

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 459 220**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 79 15964**

(54) Procédé de purification de l'acide téraphthalique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 07 C 63/26, 51/42.

(22) Date de dépôt..... 21 juin 1979, à 15 h 54 mn.  
(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., résidant au Japon.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,  
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

La présente invention due à KOMATSU Makoto, ODA Ryoichi concerne un procédé de purification de l'acide téraphthalique que l'on a obtenu par oxydation du p-tolualdéhyde en phase liquide, en présence d'un composé du brome à titre de catalyseur, en utilisant 5 l'eau comme solvant.

Le brevet JA n° 2666/59 décrit la réaction d'oxydation du p-xylène en présence de sels de métaux lourds tels que le cobalt, le manganèse, etc. et d'un composé du brome à titre de catalyseurs, en utilisant un acide monocarboxylique aliphatique 10 inférieur en tant que solvant, pour obtenir de l'acide téraphthalique, ce procédé est largement utilisé à échelle industrielle.

On connaît également d'après les brevets JA 1392/64 ou GB 833 438 la réaction d'oxydation d'un composé aromatique contenant un substituant alcoyle ou un substituant alcoyle partiellement oxydé, dans un solvant aqueux, en présence d'un ion brome pour obtenir l'acide téraphthalique.

En outre, la production d'acide téraphthalique par oxydation de l'acide p-toluique dans un solvant aqueux contenant de l'acide bromhydrique est décrite dans la demande de brevet publiée JA 4019/71 et dans le brevet US 3 678 106..

Toutefois, l'acide téraphthalique qui est produit selon l'un quelconque de ces procédés de la technique antérieure contient habituellement du 4-carboxy-benzaldéhyde, qui sera désigné ci-après par "4-CBA", produit de réaction intermédiaire ou des 25 matières colorées ou colorantes de structures inconnues et il est coloré en jaune. Donc, l'acide téraphthalique, tel qu'il est obtenu, ne peut être utilisé directement pour une réaction avec des hydrogols pour former des polyesters et on doit le purifier ultérieurement pour obtenir un acide téraphthalique qui soit de qualité 30 pour la polymérisation directe.

On connaît d'autre part des procédés de production d'acide téraphthalique de grande pureté, par purification de l'acide téraphthalique brut, contenant des impuretés, d'après les brevets JA 16860/66 et 33189/74, selon lesquels on dissout l'acide 35 téraphthalique dans l'eau à titre de solvant de cristallisation, on effectue une réaction d'hydrogénéation ou de décarbonylation, en présence d'un catalyseur lors de la dissolution dans l'eau, afin de transformer les matières intermédiaires de réaction à les matières colorantes, en une matière facile à purifier, et 40 l'on recristallise l'acide téraphthalique pour obtenir l'acide

téréphthalique de grande pureté.

La Demanderesse a effectué des études en vue de la purification de l'acide téréphthalique obtenu par le procédé avec solvant aqueux selon la technique décrite dans le brevet 5 JA 16860/66, et elle a découvert que la purification de l'acide téréphthalique obtenu par le procédé à solvant aqueux est plus difficile que celle de l'acide téréphthalique obtenu par un procédé avec solvant d'acide acétique.

En résultat des recherches intensives pour résoudre le 10 problème, la Demanderesse a découvert que l'acide téréphthalique obtenu par le procédé à solvant aqueux contient une très petite quantité de composés du brome, alors que l'acide téréphthalique obtenu par le procédé à solvant d'acide acétique ne contient pas de quantités analysables de composés du brome. Il résulte d'autres études sur le comportement de composés du brome dans la 15 réaction d'hydrogénéation faites par la Demanderesse, que les composés du brome sont transformés en bromure d'hydrogène par action de l'hydrogène. Ceci veut dire que l'on a constaté que lorsque l'acide téréphthalique brut formé dans le solvant d'acide 20 acétique est dissout dans l'eau et qu'on effectue l'hydrogénéation à température élevée selon le procédé décrit dans le brevet JA précité 16860/66, une liqueur-mère résultant de la recristallisation de l'acide téréphthalique ne contient pas de quantité analysable de bromure d'hydrogène, tandis que lorsque 25 l'acide téréphthalique brut formé dans le solvant aqueux est hydrogéné de la même façon que ci-dessus, la liqueur-mère résultant de la recristallisation de l'acide téréphthalique contient une très petite quantité de bromure d'hydrogène ou acide bromhydrique.

