

PATENTE DE INVENCION

CAS M 38.

281438



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de ácido benzoico "

=====

Solicitante:

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

=====

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de ácido benzoico y más particularmente la separación de dicho ácido del producto de la oxidación del tolueno.

5. El procedimiento se aplica más particularmen-

1700
281438



- te a la separación del ácido benzoico del producto obtenido por oxidación del tolueno según los procedimientos que constituyen el objeto de solicitudes copendientes de la misma solicitante (solicitudes núms. 297.240 y 279.239) pero no se limita a tal aplicación, pudiendo emplearse ventajosamente también cuando la oxidación del tolueno se efectúe por métodos distintos a los descritos en las citadas solicitudes de la solicitante. El producto de oxidación contiene también además del ácido benzoico que se ha formado, una cantidad notable de tolueno no reaccionado, conteniendo igualmente subproductos de oxidación, químicamente identificados sólo en parte, entre los cuales figura el aldehído benzoico. Generalmente, los productos de oxidación del tolueno a los que es más ventajosamente aplicable la presente invención, se presentan como soluciones en tolueno con composiciones contenidas en los siguientes límites: del 20 al 35% de ácido benzoico, del 0,2 al 0,5% de aldehído benzoico y del 1,5 al 3% de otros subproductos. Todos los porcentajes de la presente descripción son en peso.

El procedimiento según la presente invención comprende las siguientes fases:

- a) A la solución en tolueno de ácido benzoico y otras impurezas se añade agua, preferiblemente en una cantidad de 10 a 15 veces el peso de la solución toluénica, dependiendo de su concentración. Preferiblemente, como se verá más adelante, se emplea un agua de recuperación que procede de sucesivas fases del ciclo de producción y contiene pequeñas cantidades de ácido

281438



benzoico y de catalizador, que cuando se emplee un catalizador de cobalto, tiene la forma de benzoato de cobalto; pero ésta no es una característica esencial del proceso. La cantidad de agua en todo caso debe ser por lo menos suficiente para formar una mezcla azeotrópica con el tolueno, que corresponda a la composición de un 20% de agua y un 80% de tolueno y tenga un punto de ebullición de 84°C.

Por otra parte, la destilación se efectúa preferiblemente a temperaturas superiores a dicho punto de ebullición, por ejemplo de 90 a 95°C, destilando por consiguiente vapores más ricos en agua del azeotropo.

Preferiblemente, según la presente invención, se emplea un exceso de agua suficiente para formar, después de la destilación del azeotropo tolueno-agua o del azeotropo y del agua en exceso, una solución de ácido benzoico con una concentración del 3,0 al 5,0%. La cantidad de agua para la destilación varía generalmente entre el 35 y el 45% del tolueno contenido en el producto de reacción a tratar y es generalmente del 38% aproximadamente.

Preferiblemente, la mezcla toluénica que deriva de la oxidación se introduce en un destilador de cualquier tipo adecuado y se dosifica simultáneamente el agua. Luego destila el azeotropo agua-tolueno y eventualmente agua y el residuo de la destilación es una solución acuosa caliente de ácido benzoico con una concentración del ácido comprendida entre el 3,0 y el 5,0% aproximadamente y preferiblemente entre el 3,5 y el 3,8%, que contiene también aldehído benzoico y subproductos de reac



281438

ción en forma de aceites insolubles en agua de peso específico superior al de la solución acuosa, además del catalizador, generalmente en forma de benzoato de cobalto.

5. b) Se somete la solución acuosa de ácido benzoico a decantación en caliente a una temperatura no inferior a 90°C y preferiblemente entre 93 y 95°C. Sobre el fondo del decantador, de cualquier estructura conveniente, empleado, se recogen subproductos resinosos que llevan consigo una pequeña cantidad de ácido benzoico (generalmente alrededor del 60% de las resinas) mientras se decanta una solución acuosa caliente de ácido benzoico que contiene sin embargo impurezas solubles, como el aldehído benzoico y el benzoato de cobalto.
10. Preferiblemente, se recupera el ácido benzoico contenido en las resinas de cualquier manera conveniente, habiéndose observado la conveniencia de lavar las resinas con agua caliente con fuerte agitación, en un extractor, obteniendo una solución de ácido benzoico que contiene una pequeña cantidad de resinas, separables mediante una nueva decantación. La solución o soluciones de ácido benzoico obtenidas por el lavado de las resinas se unen preferiblemente a la solución procedente de la primera decantación. La solución se trata como sigue.
15. o) La solución de ácido benzoico, que está en general casi saturada (concentración entre 3,5 y 3,8%), es sometida a cristalización, en una o más fases.
20. d) Se somete a centrifugación el producto de
- 25.
- 30.



