

230516

23A



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. F.11977/11978/12058/
12210/12211/12249/12261.

230516

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la oxidación de sustancias orgánicas".

=====

Solicitantes : IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED,
entidad inglesa residente en Imperial
Chemical House, Millbank, Londres,
Inglaterra.

=====

La presente invención se relaciona con un procedimiento perfeccionado para la oxidación de sustancias orgánicas por medio de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno.

5. Ya se sabe que para oxidar compuestos orgánicos por medio de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno, se efectúa la oxidación en un medio líquido tal como agua o un disolvente orgánico estable, usualmente un ácido carboxílico. También se sabe que en muchos procedimientos
10. de oxidación, son esenciales catalizadores de oxidación



para obtener aun pequeños rendimientos y que pueden utilizarse ciertos metales como catalizadores. Los catalizadores más útiles son metales de valencia variable, tales como cobalto, cromo, manganeso, plomo, hierro, cobre, níquel y vanadio. También es conocido reducir el tiempo de la reacción y aumentar los rendimientos, trabajando a presión superatmosférica y a temperaturas elevadas.

Según la presente invención, en un procedimiento para la oxidación de compuestos orgánicos en medio líquido que es estable en las condiciones de oxidación empleadas, por medio de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno y, si se desea, en presencia de un catalizador de oxidación, se establece el perfeccionamiento que comprende efectuar la oxidación en presencia de bromo o de una substancia que contenga bromo. El perfeccionamiento puede obtenerse cuando el procedimiento de oxidación se efectúa a la presión atmosférica o a presión superatmosférica y a una temperatura elevada.

El bromo puede utilizarse tal como es o mejor aún en forma de un compuesto tal como un bromuro, por ejemplo bromuro de hidrógeno, un bromuro metálico o un bromuro orgánico.

El procedimiento objeto de la presente invención, tiene un valor particularmente interesante en la oxidación de compuestos orgánicos que contienen uno o más anillos de benceno sustituidos con por lo menos un álcali o un grupo alquilo parcialmente oxidado. Por ejemplo, xilenos, ácidos toluicos o benceno para-diisopropílico pueden oxidarse fácilmente para dar elevados rendimientos de



- ácidos dicarboxílicos.. Sin embargo, el perfeccionamiento objeto de la presente invención se aplica a los procedimientos de oxidación en los que se utiliza oxígeno o un gas que contenga oxígeno partiendo de una amplia extensión de materiales. Por ejemplo, se han oxidado
5. materiales carbonosos tales como carbón vegetal directamente a ácido benceno policarboxílico y obtenido ácido naftaleno dicarboxílico de 2:6 naftaleno dimetílico. En ambos casos los materiales de partida son difíciles
10. de oxidar a ácidos carboxílicos sin emplear agentes oxidantes fuertes. Cuando el presente procedimiento se aplica a la oxidación de materiales más fácilmente oxidables el rendimiento se perfecciona y en algunos casos se obtienen rendimientos cuantitativos.
15. El medio líquido utilizado es preferentemente uno que permita que el bromo o la substancia que contenga bromo, se disuelva en el mismo, por lo menos en cierto modo. También es preferible que el medio líquido disuelva el compuesto orgánico que haya de oxidarse, por lo menos
20. en cierto grado, en las condiciones de oxidación. Cuando se emplea el agua, se ha comprobado que es conveniente o aconsejable operar bajo presión y a elevada temperatura. Esto no es preciso cuando se utilizan ácidos carboxílicos. De los ácidos carboxílicos, hemos descubierto que los
25. ácidos acético y propiónico son útiles y fácilmente aprovechables.

- Los metales catalizadores se usan, por lo general, como óxidos o sales y preferentemente en tal forma que el ion metálico es aprovechable. Como fuente
30. del ion metálico y del ion de bromuro, se puede utilizar



el bromuro metálico o una sal o sales del metal o metales capaz de producir el ion metálico catalítico, tal como acetatos de manganeso o cobalto, junto con una substancia capaz de producir un ion de bromuro en condiciones de reacción. Con dicho objeto pueden utilizarse bromuro de hidrógeno, bromuro de sodio u otro cualquiera bromuro fácilmente soluble o un bromuro orgánico, tal como un bromuro alkilo o bromuro aril-alkilo. En un medio carboxílico ácido, hemos comprobado que el bromuro de sodio es el más útil, mientras que el bromuro de hidrógeno ha dado buenos resultados en medio acuoso.

