

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case H. 13914.



254766

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de obtención de ácidos carboxílicos
"aromáticos!"

=====

Solicitante:

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED entidad inglesa,
domiciliada en Imperial Chemical House, Millbank,
Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la oxidación de
compuestos orgánicos.

- Se conoce la aplicación de procedimientos en
fase líquida para la oxidación de compuestos orgánicos
5. por medio de oxígeno molecular, desarrollándose la reacción
en presencia de un catalizador y, frecuentemente, en presen-
cia de un disolvente. De este modo, se han oxidado hidro-
carburos aromáticos alquilados, para transformarlos en
ácidos carboxílicos aromáticos. Se han descubierto

- 2 - 254766



catalizadores para las reacciones de oxidación de este tipo, que contienen sales de metales de valencia variable, por ejemplo sales de cobalto, manganeso, cerio y vanadio. Se han obtenido resultados especialmente valiosos, aplicando

5. la oxidación en presencia de iones bromuro. Sin embargo, cuando existen iones bromuro se desarrolla una elevada corrosión en los metales corrientes de que están contruidos los aparatos para la reacción, tanto en la región de la fase líquida como en la de la fase en vapor.

10. Se ha comprobado que la oxidación favorecida por el bromo, de un hidrocarburo aromático alquilado, puede llevarse a cabo en un recipiente de reacción dotado de paredes de aluminio, sin que se presente una corrosión elevada, a condición de que la reacción se desarrolle
15. en las condiciones a continuación indicadas.

- Así, de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la producción de ácidos carboxílicos aromáticos, que comprende la etapa de poner en contacto un hidrocarburo aromático alquilado o un
20. compuesto que contenga oxígeno - que puede considerarse como un derivado parcialmente oxidado de un hidrocarburo aromático alquilado - con oxígeno, en presencia, como disolvente, de un ácido carboxílico aromático y, como catalizador, de bromuro de manganeso y/o bromuro de
25. cobalto, llevándose a cabo la reacción en ausencia de agua añadida, en un aparato de reacción de paredes de aluminio.

Son ejemplos de hidrocarburos que pueden oxidarse por el procedimiento de este invento, el tolueno,



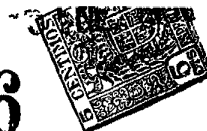
el cumeno y los orto-, meta- y para-xilenos. Los compuestos que contienen oxígeno (que pueden considerarse como derivados parcialmente oxidados de hidrocarburos aromáticos alquilados) susceptibles de emplearse como materiales de partida, comprenden el alcohol, el benzaldehído, el benzoato de bencilo, el ácido para-toluico y el paratoluoato de metilo.

El procedimiento de este invento se aplica, con preferencia, en presencia de catalizadores de cobalto y de manganeso. Es conveniente que la relación atómica de manganeso a cobalto sea de 2:1 aproximadamente, pero proporcionan buenos resultados proporciones de hasta 9:1. Las cantidades adecuadas de dibromuro de manganeso ($MnBr_2 \cdot 4H_2O$) y de bromuro cobaltoso ($CoBr_2 \cdot 6H_2O$) son, respectivamente, del orden de 0,1 a 10% y de 0,5 a 5% en peso del material de partida.

Pueden usarse temperaturas desde la ambiente hasta 300° C. por ejemplo de 50 a 250° C. y presiones desde la ambiente hasta 200 atmósferas. El oxígeno empleado en el procedimiento de este invento, puede introducirse como tal o en forma de aire, o de aire mezclado con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

El disolvente utilizado en este invento es un ácido carboxílico aromático, por ejemplo ácido benzoico. Los ácidos alifáticos no son disolventes adecuados por resultar demasiado corrosivos para el recipiente de aluminio.

El empleo de aluminio es ventajoso, por ser uno de los pocos metales que en forma iónica soluble no



ejerce efecto contraproducente sobre la reacción de oxidación. Por esta razón, pueden permitirse grados de corrosión superiores a los corrientemente tolerables. El grado de corrosión, desde luego, no ha de traducirse en una debilitación

5. elevada del equipo.

Constituye una característica del procedimiento de este invento, el que la reacción se aplica en ausencia de agua añadida, y , desde luego, la oxidación se realiza con preferencia en condiciones lo más

10. anhidras posible. Así, es conveniente que el agua formada en la oxidación se elimine lo más pronto posible. Los mejores resultados en el procedimiento de este invento, son los obtenidos en la oxidación del orto-xileno para su transformación en ácido orto-ftálico. Se cree que ello se debe al hecho de formarse anhídrido ftálico y que éste

15. tiende a eliminar el agua presente en el producto de reacción, combinándose con ella.

En general, cuando como catalizador se emplea bromuro de cobalto y/o bromuro de manganeso, la reacción

20. atómica bromo:metal es de 2:1. Sin embargo, cuando existe una tendencia a la acumulación de agua en el recipiente de reacción, o sea, cuando no se halla presente una substancia eliminadora potencial de agua, tal como el anhídrido ftálico, es conveniente aumentar la relación

25. total metal:bromuro. Esto puede conseguirse, por ejemplo, añadiendo cobalto y/o manganeso a la mezcla de reacción, al estado de acetatos de dichos metales.

