

197346

10A



197346

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una patente de introducción por diez años en España por "UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR ACIDO BENZOICO" a favor de Dn. Felipe Valentin Herce, residente en San Sebastian (Guipuzcoa) San Martin 53-2º

=====

La presente Memoria se refiere a garantizar de una manera exclusiva la explotación de la patente de introducción que el recurrente expone a continuación y que aunque conocida en el extranjero y patentada esencialmente en la patente inglesa nº 341.902 de W.P. Thompson & Co., no ha sido patentada, divulgada ni puesta en práctica en España.

Esta patente se refiere a la producción de ácido benzoico a partir del anhídrido ftálico, preferentemente a la presión ordinaria.

10 Es un hecho conocido que el anhídrido ftálico en fase vapor puede reaccionar con el vapor de agua en presencia de un catalizador decarbonante, con lo cual una parte del anhídrido del ácido orto-ftálico es convertido en ácido benzoico. Es también conocido el hecho de que varios compuestos del ácido

15 ftálico pueden ser convertidos en ácido benzoico por calentamiento en solución acuosa bajo presión. Se ha propuesto también obtener el ácido benzoico a partir del anhídrido ftálico, suspendiendo este en agua y calentándolo bajo presión en presencia de una masa de contacto actuando como catalizador.

20 El objeto de la presente patente tiene como base el haber descubierto que el anhídrido ftálico fundido puede reaccionar con una cantidad determinada de agua en presencia de un catalizador decarbonante dando ácido benzoico según la reacción: $C_6H_4CO.CO.O + H_2O = C_6H_5COOH + CO_2$

25 Este proceso debe ser bien diferenciado del que consiste en el tratamiento del anhídrido ftálico con gases reductores tales como el hidrógeno nascente, ya que la reacción en este caso se verifica según: $C_6H_4CO.CO.O + H_2 = C_6H_5COOH + CO$

La ejecución de la reacción entre el agua y el anhídrido

30 ftálico fundido siendo distinta de la realizada en fase vapor ó en suspensión acuosa de anhídrido ftálico presenta ventajas fácilmente visibles para quienes conocen prácticamente los procesos catalíticos a altas temperaturas, implicando una reducción en el tamaño y complejidad de la instalación requerida y una gran facilidad de control con la evitación resultante

35 de reacciones secundarias que disminuyen los rendimientos.

En forma general el procedimiento consiste en verificar la reacción entre el anhídrido ftálico fundido y la cantidad de agua conveniente con ayuda del calor y en presencia

197346

10A



40 de un catalizador que favorece la eliminación del dióxido
de carbono de los grupos carboxílicos, esto es un cataliza-
dor decarbonante. Las partes de dióxido de carbono y de
ácido benzoico producidos por la reacción descrita son eli-
minadas bien continuamente o en frecuentes intervalos de
45 la caldera en la que la reacción tiene lugar, y el anhídrido
ftálico es añadido continua o periódicamente en propor-
ción tal de forma a mantener la mezcla reaccionante en un volu-
men aproximadamente constante. La temperatura a la cual se
mantiene la mezcla reaccionante puede variar entre amplios
50 límites, aunque los usados industrialmente están compren-
didos entre 170 a 350°C. Cuando se utiliza una temperatura
superior a 280°C es preciso mantener la mezcla reaccionan-
te bajo presión, y si se trabaja con temperaturas superio-
res a 350°C tienen lugar otros inconvenientes. Por otra
55 parte con temperaturas bajas, aproximadamente de 220°C, la
reacción comienza muy suavemente en presencia de la mayoría
de los catalizadores y es demasiado lenta, tanto mas quan-
to mas baja es la temperatura. Se puede aplicar presión a
la mezcla reaccionante incluso a temperaturas por debajo
60 de 285°C, pero el uso de presiones sobre la atmosférica no
es necesario en la realización práctica del proceso. -

El término "agua conveniente" usado anteriormente, in-
cluye el agua en forma líquida, en forma de vapor y tam-
bien en forma de agua combinada o absorbida, pues de to-
65 das estas maneras puede estar presente en la mezcla reac-
cionante, bien como ácido ftálico ó como un componente del
agente catalítico, con tal de que sea capaz de entrar en
la reacción: $C_6H_4CO.CO.O + H_2O = C_6H_5COOH + CO_2$ bajo las
condiciones en que se verifica la reacción. El agua por
70 tanto puede ser añadida como agua líquida, como vapor ó
como ácido ftálico. (agua combinada).