Es de suponer que el bromo actúa como el ion de bromuro durante el procedimiento y que solamente pequeñas cantidades de bromo se requieren realmente para la reacción. Debido a esto es preferible utilizar substancias que contenga bromo las cuales se disuelven, por lo menos en cierto grado, en el medio líquido. Se ha comprobado que el perfeccionamiento del presente procedimiento se demuestra claramente cuando hay presente bromuro sódico en una proporción tan reducida como de 0.2%.

De los varios catalizadores metálicos se ha comprobado que cuando el medio líquido es agua, el vanadio, cobre y manganeso dan excelentes resultados siendo el vanadio particularmente útil cuando se combina con bromuro de hidrógeno. Cuando se utiliza un medio ácido carboxílico, cobalto y manganeso, solo o en combinación, se obtienen excelentes resultados.

Los ejemplos siguientes ilustran, pero no limitan el alcance de la invención.



EJEMPLO 1.

Acido para-toluico, agua y compuestos de bromo que se indican a continuación se cargan en un autoclave de acero de una sola pieza (A) o en un autoclave esmaltado (B), equipados ambos con agitación mecánica y se añade oxígeno a una presión de 450 libras por pulgada cuadrada. El autoclave se calienta a 200°C; despues de dos horas se refrigera y los productos se aislan. Los rendimientos de ácido tereftálico obtenidos se indican en la siguiente Tabla.

10.

TABLA

| ácido p-toluico partes. | agua partes | Adiciones compuestos : partes. | Autoclave | Rendimiento % en ácido tereftálico | |
|-------------------------|-------------|--------------------------------|-----------|------------------------------------|----------------------------------|
| | | | | sobre ácido p-toluico cargado | sobre ácido p-toluico consumido. |
| 60 | 600 | bromuro de hidrógeno 3 | A | 44 | 81 |
| 40 | 400 | bromuro de etilo 5 | A | 67 | 83 |
| 40 | 400 | bromuro de hidrógeno 2 | B | 89 | 96 |
| 40 | 400 | bromuro sódico 5 | B | 88 | 96 |
| | | cloruro de hidrógeno 2 | | | |

Por vía de comparación el procedimiento se repitió sin que hubiera bromuro presente en un caso, y utilizando cloruro de hidrógeno en lugar de bromuro en otro caso. Los resultados fueron los siguientes:

15.



| | | | | | | |
|----|-----|----------------------|---|---|----|----|
| 60 | 600 | - | - | A | 7 | 17 |
| 60 | 600 | cloruro de hidrógeno | 3 | A | 15 | 46 |

El perfeccionamiento obtenido cuando hay presente bromuro puede verse con toda claridad. Como se obtienen tales rendimientos elevados basados en el ácido toluico consumido, el procedimiento es muy conveniente para la operación en continuo, devolviéndose el ácido toluico inoxidado al autoclave de oxidación.

5.

EJEMPLO 2.

Varios compuestos orgánicos (20 partes de cada uno) se cargaron junto con 200 partes de bromuro de hidrógeno acuoso al 2% en un autoclave giratorio forrado de cristal, y se introdujo gas de oxígeno a una presión de 400 libras por pulgada cuadrada. El autoclave se calentó, con rotación, a 130°C; después de dos horas a 130°C se refrigeró y los productos se aislaron.

10.

15.

| Compuesto oxidado. | Producto | Rendimiento % | |
|---------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| | | Sobre material de partida cargado | Sobre material de partida consumido |
| ácido o-toluico | ácido ftálico | 82 | 93 |
| ácido m-toluico | ácido isoftálico | 93 | 97 |
| ácido p-aldehído benzoico | ácido tereftálico | 96 | 99 |



- Este ejemplo ilustra los rendimientos elevados obtenidos utilizando el procedimiento de la presente invención. Estos rendimientos son más elevados que los obtenidos anteriormente en una fase del procedimiento de oxidación utilizando oxígeno o un gas conteniendo oxígeno.

