isoptálico (IPA), también conocidos como ácido 1,4- y 1,3-bencenodicarboxílico, se producen a gran escala como materias primas clave para diversos polímeros, incluyendo termoplásticos como el PET y el PBT, y resinas de poliéster termoendurecibles. La mayor parte de los procesos aplicados a nivel comercial para preparar ácidos policarboxílicos aromáticos como el TPA se basa en la tecnología descrita originalmente en la patente de EE. UU. 2.833.816. Un sistema catalizador de cobalto-manganeso-bromo soluble forma el corazón de estos procesos, dando lugar a una oxidación casi cuantitativa de los grupos xileno-metilo de partida. El ácido acético generalmente se utiliza como disolvente y el oxígeno en el aire comprimido es el oxidante, con una temperatura de reacción en el intervalo de 170-220 ºC. Como catalizador pueden usarse diversas sales de cobalto y manganeso y la fuente de bromo puede ser, entre otros, HBr, NaBr, bromuro de amonio o tetrabromoetano. Se considera que el bromuro actúa como promotor, especialmente necesario para activar la oxidación del segundo sustituyente metilo (y adicionales). La reacción de oxidación se realiza en fase líquida, pero debido a la baja solubilidad del ácido policarboxílico aromático en el disolvente, la mayor parte precipita a medida que se forma. Esto de hecho produce un sistema trifásico: cristales sólidos de TPA; disolvente con compuesto aromático de partida disuelto, productos intermedios y algo de TPA disuelto; y vapor que comprende nitrógeno, ácido acético, agua y oxígeno. El calor de reacción se elimina por evaporación del disolvente. Normalmente, se usan tiempos de residencia de hasta aproximadamente 120 min, produciendo que se haga reaccionar más del 98% del xileno y se produce TPA por encima del 95 %. La oxidación de los grupos metilo se produce por etapas, con p. ej., en el caso de p-xileno se forman dos intermedios, es decir ácido p-toluico y 4-carboxibenzaldehído (4-CBA, también denominado ácido 4-formilbenzoico). El 4-CBA es un compuesto problemático, debido a su similitud estructural con el TPA, que da como resultado la co-cristalización y el atrapamiento en el TPA. Para fabricar poliéster lineal de alta masa molar, los monómeros como el ácido tereftálico tiene que ser de muy alta pureza. Aunque el producto inicial obtenido con un proceso tal como se ha descrito anteriormente puede contener > 98 % de TPA, generalmente se denomina ácido tereftálico en bruto (CTA). Con el fin de fabricar TPA de grado polimérico, denominado comúnmente ácido tereftálico purificado (PTA), los procesos generalmente además comprenden una o más etapas de reacción, purificación y/o cristalización.

La principal desventaja de estos procesos es que los promotores basados en bromo en combinación con el disolvente de ácido acético forman un medio altamente corrosivo que requiere el uso de metales especiales y costosos como el titanio como material de contacto en partes importantes del equipo de proceso.

Muchas publicaciones han abordado este problema y se han propuesto varias soluciones. El documento GB 2000493 A, por ejemplo, describe un proceso que comprende etapas de lavado y separación específicas, de manera que solo se requiere que un número reducido de piezas de equipo estén fabricadas de material resistente al bromuro. La patente de EE.UU. 3.299.125 describe una combinación de cobalto y circonio como catalizador, lo que permitiría temperaturas de reacción más bajas, y por lo tanto condiciones más suaves; pero dando lugar a una conversión relativamente baja a tiempos de reacción prolongados. En la patente de EE.UU. 6.153.790 también se describe un proceso que aplica un catalizador de cobalto-circonio, cuyo proceso no requeriría la presencia de un promotor de bromuro.

El proceso descrito en la patente de EE.UU. 6.355.835 B1 no aplica un promotor basado en bromo, pero requiere el uso de altas cantidades de catalizador; el catalizador de sal de cobalto se aplica del 5 al 25 % en moles basado en el compuesto aromático (xileno). Un inconveniente adicional de este proceso conocido es que los promotores orgánicos usados se pueden oxidar bajo las condiciones de reacción aplicadas, complicando adicionalmente las etapas posteriores de purificación y reciclado.

