

mc/

Caso M 30

268977



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de

SNIA VISCOSA Società Nazionale Industria Applicazioni Viscosa S.p.A. - de nacionalidad italiana - domiciliada en
MILANO (Italia) Via Cernaia, 8

por:

" Procedimiento para oxidar hidrocarburos aromáticos con
cadenas alifáticas laterales "

-----:oOo:-----

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

El presente invento tiene por objeto la oxidación
en fase líquida de hidrocarburos aromáticos con una o va-

268977



5 rias cadenas alifáticas laterales, como tolueno y xileno. Según los compuestos iniciales, y en particular según la constitución de las cadenas alifáticas, a través de la oxidación de una o varias cadenas se obtienen ácidos tales como el ácido benzoico, los ácidos toluicos, ftálicos, etc., o bien cetonas, como la acetofenona (producida a partir del etilbenceno o del cumeno).

10 Es conocida la oxidación de tales compuestos con oxígeno o gases que lo contengan, en fase líquida, empleando como catalizadores compuestos de cobalto solubles en el hidrocarburo que ha de oxidarse (véase, por ejemplo, K.J.H. van Sluis, Chem. Prod., 1957, págs. 191-192), como naftenato de cobalto, o soluciones de acetato de cobalto en ácido acético (véase, por ejemplo, la patente de EUA. 2.673.217).
15 En tales casos, la oxidación se produce, pues, en fase homogénea, porque los catalizadores están disueltos desde el principio hasta el fin de la reacción.

20 El presente invento tiene por objeto un procedimiento para oxidar los mencionados hidrocarburos en fase líquida, con oxígeno o con gases que lo contengan, en presencia de un catalizador constituido por un compuesto de cobalto que permanece insoluble desde el principio hasta el fin. La oxidación se produce por tanto en fase heterogénea. La expresión "catalizador insoluble" se entiende en el sentido de
25 que la mayor parte del catalizador no se disuelve, pero no excluye la posibilidad de que lo haga una pequeña parte del mismo, como se explicará con detalle a continuación.

30 El catalizador empleado es un producto que se obtiene oxidando previamente el hidrato de cobalto. Se entiende por "oxidación previa" en este caso el tratamiento

22



3977

del hidrato de cobalto, suspendido en un líquido nooxidable, con preferencia en agua, mediante oxígeno o gases que lo contengan, preferiblemente aire, en el que el hidrato de cobalto pasa a otra modificación cuya estructura química permanece incierta.

5

El aspecto del catalizador varía según la temperatura de preoxidación. Esta se puede efectuar entre 50° y 300°C, poco más o menos, y mejor a más de 100°C, por ejemplo, a 150-170°C. Operando a esta temperatura, y llevando la oxidación hasta el límite, o sea hasta que no se absorba más oxígeno, el producto obtenido presenta un aumento del contenido en oxígeno de unos 9 g. por molécula gramo de hidrato de cobalto, y puede ser separado de la suspensión en forma de polvo fino, entre oscuro y negro, prácticamente insoluble en tolueno, xileno o disolventes orgánicos similares, y fácil de filtrar. A temperatura más baja, inferior a 100°C, por ejemplo, alrededor de 70°C, se obtiene una pasta densa de color castaño, que contiene el catalizador difícilmente filtrable y muestra una solubilidad pequeña, pero sensible, en dichos disolventes. Sin embargo, todos estos productos dan buenos catalizadores, según el invento.

10

15

20

La duración de la oxidación previa depende de la temperatura a que se efectúe. A presión ambiente y a 70°C, en suspensión acuosa, tarda 12 horas; a 160°C en suspensión acuosa, en autoclave, alrededor de una hora. En general, la duración oscila entre 10 minutos y 24 horas.

25

El empleo del catalizador precitado presenta notables ventajas sobre el de los ya conocidos. En particular, por ser insoluble, se evita su recuperación de la solución;

30

260977



basta filtrar en caliente el producto obtenido, al terminar la oxidación, para obtener, por un lado, una solución que contiene el ácido (o la cetona) resultante de la oxidación, y por otro, un filtrado que contiene el catalizador.

Además, el catalizador según el invento hace comenzar más pronto que los ya conocidos la misma reacción de oxidación.

El catalizador se prepara convenientemente precipitando el hidrato de cobalto, preferiblemente de su cloruro o de otras sales, como sulfato, nitrato, etc. En tal caso, es posible preoxidar en la misma agua de precipitación, y lavar el hidrato después de la preoxidación, pues entonces se filtra y se lava más fácilmente, tanto más cuanto más alta haya sido la temperatura de preoxidación.