EJEMPLO 3.

- Un compuesto líquido orgánico (80 partes), agua (900 partes) y bromuro de hidrógeno (cantidad especificada más adelante) se cargaron en un autoclave de acero de una sola pieza equipado con un condensador a reflujo. El autoclave se calentó a 200°C y se hizo pasar aire a una presión de 380 libras por pulgada cuadrada a través de las fases líquidas a 120 litros por hora (medida a la presión atmosférica). En el autoclave se produjo alguna corrosión. Después del tiempo determinado, el autoclave se refrigeró y se descargó y se aislaron los siguientes productos:

| Compuesto oxidado | Bromuro de hidrógeno partes. | Duración horas | Productos, rendimientos % |
|--------------------------|------------------------------|----------------|--|
| p-xileno | 4 | 16.5 | ácido tereftálico 29 ácido p-tolueno 37 |
| Acetopheneno | 10 | 20 | ácido benzoico 74 |
| benceno p-diisopropílico | 4 | 20 | ácido tereftálico 40 |

- Como medio de comparación, cuando se intenta oxidar el benceno diisopropílico directamente a ácido tereftálico, sin que haya bromuro presente, se obtiene un



rendimiento muy reducido de ácido tereftálico. Se observará que como se produce corrosión en la superficie del autoclave de acero de una sola pieza, es posible que el hierro ayude a la oxidación por acción catalítica.

5. EJEMPLO 4.

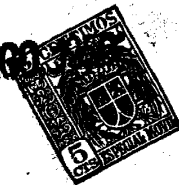
En un tubo de cristal que contenga un compuesto orgánico (5.5 partes) y 100 partes de bromuro de hidrógeno acuoso de la fuerza que se cita más adelante, se introduce un tubo más pequeño, abierto por su parte superior, conteniendo 100 partes de peróxido de hidrógeno de 100 volúmenes de fuerza. El tubo exterior se cierra y se calienta a 80-100°C para descomponer el peróxido de hidrógeno en oxígeno. El tubo se calienta entonces a 200°C durante dos horas, se deja enfriar, y se abre. Se aislaron los siguientes productos:

| Compuesto oxidado | Bromuro de hidrógeno fuerza % | Producto | Rendimiento % sobre material de partida cargado. |
|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|--|
| ácido p-tolueno sulfónico | 1 | ácido p-sulfobenzoico | 41 |
| p-nitro tolueno | 5 | ácido p-nitrobenzoico | 88 |

El ácido p-tolueno sulfónico es un material que no se oxida fácilmente excepto con agentes oxidantes muy potentes, por ejemplo, permanganato potásico alcalino.

EJEMPLO 5.

20. 10 partes de gama-picolina y 120 partes de



- bromuro de hidrógeno al 10% se cargaron en un autoclave esmaltado provisto de agitación mecánica, y se introdujo gas oxígeno a una presión de 450 libras por pulgada cuadrada. Se calentó el autoclave con agitación a 200°C;
5. despues de 5 horas a 200°C, se refrigeró y los productos se descargaron. Se recuperaron 4.3 partes de gama-picolina inalterada y se obtuvieron 10.3 partes de isonicotinato de cobre (7% de contenido en nitrógeno) por precipitación de la solución ácida utilizando exceso de acetato de cobre.
10. El rendimiento de ácido isonicotínico es un 84% basado en la gama-picolina consumida.

EJEMPLO 6.

- Seañadió carbón vegetal (200 partes) a agua (4.000 partes) conteniendo 40 partes de bromuro de hidrógeno en un autoclave. Se introdujo oxígeno a una presión de 750 libras por pulgada cuadrada a presión normal, y el autoclave se calentó a 200°C con agitación continua. El oxígeno se absorbió lentamente. Después de 4 horas se refrigeró el autoclave y se separaron los
15. productos. Se aislaron carbón vegetal no acídico (153 partes) ácido húmico (30 partes) y ácidos benceno policarboxílicos (32 partes como sal de plomo).
- 20.