281438

- la cristalización y, después de su secamiento, constituye el ácido benzoico puro, producto del procedimiento según la invención, cuyo análisis cuantitativo revela del 92 al 96% del ácido benzoico originalmente contenido en el producto de oxidación. Tal ácido benzoico
5. contiene todavía pequeños porcentajes tolerables de subproductos.
- e) Las aguas madres de la cristalización así separadas se añaden (previa una evacuación que oscila
10. en general entre 1/5 y un 1/10 de su volumen total) al producto bruto de la oxidación del tolueno para efectuar la operación de destilación del azeotropo agua-tolueno ya descrita anteriormente. Sin embargo, preferiblemente tal adición se realiza inmediatamente previo
15. tratamiento que tiene importantes repercusiones en la sucesiva utilización del ácido benzoico. Dichas aguas madres contienen también pequeñas cantidades de ácido benzoico, catalizador (generalmente en forma de benzog
20. to de cobalto) e impurezas solubles, principalmente aldehído benzoico. Estas son preferiblemente precalentadas, utilizándolas como medio de refrigeración en contacto con los vapores del azeotropo agua-tolueno procedentes de la destilación. La solución enfría los vapores y produce su condensación. El condensado se separa
25. en dos estratos, de los cuales el superior es tolueno que extrae parte del ácido benzoico y del aldehído de las aguas madres y se recupera generalmente enviándolo de nuevo a la oxidación, de la que se obtiene la mezcla de reacción que se trata según el procedimiento. Las
30. aguas madres calentadas, y que contienen también el



31433

agua del azeotropo y el agua en exceso destilada, se agregan en cambio a la solución toluénica producida en la oxidación, como anteriormente se ha indicado

5. Se observa que operando en el citado modo preferido, las aguas madres no se enriquecen en aldehído benzoico, puesto que una gran parte del aldehído producido (por ejemplo el 75 al 80%) se obtiene en ciclo con el tolueno recuperado. Esto es importante bajo varios aspectos. El aldehído es un producto que se debe recuperar, pudiendo servir como intermedio en la producción del ácido benzoico, siendo así recuperado; por otra parte, como el ácido benzoico tiene una importante aplicación para la que es necesaria una sucesiva hidrogenación, el aldehído benzoico no debe acompañar al citado ácido por constituir un potente contaminador en la fase de hidrogenación. Ahora bien, como la solubilidad del benzaldehído en agua se limita aproximadamente al 0,33%. si las aguas madres fuesen puestas en ciclo sin el citado precalentamiento, se enriquecerían en aldehído benzoico en cada ciclo, en la medida de 13 a 20 g de benzaldehído por kilo de ácido benzoico producido (siendo ésta la cantidad que se forma en un ciclo de oxidación). Alcanzada una concentración igual al 0,33%, cada sucesiva cantidad de benzaldehído se separaría con el ácido benzoico durante las fases de cristalización y el ácido no sería contaminado e inadecuado para la sucesiva hidrogenación. El tratar en contracorriente las aguas madres con los vapores de azeotropo agua-tolueno, tiene por consiguiente el sorprendente efecto de lavar, por así decirlo, las aguas madres, manteniendo la concentración del benzaldehído a un nivel tal que no cons-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tituya un contaminador del proceso y haciendo que constituya en cambio, en la fase de oxidación, una útil recuperación, sin gasto alguno, antes al contrario con una apreciable recuperación de calor.

5. Por consiguiente, las aguas madres así depuradas pueden añadirse sin más a la mezcla toluénica producida por la oxidación, para dar comienzo al ciclo de elaboración descrito.

