

279239

PATENTE DE INVENCION



ml/26981.

279239

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la oxidación del toluol en fa-
" se líquida con oxígeno o gas que lo contenga ".

=====

Solicitante:

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE INDUSTRIA APPLICAZIONI
VISCOSA S.P.A., entidad italiana, residente en:
Via Cernaia, 8, MILAN, Italia.

=====

La presente invención tiene por objeto la
preparación de ácido benzoico por oxidación del to-
luol. Es conocida la oxidación del toluol con oxige-
no o gas que lo contenga, en particular aire, en fase
5. líquida, usando catalizadores a base de cobalto. Como

279239



- catalizadores han sido propuestas sales orgánicas solubles (véase por ejemplo K.J.H. Van Sluis, Chem. Prod. 1957, pág. 191-192) como el naftenato de cobalto. La solicitante ha propuesto en otras solicitudes copendientes el uso como catalizadores del hidrato de cobalto (patente No. 268.398) y de óxido de cobalto (patente No. 268.977),
- 5.

- El uso de catalizadores solubles en toluol es técnicamente ventajoso puesto que tales catalizadores, sobre todo en las elaboraciones continuas, facilitan los reciclos y recuperaciones y, siempre que sean verdaderamente solubles, ofrecen también la gran ventaja de no requerir un largo período de iniciación de la reacción. Por otra parte, los catalizadores solubles hasta ahora propuestos tienen la desventaja de introducir en la reacción ácidos extraños que ejercen un efecto más o menos contaminador y presentan problemas de recuperación.
- 10.
- 15.

- Se ha descubierto ahora la posibilidad de emplear como catalizador para la oxidación ~~por~~ toluol del ácido benzoico el benzoato de cobalto. El uso de este caralizador, que permite una fácil realización de la reacción de oxidación con elevados rendimientos, es ideal desde el punto de vista del ácido orgánico empleado, que es el mismo ácido benzoico producido en la oxidación; por otra parte, el benzoato de cobalto tiene un comportamiento sorprendente e imprevisible, como se explicará seguidamente, del cual no existe todavía la posibilidad de dar una explicación cierta y concluyente, gracias al cual, aún siendo el benzoato de cobalto de por sí insoluble, presenta todas las ventajas de los
- 20.
- 25.
- 30.



279239

catalizadores perfectamente solubles.

El benzoato de cobalto puede prepararse por reacción de una sal de cobalto soluble en agua, por ejemplo el cloruro, con un benzoato igualmente soluble, por ejemplo el benzoato sódico. El benzoato de cobalto que se obtiene por precipitación a la temperatura ambiente, después de haber conseguido el producto de solubilidad (siendo la solubilidad del benzoato de cobalto en agua a 22° C del 2,5 %, es una sal de color gris ligeramente tendente al lila, que en solución acuosa asume el color rosa característico de las sales de cobalto bivalentes. El benzoato de cobalto así obtenido parece contener dos moléculas de agua de cristalización. En todo caso, es casi insoluble en toluol, incluso en presencia de ácido benzoico.

En cambio, se ha observado sorprendentemente que si se oxida el toluol a ácido benzoico con oxígeno o gas que lo contenga, en presencia de benzoato de cobalto, éste se suelta en la masa de reacción asumiendo un color verde; y sin embargo, cuando la masa de reacción sea tratada con agua, por ejemplo para extraer de ella el ácido benzoico en forma de solución acuosa, el cobalto se encuentra, si la dilución es suficiente, en solución en el agua como benzoato en su forma rosa, pudiendo separarse de la solución de cualquier modo conocido o fácilmente accesible al químico.

Se pueden imaginar diversas explicaciones teóricas del comportamiento del benzoato de cobalto ahora descrito, pero ninguna de ellas ha podido ser experimentalmente controlada hasta el punto de poderse consi-



derar como acertada. Se puede considerar que el benzoato, insoluble en toluol, se transforme en fase de oxidación y rápidamente en forma soluble, que por otra parte es inestable en presencia de agua y reproduce inmediatamente el benzoato de cobalto bivalente.

5.

Gracias a este sorprendente comportamiento, el benzoato de cobalto reúne en sí todas las ventajas de los catalizadores solubles, siendo no obstante de por sí una sal insoluble en toluol y volviendo después de la reacción, previo tratamiento con agua, a la forma insoluble en toluol, en la ^{que} originalmente ha sido introducido.