EJEMPLO 7.

- En un tubo de vidrio conteniendo 2 partes de benceno para-diisopropílico, 100 partes de agua, 5 partes de bromuro de hidrógeno y las cantidades de catalizador que se expresa en la Tabla que viene a continuación, se introduce un tubo más reducido, abierto por su parte superior, conteniendo 100 partes de peróxido de hidrógeno a 100 volúmenes de fuerza. El tubo exterior se cierra, y
- 25.
- 30.



se calienta a 80 - 100°C para descomponer el peróxido de hidrógeno en oxígeno. El tubo se calienta después a 200°C. durante cuatro horas, se deja refrigerar y se abre. Se aísla ácido tereftálico en las cantidades representadas.

| <u>Catalizador.</u> | <u>Cantidad.</u> | <u>Acido tereftálico.</u> |
|--|------------------|---------------------------|
| (a) Vanadiato de amonio. | 1 | 1.2 |
| (b) Sulfato férrico. | 1 | 0.97 |
| (c) Acetato de cobre. | 1 | 0.78 |
| (d) Acetato de cobre. Acetato de cobalto. | 0.5 0.5 | 0.99 |
| (e) Acetato de cobre. Sulfato férrico. | 0.5 0.5 | 0.75 |
| (f) Sulfato férrico. Pentóxido de vanadio . | 0.5 0.5 | 0.79 |
| (g) Acetato de manganeso. Pentóxido de vanadio. | 0.5 0.5 | 1.12 |
| (h) Acetato de cobalto Pentóxido de vanadio | 0.5 0.5 | 0.85 |
| (i) Sulfato férrico Sulfato de níquel | 0.5 0.5 | 0.71 |

5. Este ejemplo ilustra la oxidación del benceno diisopropílico en presencia de bromuro de hidrógeno y de varios catalizadores de oxidación conocidos. El benceno para-diisopropílico es difícil de oxidar directamente al ácido tereftálico y utilizando los mismos catalizadores, pero no bromuro de hidrógeno se obtiene menos de 0,1 parte de ácido tereftálico. Por la Tabla anterior puede observarse que, de los varios catalizadores indicados en la misma, un catalizador de vanadio en sí da los mejores resultados, en unión de bromuro de hidrógeno.
- 10.



EJEMPLO 8.

Este ejemplo ilustra la oxidación de un número de compuestos orgánicos utilizados en el procedimiento del ejemplo 7. La tabla indica los compuestos, el catalizador (1 parte en cada caso) y la cantidad de producto obtenido. En todos los casos, se han utilizado 2 partes del material de partida.

| <u>Material de partida.</u> | <u>Catalizador.</u> | <u>Tiempo a 200°C horas.</u> | <u>Producto.</u> | <u>Cantidad.</u> |
|-----------------------------|----------------------|------------------------------|-------------------|------------------|
| Acetofeneno | vanadiato amónico | 6 | ácido benzoico | 1.2 |
| benceno etílico | pentóxido de vanadio | 4 | ácido benzoico | 0.9 |
| benceno isopropílico | | 4 | ácido benzoico | 1.2 |
| Acido cúmico | " | 4 | ácido tereftálico | 1.65 |
| Acido hidroxí-cúmico | " | 4 | " | 1.03 |

10. Cuando no hay presente catalizador, solamente se obtienen reducidos rendimientos de los productos, por ejemplo, los rendimientos en ácido hidróxido cúmico son solamente 0.07 partes de ácido tereftálico. Sin bromuro de hidrógeno se obtienen también rendimientos muy reducidos, en algunos casos tan reducidos que no pueden identificarse ninguno de los productos deseados.