10. Seguidamente se describirá con referencia al dibujo adjunto un ejemplo de realización del procedimiento según la invención, ejemplo no limitativo y en el que se supone que se parte de productos obtenidos efectuando la oxidación del tolueno en presencia de un catalizador constituido por enantato de cobalto. La oxidación en presencia de enantato de cobalto no forma parte de la presente invención y constituye por el contrario objeto de nuestra solicitud copendiente núm. 273.240, sin embargo, a efectos de claridad de exposición, se describirá inicialmente la fase de oxidación.

15. En un reactor de 500 litros se cargan 400 kilos de tolueno más catalizador constituido por enantato de cobalto en una cantidad del 0,115% de cobalto sobre el tolueno.

20. Se inicia la oxidación enviando progresivamente aire hasta un máximo de 24,2 m³/h y manteniendo el reactor a una temperatura de 145°C. Cuando la concentración del reactor es del 23% en ácido benzoico, se inicia el proceso de manera continua cargando el tolueno fresco y descargando la mezcla oxidada. La concentración de catalizador se mantiene constante en la masa con la apor-
- 25.
- 30.

281433



tación continua de solución toluénica de catalizador.

En el esquema adjunto, se representa el proceso en regimen, teniendo cada referencia, el significado siguiente:

5. -1- es el depósito de tolueno más catalizador, -2- el oxidador, -3- el refrigerador, -4- el separador de condensación, -5- el destilador aceótropo, -6- el lavador SCHUBBER, -7- el separador, -8- el primer decantador de resina, -9- el segundo decantador, -10- el cristalizador, -11- el centrifugador, -12- el depósito de aguas madres. En el siguiente ejemplo los pesos y volúmenes de los agentes empleados se entienden por hora. Se envía al oxidador una mezcla de recicló, rica en tolueno y compuesta de 44,139 kilos de tolueno, 0,900 kilos
10. de ácido benzoico y 0,330 kilos de subproductos, en los cuales hay 0,215 kilos de benzaldehido, cuya mezcla de recicló se obtiene como se indicará seguidamente; se añaden además 11,539 kilos de tolueno fresco conteniendo 0,064 kilos de cobalto en forma de enantato de cobalto.
15. El volumen de aire en la entrada es todavía de 24,2 m³ y en la salida de 19,82 m³.
20. Producida la oxidación, se descarga continuamente la solución oxidada, que contiene 13,251 kilos de ácido benzoico, con una producción de ácido de 13,251
25. kilos + 0,281 kilo presente como benzoato de cobalto, de lo que es preciso reducir 0,900 kilo ya contenido en la mezcla de recicló. La producción total es por consiguiente de 12,630 kilos. Considerando que el aire salido del sistema después de la oxidación transporta 50,5 g de tolueno por m³, se calcula que el tolueno consumido es de
- 30.

281438



11,529 kilos menos 1 kilo = 10,530 kilos, con un consumo por kilogramo de ácido benzoico producido de 0,835 kilo de tolueno, con un rendimiento del 89,8% sobre el valor teórico. En cambio, el rendimiento sobre el producto total oxidado, calculando tanto el ácido benzoico como los subproductos, es del 97% sobre el valor teórico.

5.

La purificación del ácido benzoico se efectúa según los criterios anteriormente descritos, particularmente del siguiente modo. A la solución oxidada descargada se añaden 447,600 kilos de agua de reciclado obtenida como se indicará seguidamente, conteniendo 1,649 kilos de ácido benzoico y 0,135 kilos de aldehído benzoico (0,3% sobre el agua). Luego se efectúa la destilación,

10.

que se lleva a cabo a 90-92°C, temperaturas superiores a la de ebullición del azeotropo tolueno-agua, destilando por consiguiente junto con el azeotropo un exceso de agua. Se obtienen de hecho 44,139 kilos de tolueno y 27,600 kilos de agua. Los vapores del azeotropo tolueno-agua y del agua en exceso se refrigeran mediante lavado con aguas madres de la cristalización, del ácido benzoico

15.

y se condensan. De la masa líquida así obtenida, en la que se suma el condensado de dichos vapores y las aguas madres empleadas en su lavado, se obtienen en un extracto 44,139 kilos de tolueno que contienen 0,900 kilo de ácido benzoico y 0,330 kilo de subproductos (aldehído benzoico, 0,219 kilo) que vuelve en ciclo al oxidador

20.

como se ha indicado anteriormente. La masa acuosa se añade a la solución oxidada como queda dicho. Esta masa, según se ha indicado, contiene 447.600 kilos de agua, que incluyen los 27,600 kilos de agua contenida en los vapo-

25.