Muchas sustancias pueden ser usadas como catalizadores.
Aquellos catalizadores decarbonantes conocidos que facili-
tan el arranque o desgaje del dióxido de carbono de los
75 ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos, tales como
por ejemplo los citados en el "Catalysis in Organic Che-
mistry" de Sabatier & Ried, pag. 832 de la edición del año
1922. Tales conocidos catalizadores pueden ser usados en
el presente proceso y la masa catalítica puede contener
80 además diversos constituyentes que sean catalizadores ac-
tivos. Pueden contener también materiales que sean relati-
vamente inertes bajo el punto de vista catalítico pero
que actúan como diluyentes o como soportes del material
catalítico activo. Se han obtenido buenos resultados con
85 mezclas conteniendo como catalizador uno o mas compuestos
de metales del 6º grupo del sistema periódico, y uno o mas
compuestos de aluminio. La reacción más rápida se ha rea-
lizado cuando se ha usado un compuesto de cromo. Mezclas
de compuestos de cromo con compuestos de sodio han dado
90 también excelentes resultados. Una mezcla aconsejable de
estos compuestos es la que contiene proporciones equi-
atómicas de ambos metales, pero otras proporciones pueden
usarse con buen resultado. Es preferible añadir los meta-
les catalíticos en forma de hidróxidos o ftalatos, pero
95 pueden ser añadidos en forma de otros compuestos.

Así por ejemplo el catalizador empleado puede consis-
tir en sales de cromo y tungsteno tales que puedan reac-
cionar con el ácido ftálico dando ftalatos. Sales de me-



tales alcalinos tales como el ftalato de sodio pueden estar
100 presentes. El hidroxido de aluminio puede reemplazar a las
sales de cromo o tungsteno. En general sin embargo es aconsejable que el elemento cromo esté presente.

El acidombenzoico puede ser eliminado de la caldera de
reacción continuamente o en frecuentes intervalos, bien en
105 forma liquida o en forma de vapor. El anhídrido ftálico usado
como materia prima puede ser puro o contaminado con las
impurezas usuales que se hallan en el anhídrido ftálico bruto
obtenido por la oxidación de la naftalina con aire ú oxígeno.
110 El proceso puede ser ejecutado de diferentes maneras
y con aparatos y utensilios diversos que no limitan el alcance
de la presente patente tal comonestá definida en la nota de reivindicaciones.

Un procedimiento que puede ser seguido para la realización del proceso es el siguiente:

115 En una caldera cerrada provista de agitador se introduce anhídrido ftálico, ftalato de cromo (preparado por ejemplo por reacción entre el oxido de cromo con acido ftálico) y ftalato de sodio en la proporción de 3 partes de ftalato de cromo y 2,35 partes de ftalato de sodio por cada 100 partes de anhídrido ftálico. Se aplica el calor y se hace pasar una corriente de vapor a través de la caldera para expulsar el aire. Cuando la masa está derretida se agita rápidamente. Se calienta a temperatura aproximada de 240°C. Se introduce el vapor por debajo o cerca de la superficie
125 de la mezcla reaccionante en la proporción de 5 a 20 partes en peso por cada 100 partes del anhídrido ftálico presente. Se permite a la mezcla gaseosa de vapor de agua, dióxido de carbono, vapor de acido benzoico y vapor de anhídrido ftálico o de acido ftálico ó ambos, salir continuamente de la
130 caldera, primero a través de un condensador que condensa y hace retornar a la caldera una gran parte del acido ftálico ó del anhídrido ftálico o ambos juntos, y despues a través de un segundo condensador que condensa el acido ftálico o el anhídrido ftalico restantes, juntamente con el acido benzoico y el agua.
135

Despues de que aproximadamente la mitad del anhídrido ftálico ha sido convertido en acido benzoico, lo cual puede conocerse por el examen de una muestra de la mezcla reaccionante (en las condiciones de trabajo industrial este punto puede conocerse satisfactoriamente por el tiempo transcurrido), la temperatura de la mezcla reaccionante se baja hasta 140-170°C y el acido benzoico formado que no ha sido retirado de la mezcla, puede ser eliminado destilándolo con vapor. Para esto objeto la proporción ó intensidad de la
145 corriente de vapor es incrementada 4 o 5 veces. Cuando la cantidad de acido benzoico arrastrado por la corriente de vapor disminuye de una manera sensible indicando que substancialmente todo el acido benzoico ha sido eliminado de la masa fundida, la temperatura es elevada de nuevo aproximadamente a 240°C, la corriente de vapor es reducida al porcentaje inicial y despues se añade suficiente cantidad de anhídrido ftálico de forma a restaurar de nuevo la concentración del catalizador con respecto al anhídrido ftálico, en su valor primitivo. Tras la adición del anhídrido ftalico se repite el ciclo de la operación.
155