15. EJEMPLO 9.

20. 10 partes de compuestos orgánicos, junto con la cantidad de bromuros metálicos, indicada en la tabla, y 300 partes de agua se calentaron en un autoclave a una presión de 30 atmósferas de oxígeno a 200°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 3 horas. El producto se

230516

- 12 -

23 AGO



refrigeró y se filtró. El material filtrado contenía ácido tereftálico y se obtuvo en una cantidad correspondiente a los rendimientos en peso del benceno para-diisopropílico original utilizado, representado en la

5. tabla.

| <u>Material de partida</u> | <u>Catalizador.</u> | <u>Cantidad</u> | <u>Rendimiento %</u> |
|--|------------------------------|-----------------|----------------------|
| Benceno para-diisopropílico | Bromuro de manganeso | .2 | 45 |
| " | bromuro férrico | .2 | 53 |
| " | bromuro de cobre | .2 | 58 |
| " | bromuro de manganeso y cobre | .1 .1 | 60 |
| ácido cúmico | " | .1 | 80.5 |
| benceno alfa, alfa ¹ -dihidroxidiisopropílico | " | .1 | 52.2 |
| benceno para-diacetílico | " | .1 | 61.5 |

En este ejemplo el catalizador y el bromo se suministran en forma de un catalizador bromuro metálico. Cuando se oxida benceno para-diisopropílico en las mismas

10. condiciones, reemplazando los bromuros de manganeso y cobre, usados en combinación, por una mezcla de sus cloruros o sulfatos, el rendimiento de ácido tereftálico es de 10% y 16% respectivamente. Cuando se emplea una mezcla de acetatos de manganeso y de cobre, no puede identificarse

15. ácido tereftálico en el producto.

EJEMPLO 10.

350 partes de ácido propiónico, 30 partes de benceno para-diisopropílico, 0,7 parte de acetato de manganeso, 0,2 parte de nitrato de cobalto y 0.2 parte de bromuro sódico se colocaron en un frasco. Se pasó oxígeno al frasco, equipado con un condensador, a 20 litros por hora mientras la mezcla se mantenía a 130°C. Después de 6 horas, se separaron por filtración de la masa de reacción, 11,62 partes de ácido tereftálico crudo de 97% de fuerza. Esto representa un rendimiento de 42,5% de ácido tereftálico puro. Al continuar la calefacción durante 164 horas, se obtuvieron 22.9 partes de ácido tereftálico crudo de 97% de fuerza correspondiendo a un rendimiento de 84% de ácido tereftálico puro.

15. A título comparativo, cuando el ejemplo 10 se repite sin añadir bromuro de sodio, se obtienen solamente 4.4 partes de ácido tereftálico crudo, correspondientes a solamente un rendimiento de 16.5% de ácido tereftálico puro.

20. EJEMPLO 11.

300 partes de ácido propiónico, 60 partes de materiales de partida indicados en la tabla siguiente, 0,3 parte de bromuro sódico, 0,3 parte de acetato de cobalto y 0,15 parte de acetato de manganeso se calientan juntas en un frasco a 130°C provisto de un condensador. Se hace pasar oxígeno por él a 20 litros/hora. Después de transcurrido el tiempo indicado en la Tabla que sigue, la mezcla se filtra caliente y el residuo se analiza. Los productos y el porcentaje del rendimiento de los mismos se indican a continuación.



1956

Los rendimientos obtenidos cuando no hay presente bromuro sódico se dan a título de comparación.

| <u>Material de partida</u> | <u>Tiempo horas.</u> | <u>Producto</u> | <u>Rendimiento %</u> | <u>Rendimiento % sin bromuro presente.</u> |
|----------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|--|
| Para-xileno | 20 | ácido tereftálico | 92% | 0.6% |
| Para-cimeno | 30 | " " | 67% | 12.5% |
| Para-tolualdehído | 20 | " " | 90% | 1% |
| Naftaleno 2:6 dimetílico | 20 | ácido naftaleno 2:6 dicarboxílico | 30% | 0% |
| Fenantreno (40 partes) | 15 | ácido difenílico | 28% | 0% |
| Meta-xileno | 5 | ácido isoftálico | 80% | 0% |
| Orto-xileno | 8 | ácido ftálico | 83% | 0% |
| Mesitileno | ? | ácidos trimésico y urítico | 60% | 5% (no ácido trimésico) |
| Para-toluenitrilo | 5 | ácido tereftálico | 52% | 0% |

5. Por vía de comparación los rendimientos reducidos obtenidos cuando se repiten algunos de los procedimientos antedichos, sin que haya presente bromuro alguno, pueden verse en la última columna de la tabla que antecede.