30 En supposant que ce bromure d'hydrogène affaiblit l'activité du catalyseur d'hydrogénéation, la Demanderesse a ajouté de l'hydroxyde de sodium contenant au moins un équivalent en poids de sodium par rapport aux atomes de brome contenus dans l'acide téréphthalique brut dans la solution aqueuse d'acide 35 téréphthalique à purifier, et ensuite on effectue l'hydrogénéation et la recristallisation, et l'on a constaté qu'on n'observe pas d'affaiblissement de l'activité du catalyseur d'hydrogénéation.

La présente invention est basée sur cette découverte et elle fournit un procédé de purification d'acide téréphthalique 40 brut obtenu par oxydation de p-tolualdéhyde en phase liquide.

avec de l'oxygène moléculaire en présence d'un composé du brome à titre de catalyseur en utilisant l'eau comme solvant, par dissolution de l'acide téréphthalique brut dans l'eau et en effectuant l'hydrogénéation de la solution aqueuse résultante, en 5 présence d'un catalyseur d'hydrogénéation avec de l'hydrogène moléculaire et la recristallisation de l'acide téréphthalique provenant de la solution qui consiste à ajouter une matière alcaline à l'acide téréphthalique avant l'hydrogénéation.

La quantité de matière alcaline à ajouter doit être au 10 moins d'un équivalent en poids par rapport aux atomes de brome contenus dans l'acide téréphthalique brut à purifier. Même si la quantité de matière alcaline à ajouter est en excès par rapport aux atomes de brome en équivalent pondéral, l'activité catalytique elle-même n'est pas défavorablement influencée ou plutôt, 15 on peut parfois en obtenir un résultat préférable, parce qu'il semble que l'on peut empêcher qu'une très petite quantité d'impuretés polymères s'accumule dans les pores du charbon activé en tant que support du catalyseur d'hydrogénéation, mais la raison exacte n'a toutefois pas encore été élucidée. Il va de soi qu'il 20 n'est pas préférable d'accroître la quantité de matière alcaline dans une mesure telle que ceci diminue l'efficacité de la purification de l'acide téréphthalique.

La matière alcaline que l'on utilise selon la présente invention comprend les hydroxydes, carbonates, bicarbonates, 25 etc., de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, etc.

Le catalyseur que l'on utilise lors de l'oxydation de p-tolualdéhyde selon la présente invention, est un composé du brome capable d'engendrer des ions brome dans les conditions réactionnelles, tels que le bromure d'hydrogène (acide bromhydrique), le bromure d'éthyle, le bromure de sodium plus le chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique), etc. Des métaux lourds tels que le cobalt, le manganèse, etc., ne sont pas toujours nécessaires.

La quantité de composé du brome à ajouter est de 0,8 35 à 10 % en poids sous forme d'atomes de brome par rapport à l'eau en tant que solvant. Lorsque la quantité de composé du brome est inférieure à 0,8 % en poids, la matière de départ, le p-tolualdéhyde subit une vigoureuse réaction de combustion, ce qui affaiblit le rendement en acide téréphthalique. Lorsque la quantité de composé du brome est trop importante d'autre part, la 40

réaction d'oxydation s'effectue rapidement et l'on ne peut obtenir l'acide téréphthalique pur blanc, et des produits secondaires tels que 4-CBA augmentent, ce qui diminue le rendement en acide téréphthalique souhaité. La quantité de composé du brome qui est préférable pour avoir le meilleur rendement est de 2 à 7% en poids en tant qu'atomes de brome par rapport à l'eau à titre de solvant.

La température de la réaction d'oxydation est comprise dans la gamme de 180 à 250°C, de préférence de 200 à 240°C. Lorsque la température réactionnelle d'oxydation est trop basse, la réaction d'oxydation n'a pas lieu suffisamment, tandis que si la température est trop élevée la réaction de combustion se produit rapidement et l'on ne peut obtenir l'acide téréphthalique pur blanc.