Por tanto, en la industria existe una necesidad de un proceso para preparar un ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida de un compuesto aromático sustituido con dos o tres grupos alquilo, hidroxialquilo o

formilo, con un gas que contiene oxígeno en presencia de un disolvente de ácido carboxílico, un catalizador metálico y un promotor, proceso que no utiliza un medio altamente corrosivo, muestra una conversión alta, y etapas de separación y reciclado fáciles.

Por lo tanto, el objeto de la invención es proporcionar un proceso mejorado de este tipo.

Este objeto se consigue de acuerdo con la invención con un proceso en el que el promotor es un líquido iónico que comprende un catión orgánico y un anión bromuro o yoduro.

Sorprendentemente, el proceso como se define en la reivindicación 1 permite la preparación de un ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida de un compuesto de benceno o naftaleno sustituido con un gas que contiene oxígeno en presencia de un disolvente de ácido carboxílico, un catalizador metálico y un promotor que contiene bromuro o yoduro con una alta conversión y una velocidad de reacción favorable, y sin graves problemas de corrosión que normalmente están asociados al uso de un compuesto que contiene halógeno como promotor. El proceso no requiere el uso de materiales o revestimientos altamente resistentes a la corrosión en el equipo de proceso, ofreciendo ahorros en los costes de inversión y mantenimiento y aumentando la fiabilidad de la planta.

Es cierto que la publicación de patente US 2004/0015009 A1 ya ha descrito un proceso en el que se utilizó un líquido iónico en la oxidación de un compuesto aromático con dos sustituyentes alquilo, pero en este proceso el líquido iónico se usa como disolvente y preferentemente contiene un anión que contiene azufre, como metanosulfonato. Además, la conversión fue relativamente baja incluso después de un tiempo prolongado.

El uso de un líquido iónico con un catión orgánico y un anión bromuro o yoduro como promotor en el proceso de acuerdo con la invención también permite que la posterior oxidación del segundo sustituyente del compuesto aromático se pueda llevar a cabo bajo las mismas condiciones de reacción que para el primer sustituyente. Una ventaja adicional del proceso de acuerdo con la invención es que el líquido iónico se puede separar fácil y completamente con otros componentes a partir del producto de reacción del ácido policarboxílico sólido y reciclarse. Además, no se formaron impurezas como productos aromáticos halogenados en cantidades detectables, y no se pudo encontrar productos peligrosos como el bromuro de metilo en los gases de ventilación que salían del reactor.

La invención se refiere a un proceso para preparar un ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida de un compuesto de benceno o naftaleno sustituido por dos o tres grupos alquilo, hidroxialquilo o formilo que tienen 1-4 átomos de carbono. Los grupos alquilo particularmente adecuados son grupos metilo, etilo e isopropilo; los grupos hidroxialquilo adecuados son grupos hidroximetilo e hidroxietilo. Los dos o tres grupos de ese tipo presentes en el núcleo aromático del compuesto pueden ser iguales o diferentes, para dar como resultado un ácido bi o tricarboxílico, respectivamente. Preferentemente, el compuesto aromático tiene dos sustituyentes metilo. Ejemplos de compuestos adecuados a oxidar son o-, m- y p-xileno, bishidroximetilbencenos y 2,6-dimetilnaftaleno. Los compuestos adecuados también incluyen aquellos que ya están parcialmente oxidados a ácidos carboxílicos y sus correspondientes ésteres, por ejemplo ácido p-toluico, p-toluato de metilo y p-carboxialdehído.

Preferentemente, el proceso de acuerdo con la invención se refiere a la preparación de ácido tereftálico o ácido isoftálico a partir de p-xileno o m-xileno, respectivamente.

El disolvente de ácido carboxílico que se utiliza en el proceso de acuerdo con la invención es un disolvente para el compuesto aromático sustituido de partida, y sustancialmente no se ve afectado bajo las condiciones de la reacción de oxidación. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos inferiores que tienen de 2 a 8 átomos de carbono y ácido benzoico. Más preferentemente, se utiliza un ácido carboxílico alifático saturado con 2-4 átomos de carbono y sin átomos de hidrógeno en un átomo de carbono terciario. Lo más preferentemente, como disolvente se usa ácido acético. El disolvente además puede comprender algo de agua. La cantidad de disolvente que se usa no es crítica, pero preferentemente la relación de disolvente a compuesto aromático está en el intervalo de 3:1 a 15:1.