EJEMPLO 12.

10. El procedimiento del ejemplo 11 se repitió utilizando ácido acético como disolvente y dicloruro para-xililénico como material de partida.

Un rendimiento de 99% de ácido tereftálico se obtuvo después de 22 horas con calefacción a 110°C.

15. Por comparación, cuando no hubo presente bromuro sódico no se obtuvo ácido tereftálico.



EJEMPLO 13.

Se repitió el ejemplo 11 utilizando ácido acético como disolvente y paraclorotolueno como material de partida. Se obtuvo ácido paraclorobenzoico en una cantidad correspondiente a un rendimiento de 98%.

A modo comparativo, cuando el procedimiento se repitió sin que hubiera presente bromuro sódico, no se aisló del producto ácido para-clorobenzoico.

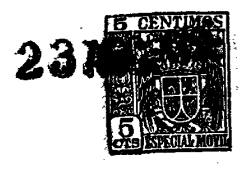
EJEMPLO 14.

Se repitió el ejemplo 11 siendo el material de partida el paraxileno utilizándose una mezcla de bromuro de cobalto (0.3 parte) y bromuro de manganeso (0.3 parte) en lugar de acetatos de manganeso y cobalto y bromuro de sodio. Se obtuvo un rendimiento de 91% de ácido tereftálico.

EJEMPLO 15.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 11, siendo el para-xileno el material de partida y bromo, dibromuro para-xililénico o ácido bromoacético se utilizaron como substancia cooperante del bromo en lugar de bromuro de sodio. Los porcentajes de rendimientos de ácido tereftálico se indican en la tabla siguiente.

| <u>Tiempo horas</u> | <u>Compuesto de bromo</u> | <u>Partes.</u> | <u>Rendimiento %</u> |
|---------------------|---------------------------|----------------|----------------------|
| 10 | bromo | 0.5 | 55 |
| 25 | dibromuro para-xililénico | 3 | 54 |
| 15 | ácido bromoacético | 3 | 42 |



EJEMPLO 16.

5. 500 partes de ácido propiónico, 100 partes de para-xileno se calentaron juntas en un frasco a 130°C yendo provisto de un condensador, con los bromuros metálicos que se indican más adelante. Se hizo pasar por el frasco, oxígeno en la proporción de 20 litros por hora durante 20 horas. Las cantidades de ácido tereftálico obtenidas empleando varios bromuros se dan en la tabla que viene a continuación.

| <u>Bromuro.</u> | <u>Cantidad</u> | <u>ácido tereftálico %</u> |
|----------------------|-----------------|----------------------------|
| Bromuro de manganeso | 0.05 | 95% |
| Bromuro de cobalto | 0.20 | |
| Bromuro de cobalto | 0.23 | 93% |
| Acetato de cobalto | 0.23 | 93% |
| bromuro sódico | 0.23 | |

10. Cuando se repitió el procedimiento utilizando acetato de cobalto sin bromuro, no se obtuvo ácido tereftálico.

EJEMPLO 17.

15. Se repitió el procedimiento del ejemplo 16 utilizando acetofenona en lugar de para-xileno, y empleando bromuro de manganeso (0.3 parte). Se obtuvo un rendimiento de 90% de ácido benzoico.

EJEMPLO 18.

20. 250 partes de ácido propiónico, 25 partes de acetofenona, 0,25 parte de acetato de manganeso y 0.25 parte de bromuro sódico se calentaron juntas en un frasco



provisto de un condensador a 130°C. Se hizo pasar oxígeno a través del mismo en la proporción de 50 litros por hora. Después de 16 horas la mezcla se analizó para ácido benzoico, que se aisló con un rendimiento de 92%.

5. La presencia de catalizador de manganeso permite obtener un rendimiento elevado de ácido benzoico.

EJEMPLO 19.