El catalizador agotado se regenera redisolviéndolo, después de filtrar el producto de reacción, en un ácido, por ejemplo, en ácido clorhídrico, y precipitándolo de nuevo con un álcali, con lo que se repite el proceso de preparación. Sin embargo, es más sencillo regenerarlo lavándolo con un disolvente orgánico en el que no se disuelva, con preferencia tolueno o xileno, o el hidrocarburo que se desea oxidar; eliminando el disolvente en corriente de vapor, y suspendiendo de nuevo el catalizador en agua, para someterlo otra vez a preoxidación, eventualmente después de añadir cloruro de cobalto fresco.

El catalizador puede usarse también con ventaja para oxidar hidrocarburos en disolvente inerte, como ácido acético.

El hidrocarburo que contiene en suspensión el cata-

268977



lizador se oxida haciendo burbujear oxígeno, o gases que lo contengan, y mejor aire, a través del hidrocarburo, en las condiciones técnicas ya conocidas para este tipo de reacciones. Por ejemplo, para oxidar tolueno se opera a 5 temperaturas comprendidas entre 120° y 200°C, y a la presión necesaria para mantener líquido el hidrocarburo; y la oxidación dura 2 a 16 horas, según la velocidad de paso del oxígeno y la concentración de ácido benzoico que se quiera obtener.

10 El invento se comprenderá mejor por los siguientes ejemplos de ejecución, que no son limitativos.

EJEMPLO 1º.

15 Se disuelven 119 (= 1/2 mol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1500 cc. de H_2O , y se precipitan con 90 g. de NaOH al 50%, a temperatura ambiente. La suspensión se lleva a un matraz redondo provisto de refrigerador de reflujo, en el que se introduce a 70-80°C una fuerte corriente de agua finamente dividida, durante unas diez horas.

20 La suspensión cambia de color desde rosado a castaño oscuro, Se filtra, se lava con agua para eliminar el álcali de precipitación, y se retira una cantidad equivalente a 20 g. de cobalto metálico todavía húmedo, que ha de servir de catalizador para la oxidación.

25 Esta cantidad de catalizador se suspende en 3,55 litros (= 3100 g.) de tolueno, y la suspensión así obtenida se lleva a una autoclave de 7 litros, de acero inoxidable.

30 Se cierra la autoclave, y se calienta a 135°C, a la vez que se comienza a hacer pasar aire a razón de 300 li-



22
1977

tros/hora, manteniendo una presión de régimen de 1,8 atmósferas.

5 La oxidación se inicia inmediatamente. El contenido en oxígeno de los gases de salida desciende al 2%, aproximadamente, y la reacción se puede interrumpir a las siete horas, cuando el contenido en ácido benzoico del producto de reacción alcanza un 38,7% de peso.

10 Se extraen los gases de la autoclave, se descarga el producto, y se filtra aún caliente. El catalizador insoluble se recoge sobre el filtro, mientras en el filtrado se cristaliza por enfriamiento la mayor parte del ácido benzoico. El resto, que corresponde a la solubilidad del ácido benzoico en el tolueno a la temperatura de cristalización (un 3% a + 5°C) se recupera evaporando el tolueno.

15 Se obtiene 1325 g. de ácido en total. Se lavan primero con tolueno, para separar las resinas que ha absorbido; luego se retira el tolueno haciendo hervir con agua y eliminando con refrigerador descendente el azeótropo agua-tolueno, y por último, se vuelve a suspender finamente en
20 agua, para preoxidarlo de nuevo a presión ordinaria con aire, y utilizarlo otra vez.

25 El rendimiento, calculado teniendo en cuenta el tolueno arrastrado por el gas de oxidación y el recuperado (= 2000 g. en total), es de 95,4% en peso, referido al tolueno gastado; el calculado sobre el oxígeno consumido es de 80%.

EJEMPLO 2º.

30 Se disuelven 119 g. (= 1/2 mol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en



1977

600 cc. de H_2O , y se precipitan con 180 g. de NaOH al 20%, a temperatura ambiente y agitando.

5 La suspensión se lleva luego a una autoclave de acero inoxidable, que se cierra, se carga de aire hasta una presión de 45 atm., y se calienta hasta $170^{\circ}C$, mientras la presión de la autoclave sube a 68 atmósferas.

10 Después de dos horas de permanencia a esta temperatura, se deja enfriar la autoclave. La presión baja a 38 atm., o sea 7 atm. menos que al principio, correspondientes al oxígeno absorbido por el catalizador que equivale a unos 4,6 gramos.

15 La masa descargada, de color castaño oscuro, se filtra, se lava hasta que desaparece la reacción alcalina, y se vuelve a suspender, todavía húmeda, en 3550 litros (= 3100 g.) de tolueno, que se cargan en una autoclave de acero inoxidable y de 7 litros de cabida.

20 Se cierra la autoclave, y se calienta a $148-150^{\circ}C$, y al propio tiempo se empieza a pasar aire a razón de 600 litros por hora, manteniendo una presión de régimen de 4,5 atmósferas.