Los elementos auxiliares del equipo empleado en la reacción de oxidación, por ejemplo agitadores,



- decantadores y condensadores, pueden tambien construirse de aluminio. Los elementos que no estén sujetos a esfuerzos de tensión o en los que no sea imprescindible una elevada resistencia, pueden hacerse de vidrio. La corrosión en el equipo auxiliar, por ejemplo condensadores, puede ser más elevada que en el recipiente de reacción dado que en aquel existe mas agua presente que en éste. En este caso, la corrosión en el equipo auxiliar, puede disminuirse haciendo que se hallen presentes en el mismo iones fluoruro.

- EJEMPLO - En cada uno de los ensayos, se disolvieron 160 g. de orto-xileno en 480 g. de ácido benzoico, y se añadieron 1,52 g. de $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ y 0,76 g. de $CoBr_2 \cdot 6H_2O$. La mezcla, contenida en un recipiente de reacción de vidrio, se sometió a la oxidación a 150° C. y a una presión atmosférica, por medio de oxígeno, alimentado a razón de 12 litros por hora, a través de un agitador cruciforme que giraba a 1.600 revoluciones por minuto. En los ensayos en que la relación atómica metal:bromo era de 5:1 o de 10:1, los metales adicionales se suministraron en forma de acetato de cobalto y acetato de manganeso; la relación atómica cobalto : manganeso fué de 1:2 en todos los casos. Se sumergieron en el líquido tres pedazos de aluminio de 50,8 x 12,7 x 0,06 mm. y otros tres iguales se conservaron en la fase de vapor por encima del líquido. Finalmente, en el decantador se dispuso una pieza de comprobación. Los resultados figuran en la tabla siguiente:



T A B L A

| Oxidante | Relación atómica bromo: metal | Temperatura ° C. | Duración del ensayo (horas) | Rapidez de corrosión (mm. por año) | | | Rendimiento de ácido %. |
|-----------------|-------------------------------|------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------|------------|-------------------------|
| | | | | Fase líquida | Fase vapor | Decantador | |
| o-xileno | 2:1 | 150 | 115 | nada | nada | 1.03 | 82 |
| p-xileno | 2:1 | 150 | 86 | 1.6 | 1.2 | 1.8 | 75 |
| p-xileno | 1:5 | 150 | 115 | 0.02 | 0.03 | 0.63 | - |
| ácido p-tolúico | 2:1 | 200 | 115 | 0.1 | 0.03 | - | - |
| ácido p-tolúico | 1:5 | 200 | 115 | 0.07 | 0.005 | 2.2 | - |
| ácido p-tolúico | 1:10 | 200 | 115 | 0.07 | 0.035 | 3.4 | - |

Los guiones de la Tabla indican que no se determinó el resultado en cuestión.

N O T A

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en 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 solicitud

- 5 ENE



- 7 - 254766

de patente presentada en Inglaterra, con fecha 12 de enero de 1959, nº 1.028 acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento de obtención de ácidos carboxílicos aromáticos"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento de obtención de ácidos carboxílicos aromáticos, caracterizado por comprender la etapa de poner en contacto un hidrocarburo aromático alquilado, o un compuesto que contenga oxígeno - que puede considerarse como un derivado parcialmente oxidado de un hidrocarburo aromático alquilado - con oxígeno, en presencia, como disolvente, de un ácido carboxílico aromático y como catalizador, de bromuro de manganeso y/o bromuro de cobalto, llevándose a cabo la reacción en ausencia de agua añadida, en un reactor de paredes de aluminio.

20. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el hidrocarburo es el tolueno, el cumeno o los orto-, meta- o paraxilenos.

25. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto que contiene oxígeno es alcohol bencílico, benzaldehído, benzoato de bencilo, ácido paratoluico o paratolueno de metilo.

30. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la oxidación se realiza en condiciones lo más anhidras posible.

254766

-5 EN



- 8 -

- 5^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque el agua formada en la oxidación se elimina lo más pronto posible.
5. 6^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de bromuro de manganeso y de bromuro de cobalto.
10. 7^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque la relación atómica de manganeso a cobalto es de 2:1 aproximadamente.
15. 8^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque las cantidades de dibromuro de manganeso ($\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y de bromuro cobaltoso ($\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) son respectivamente del orden de 0,1 a 10% y 0,05 a 5% en peso del compuesto de partida.
20. 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado por existir una tendencia a la acumulación de agua en el recipiente de reacción y porque la relación metal:bromo es superior a 1:2.
25. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9^a, caracterizado porque el aumento se realiza por adición de acetato de manganeso y de acetato de cobalto.
30. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 10^a, caracterizado porque la reacción se desarrolla a una temperatura

254766



desde la ambiente a 300° C., con preferencia de 50 a 250° C.

5. 12ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque la reacción se aplica a una presión comprendida entre la atmosférica y 200 atmosferas.

10. 13ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª, caracterizado porque el oxígeno usado se introduce como tal o en forma de aire, o de aire mezclado con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno.

15. 14ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, caracterizado por usarse ácido benzóico como disolvente.

15. 15ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, caracterizado porque el equipo auxiliar empleado es también de aluminio.

20. 16ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 15ª, caracterizado por adoptarse medidas para la existencia de iones fluoruro en los elementos del equipo auxiliar en los que puede existir agua presente.

25. 17ª.- Procedimiento de obtención de ácidos carboxílicos aromáticos; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de nueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 ENE 1960

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACERO Y MOSES
P. P.