La pression de la réaction d'oxydation dépend généralement automatiquement de l'étape consistant à garder constante la température réactionnelle par évaporation du solvant aqueux et à effectuer des opérations de condensation et de reflux, mais il est possible de tenir la pression réactionnelle à une valeur constante désirée à l'aide d'un dispositif d'échange de chaleur extérieur. La gamme des pressions n'est pas particulièrement rigoureuse, dans la mesure où la solution réactionnelle peut être retenue en phase liquide, mais elle est habituellement de 10 à 70 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre.

Un agent d'oxydation est soit l'oxygène soit l'air, mais économiquement, on utilise l'air avantageusement.

Le solvant qui est utilisé lors de la réaction d'oxydation est l'eau, et il est nécessaire d'ajouter de l'eau en tant que solvant au système réactionnel en une quantité qui est d'au moins 1,5 fois en poids celle de la matière de départ, le p-tolualdéhyde.

L'acide téréphthalique qui résulte de la réaction d'oxydation est un acide téréphthalique brut contenant 0,01 à 1,0 % en poids, en particulier 0,05 à 0,3% en poids de 4-CBA, et après avoir été séparé du solvant aqueux, on redissout l'acide téréphthalique brut dans l'eau et on effectue l'hydrogénéation en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation. On peut utiliser dans ce but divers catalyseurs d'hydrogénéation, et par exemple, des métaux nobles du Groupe VIII du Tableau périodique des éléments, tels que le ruthénium, le rhodium, le palladium,

l'osmium, l'iridium, le platine, etc., et le fer, le cobalt, le nickel, etc., sur un support tel que le charbon activé, la terre de diatomées, etc. utilisés sous forme d'une poudre très fine ou comme sel ou sous la forme du nickel Raney ou du

5 noir de platine ou de palladium.

La température d'hydrogénéation doit être au moins une température commode pour la dissolution complète de l'acide téréphthalique, et elle est habituellement comprise entre 200 et 330°C, de préférence entre 225 et 300°C.

10 La pression d'hydrogénéation n'est pas particulièrement rigoureuse dans la mesure où l'on peut tenir la solution aqueuse en phase liquide et elle est habituellement de 16 à 100 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre.

15 La durée de l'hydrogénéation dépend de la pureté souhaitée pour l'acide téréphthalique purifié et des conditions de contact avec l'hydrogène, et elle est habituellement de 0,005 à 10 heures, de préférence de 0,01 à 2 heures.

20 Lorsque l'on effectue la mise en oeuvre de la présente invention, on fournit continuellement du p-tolualdéhyde dans un solvant aqueux contenant 0,8 à 10 % en poids d'ions brome sous la forme d'atomes de brome ou dans un réacteur avec le solvant aqueux et l'on oxyde en continu avec de l'oxygène moléculaire dans des conditions de réaction d'oxydation qui sont :

25	Température réactionnelle	180 à 240°C
	Allure de charge de p-tolualdéhyde (LSV)	0,1 à 0,35 kg/h.litre (par rapport au solvant)

30 On sépare l'acide téréphthalique résultant d'avec la solution réactionnelle et on le redissout dans l'eau pour dissoudre totalement l'acide téréphthalique brut précipité. On ajoute ensuite une matière alcaline à la solution aqueuse d'acide téréphthalique et l'on amène en contact la solution aqueuse d'acide téréphthalique avec l'hydrogène en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation à température de 200 à 330°C, pendant une durée de contact de 0,005 à 10 heures. On refroidit la solution aqueuse hydrogénée et l'on sépare l'acide téréphthalique pur précipité d'avec la solution, et l'on recycle la liqueur-mère vers la réaction d'oxydation pour la réutiliser en tant que solvant.

35 40 Lors de la réaction d'oxydation, on utilise de l'eau à titre de solvant, mais on peut rapidement produire de l'acide téréphthalique de grande pureté par hydrogénéation selon la pré-

sente invention alors que l'on peut prévenir efficacement en même temps la diminution de l'activité du catalyseur d'hydrogénéation.

EXEMPLE :

- 5 On charge en continu du p-tolualdéhyde en autoclave (capacité nette de 2 litres) rempli avec 900 g d'eau en tant que solvant, contenant 3 % en poids de bromure d'hydrogène (acide bromhydrique) à raison de 300 g par heure à 230°C pendant une heure, et l'on conduit l'oxydation en semi-continu. Après refroidissement, on 10 tire l'acide téréphthalique résultant de l'autoclave, on le lave à l'eau à la température ambiante et on le sèche.