10.

La preparación del benzoato de cobalto, como se ha indicado, puede efectuarse fácilmente haciendo reaccionar una solución acuosa de sal de cobalto con una solución acuosa de un benzoato, separando por filtración el benzoato de cobalto y secándolo, por ejemplo a 40°C. Las aguas madres de la filtración del benzoato de cobalto contienen una pequeña cantidad, aproximadamente el 2,5% de la sal, gran parte de la cual puede recuperarse empleando las agua madres para disolver la sal de cobalto soluble con la que inicialmente se prepara el benzoato, mientras que de la parte restante de las aguas que no pueden recircularse así, se puede recuperar el cobalto mediante uno cualquiera de los métodos conocidos.

15.

20.

25.

El benzoato de cobalto así obtenido puede añadirse al toluol a oxidar, directamente o en forma de suspensión en toluol. La oxidación se efectúa poniendo en contacto el toluol con oxígeno o un gas que lo contenga, preferiblemente aire, por ejemplo haciendo borbotear

30.



- el gas a través del toluol a una temperatura que puede estar comprendida entre 130 y 180°, pero preferiblemente entre 150 y 170°, a la presión necesaria para mantener líquido el toluol a la temperatura de reacción. Aumentando la temperatura, aumentan en general las proporciones de conversión, pero disminuyen los rendimientos por la formación de subproductos irrecuperables. La cantidad de catalizador, calculado como cobalto, que conviene emplear, está comprendida entre el 0,01 y el 0,3 % y preferiblemente entre el 0,02 y el 0,05 % del toluol. La oxidación dura de 2 a 4 horas, según sean la velocidad de paso del oxígeno, la concentración del ácido benzoico que se desee obtener y la temperatura. Preferiblemente, la velocidad de paso del oxígeno o gas que lo contiene corresponde a 30 - 60 litros por hora de oxígeno por litro de toluol.
- 5.
- 10.
- 15.

De la solución en toluol de ácido benzoico que se obtiene como producto de reacción puede separarse el ácido de cualquier modo conveniente, por ejemplo disolución con agua o cristalizándolo de la solución. El benzoato de cobalto se encuentra en tal caso en el filtrado.

20.

Los porcentajes de la presente descripción son por peso.

Se comprenderá mejor la invención con los siguientes ejemplos de realización.

25.

EJEMPLO 1.

A título de ejemplo se describirá la preparación de unos 1000 g. de benzoato de cobalto. Se disuelven 846 g. de $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 5204 g. de agua (provenien

30.



270239

te de precedentes producidos y teniendo la siguiente composición : 4339 g. de H_2O ; 735 de $ClNa$ y 135 g. de benzoato de cobalto).

5. Separadamente se hacen reaccionar 0,870 kg de ácido benzoico y 2,206 kg de solución al 13 % de NO_3Na ; se forma así una solución que contiene 1,029 kg de benzoato de sodio y 2048 g. de H_2O . Se mezclan las dos soluciones.

10. En la masa resultante se encuentran 1203 g. de benzoato de cobalto, 1151 g. de $ClNa$ y 6772 g. de N_2O .

Se filtra y se recogen 1000 g de benzoato de cobalto húmedo de agua y una solución acuosa que contiene $ClNa$ y benzoato de cobalto (en proporción del 2,5 %).

15. 5,204 kg de esta solución son recirculados disolviendo en la misma otro cloruro de cobalto.

La restante solución se destina a la recuperación de cobalto libre.

EJEMPLO 2.

20. En un autoclave de 10 litros se cargan 6 litros de toluol y 30 g. de benzoato de cobalto al 18 % en cobalto en suspensión en 500 cm^3 de toluol (5,4 g de cobalto, igual al 0,9 por mil sobre el toluol). Se hacen pasar 1500 litros por hora de aire durante 3 horas, manteniendo la temperatura entre 165 y 170°C. Después de este período de descargan 5,720 kg de solución en toluol al 35 % de ácido benzoico. El rendimiento sobre el toluol es del 92 %. El resto hasta 100 está constituido por la formación de subproductos que son del orden del 8 % sobre el ácido benzoico formado.