10. 10 partes de benceno para-diisopropílico, 100 partes de una mezcla de 95 : 5 de ácido propiónico y agua, 1 parte de bromuro sódico y 0,1 parte de pentóxido de vanadio se calentaron a 200°C durante 5 horas a una presión de 15 atmósferas de oxígeno en un autoclave. Se obtuvo un rendimiento de 55% de ácido tereftálico con refrigeración y filtración.

15. EJEMPLO 20.

20. 500 partes de ácido benzoico, 100 partes de para-xileno, 0,05 parte de bromuro de manganeso y 0,2 parte de bromuro de cobalto se calentaron en un frasco durante 20 horas a 150°C mientras se hacía pasar oxígeno por él en la proporción de 20 litros por hora. Después de 20 horas se obtuvo un rendimiento de 80% de ácido tereftálico.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de llevarla a la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 24 de agosto de 1955,
30. nº 24330/55, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que



conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento para la oxidación de sustancias orgánicas"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1^a.- Procedimiento para la oxidación de sustancias orgánicas, en un medio líquido, que es estable en condiciones de oxidación, por medio de oxígeno o un gas que contenga oxígeno, caracterizado porque se efectúa la oxidación en presencia de bromo o una sustancia que contenga bromo.
10. 2^a.- Procedimiento, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en dicho procedimiento hay también presente un catalizador de oxidación.
15. 3^a.- Procedimiento, según reivindicación 2^a, caracterizado porque el catalizador de oxidación contiene un metal de valencia variable.
20. 4^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la sustancia que contiene bromo es un bromuro metálico.
25. 5^a.- Procedimiento, según reivindicación 4^a, caracterizado porque el bromuro metálico es un bromuro de un metal que es un catalizador de oxidación.
30. 6^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto orgánico es soluble en el medio líquido en condiciones de oxidación.
- 7^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la sustancia que contiene bromo es soluble en el medio



líquido, bajo condiciones de oxidación.

3ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador de oxidación es soluble en el medio

5. líquido bajo condiciones de oxidación.

9ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el medio líquido es agua.

10. 10ª.- Procedimiento, según reivindicación 9ª, caracterizado porque el procedimiento se efectúa a una presión superatmosférica y a una elevada temperatura.

11ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª o 10ª, caracterizado porque la sustancia conteniendo bromo es bromuro de hidrógeno.

15. 12ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª, 10ª u 11ª, caracterizado porque se utiliza un compuesto de vanadio como catalizador de oxidación.

20. 13ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 9ª, 10ª u 11ª, caracterizado porque la sustancia conteniendo bromo es bromuro de cobre o de manganeso o una combinación de ambos.

25. 14ª.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque el medio líquido es un ácido carboxílico.

15ª.- Procedimiento, según reivindicación 14, caracterizado porque el ácido es ácido propiónico.

16ª.- Procedimiento, según la reivindicación 14, caracterizado porque el ácido es ácido acético.

30. 17ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 14



a 16 caracterizado porque el catalizador es una sal de cobalto o manganeso o una combinación de ambas.

5. 18^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la substancia que contiene bromo es bromuro sódico y el catalizador metálico está presente como una sal del metal.

10. 19^a.- Procedimiento, según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto orgánico contiene por lo menos un anillo de benceno substituído con por lo menos un alquilo o un grupo alquilo parcialmente oxidado.

15. 20^a.- Procedimiento, según reivindicación 19^a, caracterizado porque el compuesto orgánico es ácido orto-, meta- o para-toluico.

21^a.- Procedimiento, según reivindicación 19^a, caracterizado porque el compuesto orgánico es orto-, meta o para-xileno.

20. 22^a.- Procedimiento, según reivindicación 19, caracterizado porque el compuesto orgánico es benceno para-diisopropílico.

23^a.- Procedimiento, según reivindicación 19, caracterizado porque el compuesto orgánico es dicloro para-xililénico.

25. 24^a.- Procedimiento para la oxidación de substancias orgánicas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria que consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P.P.

23 AGO. 1956