30.



281438

res producidos por la destilación.

El residuo de la destilación, constituido por una solución acuosa de ácido benzoico del 3,5% aproximadamente u otras sustancias, se pasa a la decantación.

5. En el primer decantador se separa una porción turbia que contiene un 1,8% del ácido benzoico en ciclo y el 53% de los subproductos. La decantación se efectúa a 94°C.

10. La porción turbia pasa luego al segundo decantador, donde se le añade otra agua y se obtiene una segunda porción turbia menos rica en ácido benzoico (0,8% del total). Los dos decantados pasan a la cristalización y a la centrifugación, efectuadas con cualesquiera equipos adecuados. Se recogen 11,722 kilos de ácido benzoico cristalizado, con un rendimiento de purificación del

15. 93%. El rendimiento en ácido benzoico cristalizado sobre el tolueno es del 84% del valor teórico. El ácido benzoico contiene también cierta cantidad de subproductos, precisamente 0,330 kilo, siendo por consiguiente puro en un 97%. Las aguas madres de la cristalización

20. están constituidas por 504,580 kilos de agua que contienen 0,591 kilo de subproductos (0,417 kilo de aldehído benzoico), 3,060 kilos de ácido benzoico y 1,695 kilos de benzoato de cobalto. Estas aguas madres, después de una eliminación de 1/6 aproximadamente de su volumen,

25. se emplean como queda dicho para el lavado de los vapores de azeotropo tolueno-agua y agua en exceso obtenidos por destilación. Los desechos contienen ácido benzoico, ya sea suelto como ácido libre, o bien en forma de benzoato, y además 0,063 kilo (22% del total) de aldehído

30. benzoico, que se elimina del sistema.

281438

20 OCT 1962



Se puede recuperar tanto el ácido benzoico
suelto como el presente en forma de benzoato de cobal
to con rendimientos bastante buenos (alrededor del 90%)
llevando el rendimiento del ácido benzoico sobre el
5. tolueno al 89% del valor teórico.

Se entiende que el ejemplo de realización pre
cedente tiene un valor puramente ilustrativo y no limi
tativo y que en particular los valores cuantitativos,
los volúmenes y los porcentajes especializados en el
10. mismo pueden variarse, así como podrá emplearse para
la realización del procedimiento objeto de la invención
cualquier tipo de equipo adecuado. Igualmente, la com
posición del material crudo de partida obtenido median
te oxidación del tolueno podrá variar. El procedimiento
15. seguido para oxidar el tolueno no forma parte de la in
vención y puede ser cualquier procedimiento adecuado.
En particular podrá variar el catalizador y también,
cuando se use un catalizador a base de cobalto, podrá
ser distinto al enantato de cobalto mencionado en el
20. ejemplo de realización. Las adaptaciones requeridas
por variaciones de material crudo de partida podrán
efectuarse dentro del ámbito de la invención por per
sonas expertas.

N O T A

25. Descrita suficientemente la naturaleza del
invento así como la manera de realizarlo en la prác
tica, debe hacerse constar que las disposiciones ante
riormente indicadas son susceptibles de modificacio
nes de detalle en cuanto no alteren su principio fun
30. damental. También se hace constar que el invento se



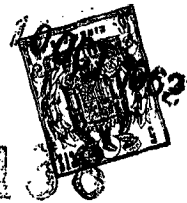
refiere a una solicitud de patente presentada en Italia con fecha 11 de octubre de 1961 n^o 18.287/61, acogiendo se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE ACIDO BENZOICO"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1^a.- Procedimiento para la obtención de ácido benzoico, purificado a partir de material crudo obtenido por oxidación del tolueno, caracterizado porque dicho material recibe la adición de agua en cantidad por lo menos suficiente para formar una mezcla azeotrópica con el tolueno contenido en el citado material, efectuándose luego la destilación del azeotropo.

10. 2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, en el que la destilación se efectúa a temperatura superior al punto de ebullición del azeotropo, por ejemplo 90-95^oC, destilándose por consiguiente un exceso de agua respecto a la composición del azeotropo.