Cuando, la acumulación de materiales extraños en la caldera retarda indebidamente la reacción, la operación puede



160 ser continuada por algún tiempo elevando la temperatura de la mezcla reaccionante. Si la mezcla reaccionante muestra una tendencia a ser tan viscosa que dificulte seriamente la agitación, se descarga la caldera y una nueva mezcla es introducida.

165 Los condensadores mencionados pueden ser de forma convencional. Si se desea se puede usar un condensador calculado para condensar la mayor parte del ácido o el anhídrido ftálico y hacerlos volver a la caldera. En tal condensados el anhídrido y ácido ftálico con un poco de ácido benzoico se condensan en superficies mantenidas a temperaturas por debajo de la temperatura de descomposición del

170 ácido ftálico y son eliminadas por medio de un rascador y hechas caer de nuevo dentro de la caldera.

Habiendo así particularmente descrito la naturaleza del procedimiento objeto de esta patente y en que manera puede ser llevada a cabo, exponemos a continuación las reivindicaciones de dicha patente.

175

NOTA DE REIVINDICACIONES.

180 1ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico caracterizado porque se hace reaccionar el anhídrido ftálico fundido con la conveniente cantidad de agua con ayuda del calor en presencia de un catalizador que favorece la eliminación del dióxido de carbono de los grupos carboxilos.

185 2ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico caracterizado porque se hace reaccionar el anhídrido ftálico fundido y la cantidad conveniente de agua por calentamiento a una temperatura no excediendo los 350°C en presencia de un catalizador que favorece la eliminación del dióxido de carbono de los grupos carboxilos.

190 3ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico caracterizado porque se hace reaccionar anhídrido ftálico fundido y vapor de agua por calentamiento y agitación en presencia de un catalizador que favorece la eliminación del dióxido de carbono de los grupos carboxílicos.

195 4ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el anhídrido ftálico consiste en el producto bruto obtenido por oxidación de la naftalina con oxígeno o aire o cualquiera otro de los procedimientos de oxidación conocidos.

200 5ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque la temperatura es mantenida entre 170-350°C.

6ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el ácido benzoico es eliminado de la mezcla reaccionante en forma continua.

205 7ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico según la reivindicación sexta caracterizado porque el ácido benzoico y el ácido ftálico ó el anhídrido o ambos, son continuamente destilados de la mezcla reaccionante y el ácido ftálico ó su anhídrido o ambos son de nuevo enviados a la mezcla

210 reaccionante.

8ª. Un procedimiento para fabricar ácido benzoico según las

197346



reivindicaciones anteriores, esencialmente en las reivindicaciones sexta y septima, caracterizado porque los vapores que sales de la caldera de reaccion pasan a traves de un condensador de reflujo que está a una temperatura tal, que puede condensar muy poco o nada de acido benzoico, mientras que el acido o el anhídrido ftálico o ambos juntos son condensados en él y continuamente eliminados por rascado y hevos caer nuevamente a la caldera de reaccion.

2209^a. Un procedimiento para fabricar acido benzoico según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el catalizador contiene un metal del 6^o grupo del sistema periodico.

10^a. Un procedimiento para fabricar acido benzoico según la reivindicación 9^a, caracterizado porque el catalizador contiene cromo.

11^a. Un procedimiento para fabricar acido benzoico, según las reivindicaciones 9 o 10 caracterizado porque el catalizador contiene un compuesto de un metal alcalino.

230 12^a. Un procedimiento para fabricar acido benzoico según las reivindicaciones 9, 10 y 11, caracterizado porque el catalizador contiene un compuesto de aluminio.

13^a. Un procedimiento para fabricar acido benzoico según la reivindicación 11^a, caracterizado porque el catalizador consiste en una mezcla de ftalato de sodio y ftalato de cromo.

235 14^a. Un procedimiento para fabricar acido benzoico.

=====

San Sebastian 24, de Marzo 1951

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'J. Valverde'.