En el proceso de la invención se utiliza un catalizador que comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto, magnesio, cromo, cobre, níquel, vanadio, hierro, molibdeno, estaño, cerio y circonio, como se describe en publicaciones anteriores. Estos metales que tienen una valencia variable se pueden usar en forma de sal inorgánica u orgánica. Preferentemente se usa una sal orgánica, más preferentemente una sal de ácido carboxílico inferior, como un acetato metálico. Preferentemente, como catalizador se usa una sal de cobalto, más preferentemente en combinación con una sal de manganeso, cerio y/o circonio. Un catalizador que comprende una combinación de cobalto y manganeso es el más preferido, en vista de su buena actividad y estabilidad.

Preferentemente, el catalizador además contiene un metal alcalino, ya que esto reduce el nivel de impurezas, por ejemplo de ácido p-toluico y 4-CBA en el caso de la oxidación de p-xileno. El metal alcalino se añade preferentemente en forma de sal, como se ha descrito anteriormente para el otro componente metálico. Más preferentemente, el catalizador comprende además una sal de potasio o cesio, más preferentemente una sal de cesio.

La cantidad de catalizador que se usa en el proceso de acuerdo con la invención puede variar ampliamente, por ejemplo de varias ppm a un cierto porcentaje. En caso de que se utilice cobalto y manganeso como catalizador, sus concentraciones preferentemente están en el intervalo de 10 a 10000 ppm y de 20 a 20000 ppm, respectivamente (basado en la masa de disolvente). Más preferentemente, las concentraciones de cobalto y manganeso están en el intervalo de 100 a 1000 ppm y de 500 a 2000 ppm, respectivamente. La relación de cobalto a manganeso puede variar ampliamente, por ejemplo de 5/1 a 1/25, pero preferentemente es de 2/1 a 1/15, más preferentemente de 1 a 1/10, o incluso aproximadamente 1/5.

El proceso según la invención para preparar un ácido policarboxílico aromático comprende una etapa de puesta en contacto de un compuesto aromático sustituido con un gas que contiene oxígeno como oxidante. Puede aplicarse cualquier gas que contiene oxígeno, como oxígeno molecular, aire o cualquier otra mezcla de gases que comprenda oxígeno, por ejemplo nitrógeno o dióxido de carbono. En una manera preferida de llevar a cabo el proceso según la invención, el gas que contiene oxígeno comprende del 4-50 % en volumen de dióxido de carbono, preferentemente del 10-25 % en volumen. Esto reduce aún más el tiempo de reacción y las reacciones secundarias. La relación de la cantidad total de oxígeno al compuesto aromático sustituido depende del número de sustituyentes a oxidar. Preferentemente, se usa oxígeno en exceso, por ejemplo, la relación molar de oxígeno a compuesto aromático es de 3 a 500, más preferentemente de 5 a 100.

El proceso según la invención para preparar un ácido policarboxílico aromático comprende una etapa de puesta en contacto de un compuesto aromático sustituido con un oxidante en la fase líquida en una zona de reacción. Las condiciones aplicadas de reacción, temperatura y presión, en la zona de reacción son tales que se mantiene la fase líquida y se produce la reacción deseada para obtener una conversión deseada, pero no para que se produzca una evaporación sustancial o reacciones secundarias indeseables. Generalmente, las temperaturas adecuadas están en el intervalo de 150-250 ºC, preferentemente en el intervalo de 185-225 ºC, y la presión adecuada está en el intervalo de 1,5-2,5 MPa, preferentemente 1,8-2,2 MPa, ya que esto da como resultado el producto deseado a altas conversiones a un tiempo de residencia del orden de 60 a 120 min.

La zona de reacción en el proceso de acuerdo con la invención puede incluir uno o más reactores conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo un reactor de tanque agitado que puede ser operado de manera continua o por lotes. Una ventaja de la presente invención es que dicho reactor, y las partes de equipo subsiguientes, no tienen que estar fabricadas de un material especial resistente al bromuro, como el titanio. Ejemplos de materiales adecuados para dicho reactor incluyen aleaciones metálicas tales como aleaciones de NiCrMo disponibles como, por ejemplo, Hastealloy-C.