15. 3^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1^a ó 2^a, en el que se emplea un exceso de agua suficiente para formar, después de la destilación, una solución acuosa de ácido benzoico en concentración del 3 al 5% en peso, preferiblemente una cantidad comprendida entre 10 y 15 veces en peso del material de partida.

20. 4^a.- Procedimiento, según lo especificado en una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que



la solución acuosa de ácido benzoico obtenida después de la destilación del azeotropo, es sometida a decantación en caliente para separar los subproductos resinosos, a temperatura no inferior a 90°C.

5. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 4ª, en el que los subproductos resinosos decantados son lavados con agua caliente para recuperar el ácido benzoico contenido en ellos y la solución que se obtiene es sometida a otra decantación.
10. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en una o más de las reivindicaciones precedentes en el que la solución acuosa de ácido benzoico es sometida a cristalización, en una o más fases, y preferiblemente se somete a centrifugación el producto cristalizado, obteniéndose ácido benzoico, purificado en grado elevado.
15. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 3ª y 6ª, en el que la adición de agua al material crudo de partida se realiza añadiendo la mayor parte de las aguas madres de la cristalización del ácido benzoico.
20. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª a 3ª y 6ª, en el que la adición de agua al material crudo de partida se efectúa poniendo primeramente la mayor parte de las aguas madres de la cristalización del ácido benzoico en contacto con los vapores de azeotropo tolueno-agua o azeotropo y agua en exceso obtenidos por destilación, causándose así la condensación de dichos vapores y obte-
- 25.
- 30.

10 OCT.



281438

- niéndose una masa líquida que se separa en dos estratos, estando constituido el estrato inferior por una solución acuosa que contiene el agua de la citada mayor parte de las aguas madres de la cristalización del ácido benzoico y el agua contenida en los vapores destilados, añadiéndose dicha solución acuosa luego al material crudo de partida.
- 5.
- 9^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, en el que el estrato superior de la masa líquida obtenida por contacto de las aguas madres de la cristalización del ácido benzoico y de los vapores destilados, constituido esencialmente por una solución toluénica de ácido benzoico y subproductos, entre ellos el aldehído benzoico, se vuelve a poner en ciclo enviándolo juntamente con tolueno fresco y catalizador, a la oxidación, de la que se obtiene el material crudo de partida.
- 10.
- 15.
- 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 8^a y 9^a, en el que mediante el contacto en vapores destilados y aguas madres de la cristalización del ácido benzoico, se extrae de estas últimas una cantidad de aldehído benzoico tal que no se alcanza nunca en las aguas madres una concentración de aldehído benzoico superior a la solubilidad del mismo.
- 20.
- 25.
- 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que el material de partida está constituido por una solución toluénica que contiene del 20 al 35% de ácido benzoico, del 0,2 al 0,5% de aldehído benzoico y
- 30.

10 OCT.



del 1,5 al 3% de otros subproductos.

281438

- 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que el material de partida es el producto de la oxidación del tolueno con un catalizador a base de cobalto.
- 5.
- 13^a.- Procedimiento, según lo especificado en una o más de las anteriores reivindicaciones, en el que se efectúa en continuo la oxidación de una mezcla toluénica obtenida por adición al tolueno fresco y a un catalizador, de una solución toluénica de recuperación que contiene aldehído benzoico, ácido benzoico y otros subproductos; en el cual el producto de oxidación recibe la adición de agua constituida por lo menos principalmente por aguas madres de la cristalización del ácido benzoico, y se efectúa la destilación de tolueno y agua, esta última en medida por lo menos correspondiente a la mezcla aceotrópica tolueno-agua; en el que la solución acuosa de ácido benzoico que permanece después de la destilación es sometida a decantación para la eliminación de los subproductos insolubles, y sucesivamente a cristalización; en el que el producto cristalizado es centrifugado y desecado para proporcionar el ácido benzoico purificado; en el que las aguas madres de la cristalización y centrifugación son puestas en contacto con los vapores de tolueno y agua derivados de la destilación y se separa la resultante masa líquida en dos estratos, uno de ellos constituido por una solución toluénica que se envía a la oxidación, estando constituido el estrato inferior por una solución acuosa que se une al producto de la oxidación antes de efectuar
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



la destilación.