25 La oxidación se inicia inmediatamente; el contenido en oxígeno del gas saliente desciende a un 2%, y la reacción se puede interrumpir al cabo de unas cuatro horas, cuando el contenido en ácido benzoico del producto de reacción llega alrededor de 35%.

30 Se extrae el gas como en el ejemplo 1º. En total se obtienen 1180 g. de ácido benzoico, con un rendimiento de 93% respecto al tolueno consumido, y de 77,5% referido al oxígeno gastado.

El catalizador se recupera como en el ejemplo 1º, y



en este caso se procede a preoxidar a 170°C, bajo aire comprimido.

EJEMPLO 3º.

5

Una cantidad de catalizador correspondiente a 30 g. de cobalto metálico, y preparada como en el ejemplo 2º, se suspende finamente en 5 litros de tolueno y se carga en una autoclave de acero inoxidable de 7 litros.

10

Se cierra la autoclave, se calienta a 178-180°C, y al mismo tiempo se comienza a pasar aire diluido con nitrógeno, para tener un contenido de 10% en O₂, a razón de 600 litros por hora, manteniendo una presión de régimen de 9 atmósferas.

15

La oxidación se inicia inmediatamente, y el contenido en oxígeno del gas saliente desciende a cero, lo que indica una absorción completa del oxígeno empleado. La reacción se puede interrumpir al cabo de unas nueve horas, y en este punto la concentración de ácido benzoico se aproxima al 31%. Se extraen los gases de la autoclave, se descarga el producto, que se filtra aún caliente, y se procede como en el ejemplo 1º.

20

25

Se obtienen así 1460 g. de ácido benzoico en total, con un rendimiento de 94,5% referido al tolueno, y de un 65% respecto al O₂ consumido.

EJEMPLO 4º.

30

Una cantidad de catalizador correspondiente a 30 g. de cobalto metálico, preparada como en el ejemplo 2º, se

268,977

22



suspende finamente en 5 litros de paraxileno, y se carga en una autoclave de acero inoxidable de 7 litros.

5 Se cierra la autoclave, y se calienta a 148-150°C, mientras se comienza al mismo tiempo a pasar aire a razón de 400 litros por hora, manteniendo una presión de régimen de 4,5 atmósferas.

La oxidación se inicia inmediatamente; el contenido en O₂ del gas saliente desciende a 4%, y la reacción se puede interrumpir al cabo de unas once horas y cuarto.

10 Se extrae el gas de la autoclave, se descarga el producto, que se filtra aún caliente, y en el filtrado se cristalizan 2600 g. de producto de oxidación, constituido por 90% de ácido paratoluico y 10% de ácido tereftálico.

15 El catalizador que queda en el filtro, se regenera como en los ejemplos 1º y 2º.

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

20 1ª.- Procedimiento para oxidar hidrocarburos aromáticos con cadenas alifáticas laterales, como tolueno y xileno, con oxígeno o con gases que lo contengan, preferiblemente con aire; caracterizado porque la oxidación se efectúa en presencia de un catalizador substancialmente insoluble en el hidrocarburo que se quiere oxidar, y que está constituido por el producto obtenido preoxidando el hidrato de cobalto con oxígeno y con gases que lo contengan, preferentemente con aire.

25 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que la oxidación se efectúa entre 50º y 300°C, y preferiblemente por encima de 100º, en particular a 150-170°C.



3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que la oxidación se efectúa en solución acuosa, eventualmente bajo presión.

5 4ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que la preoxidación se efectúa haciendo burbujear aire en una suspensión acuosa de hidrato de cobalto.

10 5ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador se prepara precipitando el hidrato de cobalto de una de sus sales, por ejemplo, del cloruro, y preoxidándolo en la misma agua de precipitación.

15 6ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que se prepara una suspensión del catalizador en el hidrocarburo que se ha de oxidar, y se oxida haciendo burbujear oxígeno, u otro gas que lo contenga, como el aire, a través del propio hidrocarburo, en las condiciones usuales para este tipo de reacción.

20 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, en el que se oxida el tolueno a temperatura comprendida entre 120º y 200º C, y a la presión necesaria para mantener el tolueno en fase líquida.

25 8ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador, una vez agotado, se regenera redisolviéndolo en un ácido, por ejemplo, en ácido clorhídrico, precipitándolo de nuevo con un álcali, y preoxidando el hidrato precipitado.

30 9ª.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el catalizador agotado se regenera lavándolo con un disolvente orgánico en el cual



no se disuelva, con preferencia el hidrocarburo que se quiere oxidar, eliminando el disolvente en corriente de vapor, suspendiendo de nuevo en agua el hidrato, y reoxidándolo con aire.

5

10ª.- Procedimiento para oxidar hidrocarburos aromáticos con cadenas alifáticas laterales.

Esta memoria consta de once páginas, escritas por una sola cara.

BARCELONA,

22 JUN 1961

P.A.

JOSE M. GOMEZ
P.A.