La invención se refiere a un proceso para preparar un ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida de un compuesto aromático sustituido, aplicando un catalizador metálico y un líquido iónico que comprende un catión orgánico y un anión bromuro o yoduro como promotor. Un líquido iónico se define en la presente memoria como un compuesto que esencialmente solo contiene iones y tiene un punto de fusión por debajo de 200 ºC, siendo líquido en las condiciones aplicadas; en analogía con la definición dada en http://www.chemsoc.org/ExemplarChem/entries/2004/bristol_vickery/ionic_liquids.htm. Los líquidos iónicos generalmente son de baja viscosidad, no son volátiles y son inherentemente conductores. Se sabe que, como en los disolventes orgánicos convencionales, se producen muchos tipos de reacciones químicas en los líquidos iónicos, y mucha investigación se está dirigiendo a su uso como disolventes en "química verde" y biocatálisis. Las propiedades de un líquido iónico se pueden ajustar eligiendo combinaciones específicas de cationes y aniones.

El líquido iónico que se utiliza como promotor en el proceso de acuerdo con la invención comprende un catión orgánico en combinación con un anión bromuro o yoduro. Preferentemente, el líquido iónico consiste sustancialmente en estos tipos de cationes y aniones.

El catión orgánico puede ser de estructuras diferentes, pero preferentemente, el catión orgánico es un grupo que contiene nitrógeno cuaternario. Ejemplos adecuados de los mismos incluyen cationes cíclicos y alifáticos cuaternarios que contienen nitrógeno. Los cationes preferidos son 1-alquilpiridinio o 1,3-dialquilimidazolio, en los que los grupos alquilo pueden ser alquilos lineales o ramificados.

Los grupos alquilo preferidos contienen 1-5, más preferentemente 1-3 átomos de carbono. Las ventajas de la presente invención incluyen una buena estabilidad y una buena solubilidad en la mezcla de reacción.

El anión del líquido iónico puede ser un ion bromuro o yoduro, pero preferentemente el anión es un ion bromuro porque esto da como resultado una elevada actividad y selectividad como promotor en el proceso de acuerdo con la invención. Un compuesto preferido es bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, que proporciona una combinación favorable de solubilidad, actividad y estabilidad.

El promotor líquido iónico en el proceso según la invención se puede utilizar a una concentración relativamente baja para obtener el efecto deseado. Un intervalo de concentración adecuado para el líquido iónico es de aproximadamente 10 a aproximadamente 50.000 ppm (basado en el disolvente), preferentemente la concentración está en el intervalo de 10-1000 ppm.

El líquido iónico que comprende un catión orgánico y un anión bromuro o yoduro muestra tal actividad como promotor que no se necesita añadir otro promotor, al igual que otro compuesto que contiene bromo, en el proceso de acuerdo con la invención. Las condiciones de reacción para oxidar el segundo sustituyente (y opcionalmente el tercer sustituyente) del compuesto aromático pueden mantenerse tal como se utiliza para oxidar el primer sustituyente (por ejemplo grupos metilo). El promotor líquido iónico no se consume en la reacción, y puede separarse y reutilizarse repetidamente.

En una realización preferida de la invención, el proceso se refiere a la preparación de ácido tereftálico que comprende una etapa de oxidación en una zona de reacción p-xileno con aire u oxígeno en presencia de un ácido acético como disolvente, un catalizador de cobalto-manganeso y un líquido iónico que contiene un catión cuaternario que contiene nitrógeno y un anión bromuro como promotor. Otras condiciones y realizaciones preferidas de este proceso son análogas a las discutidas anteriormente.

El proceso de acuerdo con la invención puede comprender además etapas adicionales para aislar y purificar el ácido policarboxílico aromático, por ejemplo ácido tereftálico, tal como se obtiene mediante el proceso descrito anteriormente. Dichas etapas de procesamiento son bien conocidas por el experto en la materia y han sido descritas en la bibliografía general, por ejemplo en los capítulos pertinentes de la Encyclopaedia of Industrial Chemistry de Ullmann (por ejemplo, disponible en http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/Articles/a26_193/sect3-fs.html), y en publicaciones de patentes citadas anteriormente, y referencias bibliográficas citadas en ellas; especialmente para producir TPA e IPA, y para transferir ácido tereftálico bruto (CTA) en ácido tereftálico purificado (PTA). Dichas etapas de procesamiento adicionales pueden incluir etapas de aislamiento tales como filtración o centrifugación, etapas de lavado, etapas de reacción secundarias como hidrogenación o postoxidación y etapas de recristalización y secado.