281438

14a.- Procedimiento de obtención de ácido benzoico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en el adjunto dibujo.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid,

6 OCT 1962

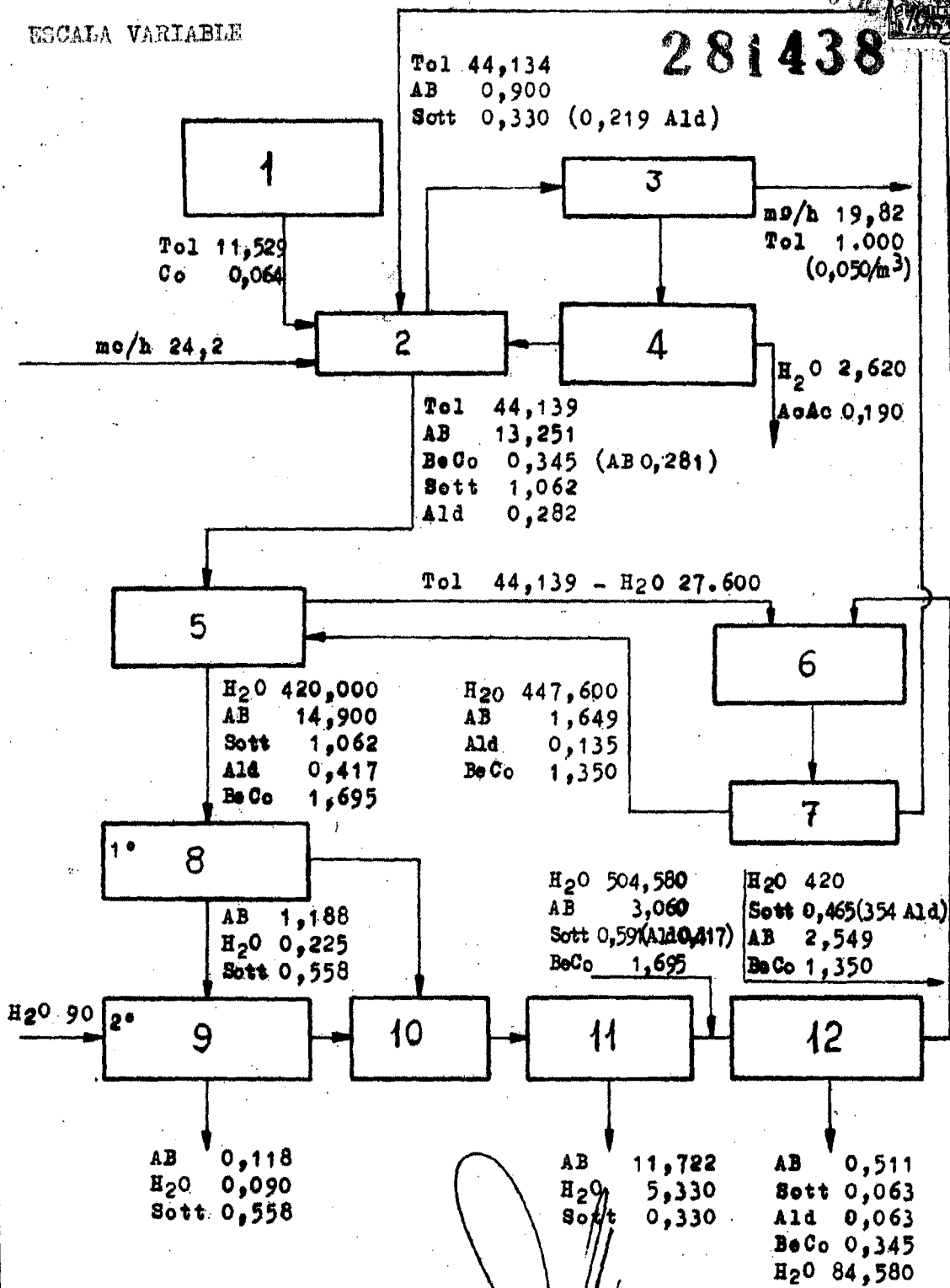
SNIA VISCOSA SOCIETA'
NAZIONALE INDUSTRIA
APPLICAZIONI VISCOSA S.p.A.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET



ESCALA VARIABLE

281438



Tol - Sott - BeCo -
 AB - Ald - AcAc -

Madrid,