30. EJEMPLO 3.



279239

- En el mismo aparato del ejemplo 1 se cargan 6 litros de toluol y 15 g de benzoato de cobalto suspendidos en 500 cm³ de toluol (0,45 por mil de cobalto sobre el toluol). Se hacen pasar 1000 litros por hora de
5. aire durante 3 horas, manteniendo la temperatura entre 160 y 165° C. Se descargan 5,600 kg de solución en toluol de ácido benzoico al 28 %. El rendimiento sobre el
10. toluol es del 95 %. El resto hasta 100 está constituido por subproductos, que representan el 4,6 % sobre el ácido benzoico.

EJEMPLO 4.

- En un autoclave de 10 litros se cargan 7 litros de toluol y 20 g de benzoato de cobalto (0,56 por mil de cobalto en el toluol) en suspensión en 500 cm³ de
15. toluol, Se hacen pasar 1500 litros por hora de aire durante 3 horas y a una temperatura comprendida entre 150 y 160°, hasta que la masa alcanza una concentración del 30 % por peso de ácido benzoico. Desde este momento se
20. procede a la admisión continuas de 3 litros por hora de toluol conteniendo 2,8 g por litro de benzoato de cobalto manteniendo invariadas las condiciones de temperatura y
- de paso de aire. Se descargan 3,260 kg por hora de una solución al 30 % por peso de ácido benzoico. El rendimiento de conversión del toluol en ácido benzoico es del
25. 95 %. El resto hasta 100 se emplea en la formación de subproductos que son del orden del 5 % sobre el ácido benzoico.

- La productividad es de 143 g por litro de toluol por hora, es decir 3,4 toneladas de ácido benzoico por mc. de masa de reacción y por 24 horas.
- 30.



EJEMPLO 5.

279239

En un autoclave de 10 litros se cargan 7 litros de toluol y 30 g de benzoato de cobalto (0,85 por mil de cobalto en el toluol) en suspensión en 500 cm³ de toluol. Se hacen pasar 2000 litros por hora de aire durante 3 horas y a una temperatura comprendida entre 170 y 175° C, hasta que la masa alcanza una concentración del 42 % por peso de ácido benzoico. Desde este momento se procede a la admisión continua de 4 litros por hora de toluol conteniendo 4,3 g por litro de benzoato de cobalto, manteniendo invariadas las condiciones de temperatura y paso de aire.

Se descargan 4490 kg por hora de una solución al 42 % por peso de ácido benzoico. El rendimiento de conversión del toluol es del 90 %. El resto hasta 100 se emplea en la formación de subproductos que son del orden del 10 % sobre el ácido benzoico.

La producción es de 270 g por litro de toluol por hora, es decir de 6,5 toneladas de ácido benzoico por mc. de masa de reacción y por 24 horas.

N O T A

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 de patente presentada en Italia con fecha 21 de julio de 1.961, nº 13568/61, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en



27 239

- 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 para la oxidación del toluol en fase líquida con oxígeno o gas que lo contenga"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1º.- Procedimiento para la oxidación del toluol en fase líquida con oxígeno o gas que lo contenga, caracterizado porque se emplea como catalizador el benzoato de cobalto.
10. 2º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que el producto de la oxidación es tratado con agua, reconvirtiéndose el compuesto de cobalto soluble en toluol, formado en el curso de la oxidación, en benzoato de cobalto insoluble en toluol.
15. 3º.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en el que la oxidación se efectúa a temperaturas comprendidas entre 130 y 180º C y preferiblemente entre 150 y 170º C y a la presión correspondiente.
20. 4º.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que se emplean cantidades de catalizador, calculadas como cobalto, comprendidas entre el 0,01 y el 0,3 % y preferiblemente entre el 0,02 y el 0,05 % del toluol.
25. 5º.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que se opera de modo continuo.
30. 6º.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el benzoato de cobalto se prepara haciendo reaccionar una solución acuosa de una sal de cobalto con una solución acuosa de un

14 JUL



279239

benzoato y filtrando el benzoato de cobalto formado.

7º.- Procedimiento, según una o más de las reivindicaciones precedentes, en el que el benzoato de cobalto se añade a la masa de reacción en forma de una suspensión en toluol.

5.

8º.- Procedimiento para la oxidación del toluol en fase líquida con oxígeno o gas que lo contenga; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

10.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

14 JUL 1962

SNIA VISCOSA SOCIETA' NAZIONALE
INDUSTRIA APPLICAZIONE VISCOSA
S.p.A.

J. GÓMEZ ÁCEBO Y MODST