La invención se dilucidará adicionalmente con referencia a los siguientes experimentos no limitantes.

Ejemplo 1

El sistema experimental incluye un reactor de tanque agitado continuo de 1000 ml, provisto de agitadores mecánicos, un tubo de suministro de gas, un condensador de reflujo, un termopar y un disco de rotura. El reactor se calienta haciendo circular aceite caliente desde un baño de aceite con temperatura controlada. Los gases de salida se pasan a través de una trampa para su análisis posterior. El reactor y otros equipos relevantes están hechos de Hastealloy C.

En este experimento se oxidó p-xileno con aire como oxidante, usando ácido acético como disolvente, una combinación de acetato de cobalto tetrahidratado y acetato de manganeso tetrahidratado como catalizador, y bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio como promotor.

Se aplicó el siguiente procedimiento experimental:

a) Realizar una prueba de fugas llenando el reactor de nitrógeno a 2,0 MPa durante 30 min y comprobar si hay fugas;
b) Cargar 40 g de p-xileno al reactor usando una bomba de dosificación a una velocidad de 5 ml/min;
c) Cargar 200 g de ácido acético al reactor a una velocidad de 10 ml/min;
d) Cargar 10 g de catalizador y solución promotora [que tiene una concentración de Co^{+2} del 0,02 % en peso (en disolvente), una relación de masa de $^{Co+2}/Mn^{+2}$ de 1/5, y $Br^{-}/(Co^{+2} + Mn^{+2})$ de 1,0/1,0] al reactor a una velocidad de 1,0 ml/min;
e) Iniciar el agitador lentamente y ajustar a 100-150 rpm;
f) Ajustar la temperatura del condensador a 85 ºC haciendo circular el aceite caliente del baño;
g) Inyectar nitrógeno a un caudal de 50 ml/h y mantener la presión del reactor a 1,8 MPa;
h) Calentar el reactor a 215 ºC mediante la circulación de aceite caliente desde el baño y mantener una presión de 1,8 MPa con una válvula de control de presión;
i) Después de que la temperatura haya alcanzado 215 ºC, cerrar la línea de nitrógeno e inyectar aire a 1,8 MPa, a un caudal de 50 ml/h;
j) Verificar la concentración de O_2 y CO_2 en el gas de escape con analizadores de gases en línea; ajustar el caudal de aire o la temperatura tal que la [O_2] esté en el intervalo del 2,0-2,5 % en volumen y la [CO_2] sea del 1,3-1,5 % en volumen;
k) Continuar la reacción durante 120 minutos, y mantener la temperatura del reactor entre 215-220 ºC y la presión a 1,8-1,9 MPa (monitorizar la temperatura y la presión continuamente);
l) Registrar la temperatura y controlar la exotermicidad de la reacción; detener el flujo de aire si la temperatura del reactor aumenta por encima de 225 ºC;
m) Después de 120 minutos, iniciar el enfriamiento del reactor hasta 20 ºC mediante reducción de la temperatura del baño de aceite caliente;
n) Ventilar lentamente los gases abriendo la válvula;
o) Retirar el producto de la suspensión abriendo la válvula de drenaje inferior y recoger en un vaso de precipitados de vidrio;

p) Filtrar usando un embudo Büchner y separar el producto CTA sólido y las aguas madres a temperatura ambiente en la campana;
q) Secar la torta húmeda a 90 ºC en el horno durante 2 horas;
r) Tomar una muestra de producto y de las aguas madres para su análisis.

Se encontró que la conversión de p-xileno era prácticamente del 100 %. La cromatografía de gases en el gas de salida no mostró bromuro de metilo detectable. Se realizó otro experimento cualitativo haciendo pasar los gases de ventilación a través de una solución de nitrato de plata, tras lo cual no hubo cambio en la solución, lo que indica que presumiblemente no se formó bromuro de metilo. En la Tabla 1 se dan los resultados de los análisis del producto sólido recuperado determinado por HPLC. HMWC significa compuestos de pesos moleculares más altos.