Les propriétés de l'acide téréphthalique sont les suivantes :

4-CBA	3 030 ppm
OD <sub>340</sub>	1,23

- 15 OD<sub>340</sub> représente l'absorption en 340 m $\mu$  obtenue par mesure, en plaçant une solution de 2 g d'acide téréphthalique dans 25 ml de KOH 2N, dans une cellule de 50 mm.

L'acide téréphthalique résultant contient 2100 ppm de composés du brome en tant qu'atomes de brome.

- 20 On charge dans un autoclave de capacité nette de 2 litres et muni d'un agitateur, 300 g d'acide téréphthalique brut résultant (contenant 0,63 g d'atomes de brome, c'est-à-dire  $7,9 \cdot 10^{-3}$  équivalents-grammes d'atomes de brome) 0,35 g d'hydroxyde de sodium (contenant  $8,75 \cdot 10^{-3}$  équivalents-grammes d'atomes de sodium) et 25 900 g d'eau.

On remplit ensuite l'autoclave avec de l'hydrogène sous pression de 15 kg/cm<sup>2</sup> au manomètre et l'on chauffe à 280°C. Lorsque l'autoclave a atteint cette température, on plonge un petit casier, rempli de 27 g de catalyseur au palladium sur charbon activé dont on a excité l'activité initiale par une réaction d'hydrogénéation préalable et dont l'activité est stable, dans la solution d'acide téréphthalique dans l'autoclave, à la suite d'un signal extérieur et on conserve en l'état à 280°C pendant une heure. Après l'achèvement de la réaction d'hydrogénéation, on refroidit 35 l'autoclave lentement pour précipiter l'acide téréphthalique.

Les propriétés de l'acide téréphthalique purifié résultant sont données ci-dessous :

4-CBA	10 ppm
OD <sub>340</sub>	0,088

- 40 EXEMPLE COMPARATIF :

On purifie l'acide téraphthalique brut obtenu dans les mêmes conditions d'oxydation que celles de l'exemple, de la même façon que dans l'exemple à ceci près que l'on n'ajoute pas d'hydroxyde de sodium.

- 5 Les propriétés de l'acide téraphthalique purifiées sont les suivantes :

4-CBA	35 ppm
OD <sub>340</sub>	0,119

EXEMPLE DE REFERENCE :

- 10 On purifie de la même façon que dans l'exemple, de l'acide téraphthalique brut obtenu à partir de p-xylène en tant que matière de départ, en utilisant comme solvant de l'acide acétique et du cobalt, du manganèse et du brome en tant que catalyseurs, à échelle industrielle.

- 15 Les propriétés de l'acide téraphthalique brut sont les suivantes :

4-CBA	1320 ppm
OD <sub>340</sub>	0,670

- 20 Les propriétés de l'acide téraphthalique purifié sont les suivantes :

4-CBA	3,5 ppm
OD <sub>340</sub>	0,045

- 25 Lorsqu'on effectue la purification de l'acide téraphthalique obtenu par oxydation, en utilisant de l'eau comme solvant, sans y ajouter de matière alcaline, on observe que l'activité du catalyseur diminue, mais on peut prévenir cette diminution d'activité du catalyseur par l'addition de la matière alcaline .

REVENDICATIONS

1. Procédé de purification d'acide téraphthalique brut obtenu par oxydation de p-tolualdéhyde en phase liquide avec de l'oxygène moléculaire en présence d'un composé du brome à titre de catalyseur, en utilisant de l'eau en tant que solvant, par dissolution de l'acide téraphthalique brut dans l'eau, l'hydrogénéation de la solution aqueuse d'acide téraphthalique résultante avec de l'hydrogène moléculaire en présence d'un catalyseur d'hydrogénéation et la recristallisation de l'acide téraphthalique provenant de la solution aqueuse d'hydrogénéation, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter une matière alcaline à la solution aqueuse d'acide téraphthalique avant l'hydrogénéation.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière alcaline est un hydroxyde, un carbonate ou un bicarbonate de sodium, de potassium, de calcium ou de baryum.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on ajoute à la solution aqueuse d'acide téraphthalique au moins un équivalent en poids de matière alcaline par rapport aux atomes de brome contenus dans l'acide téraphthalique brut.