A partir de la observación de que no se encontraron bromuro de metilo ni subproductos bromado, se puede concluir que el bromuro permanece unido en al compuesto líquido iónico y no forma compuestos que contengan bromo que puedan causar corrosión. Además, el líquido iónico se puede separar de la corriente de producto sólido, de manera que no se presenten compuestos que contengan bromo en la corriente de producto.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento como se describe para el Ejemplo 1, pero, además, se añadió acetato de cesio, en una cantidad tal que la relación molar de Br^-/Cs^+ era 1. Los resultados en el producto TPA recuperado se representan en la Tabla 1, y demuestran que la adición de un metal alcalino como el cesio mejora adicionalmente el rendimiento del catalizador; por ejemplo, reduce el nivel de impurezas indeseables.

Experimento Comparativo A

Se repitió el experimento del Ejemplo 1, pero ahora se usó un catalizador convencional basado en Co, con bromuro de manganeso como promotor.

En el gas que sale del reactor se detectaron trazas de bromuro de metilo. Los datos de HPLC sobre el producto sólido recuperado, mostrados en la Tabla 1, muestran claramente que se han formado impurezas como productos aromáticos bromados.

Esta presencia de bromuro no se detectó en el CTA preparado usando un promotor líquido iónico, que demuestra que la separación del bromuro que contiene el líquido iónico de la mezcla del producto es fácil y completa. Se sabe que el proceso de la técnica anterior con compuestos de bromo en el medio de reacción provoca la corrosión del metal tras la exposición prolongada a dicho medio.

Experimento Comparativo B

Se repitió el ejemplo 2, pero ahora se usó bromotricloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazolio como promotor. Se encontró que la conversión de p-xileno era < 50 % determinada por GC, demostrando el efecto ventajoso de un anión halógeno en el líquido iónico.

TABLA 1

Componente	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	CEA
Ácido tereftálico	%	95,6	95,8	94,7
P-toluico	%	0,7	0,6	0,5
4-CBA	%	2,2	1,4	2,8
HMWC	%	0,42	0,62	0,80
Br-TA	%	0,0	0,0	0,12
Otros	%	0,35	0,85	0,65
Cobalto	Ppm	3,8	1,6	1,8
Manganeso	Ppm	6,9	2,8	1,6
Cesio	Ppm	0,0	1,2	0,0
Bromuro	Ppm	0,0	0,0	1,2
Índice ácido	KOH mg/g	674,56	674,70	674,92
Humedad	%	0,26	0,18	0,14

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un ácido policarboxílico aromático por oxidación en fase líquida de un compuesto de benceno o naftaleno que tiene dos o tres grupos alquilo C1-C4, hidroxialquilo o formilo, comprendiendo el proceso una etapa de puesta en contacto del compuesto con un gas que contiene oxígeno en presencia de un disolvente de ácido carboxílico, un catalizador que comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto, magnesio, cromo, cobre, níquel, vanadio, hierro, molibdeno, estaño, cerio y circonio, y un promotor en una zona de reacción, caracterizado por que el promotor es un líquido iónico que comprende un catión orgánico y un anión bromuro o yoduro, y que tiene un punto de fusión por debajo de 200 ºC.

2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el ácido policarboxílico es ácido tereftálico o ácido isoftálico, y el compuesto de benceno es p-xileno o m-xileno.

3. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el disolvente es ácido acético.

4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador comprende cobalto y manganeso.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el catalizador comprende además un metal alcalino.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el oxidante es oxígeno o aire.

7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la temperatura en la zona de reacción es de 150-250 ºC y la presión es de 1,5-2,5 MPa.

8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el líquido iónico contiene un grupo que contiene nitrógeno cuaternario como catión.

9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el anión es bromuro.

10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el promotor es bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio.

11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el promotor está presente en una concentración de 10-1000 ppm (basado en el disolvente).

12. Proceso según la reivindicación 1 para la preparación de ácido tereftálico que comprende una etapa de oxidación en una zona de reacción de p-xileno con aire en presencia de un ácido acético como disolvente, un catalizador de cobalto-manganeso y un líquido iónico que contiene un grupo que contiene nitrógeno cuaternario como catión y un anión bromuro como promotor, a una temperatura de 150-250 ºC y a una presión de 1,5-2,5 MPa.

13. Proceso según la reivindicación 12, en el que el catalizador comprende además una sal alcalina.

14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12-13, en el que el promotor es bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, presente a una concentración de 10-1000 ppm (basado en disolvente).