

311312

PATENTE DE INVENCION



Your Order No.FA/19150 - P.D.File 5400-955.

*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

" PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACIDO  
CICLOEXANO-CARBOXILICO ".

=====

*Solicitante:* ALLIED CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en 61, Broadway, New York 6, New York  
EE.UU. de A.

=====

Esta invención se relaciona con la  
preparación de ácido cicloexano-carboxílico me-  
diante la hidrogenación catalítica de ácido ben-  
zoico.

5. El ácido cicloexano-carboxílico se

311312<sub>1</sub>



- 2 -

emplea principalmente como producto intermedio para la fabricación de épsilon-caprolactama, que a su vez se emplea para la producción de polímeros, principalmente policaproamida.

5. Estos polímeros se fabrican en cantidades de muchos millones de libras y por consiguiente requieren grandes cantidades de materias primas básicas.

10. La producción de ácido ciclohexano-carbóxico por hidrogenación catalítica de ácido benzoico es bien conocida. Muchos de los procedimientos empleados para ello tienen desventajas, tanto técnicas como económicas, que van dirigidas contra su empleo a escala comercial. Así, por ejemplo, los procedimientos que implican el uso de disolventes orgánicos, tales como metanol, tienen por resultado la formación de ésteres que son separables solo con dificultad y gasto para evitar posible contaminación del deseado producto ácido libre.

15. Los disolventes alcohólicos superiores son igualmente difíciles y costosos de separar del producto ácido de fusión relativamente baja ( 31°C ). Los disolventes ácidos, tales como el ácido acético, ofrecen un problema de eliminación y además son relativamente costosos. Los disolventes básicos, tales como el álcali acuoso, causan descarboxilación y por consiguiente dan unas producciones relativamente bajas.

20. Estos procedimientos del arte anterior requieren generalmente presiones y/o temperaturas
- 30.



relativamente elevadas, que pueden ocasionar reacciones secundarias que afectan desfavorablemente a la producción y pureza del producto de la hidrogenación.

5. Se conoce la producción de ácido cicloexano-carboxílico por reducción de ácido benzoico con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación metálico. La reacción puede llevarse a cabo con el ácido benzoico en estado fundido o gaseoso. Preferiblemente, la reacción se efectúa a temperaturas comprendidas aproximadamente entre el punto de fusión del ácido benzoico y 300°C, y a una presión del orden de una a 100 atmósferas. Cuando el ácido benzoico reacciona en estado fundido, es muy ventajoso agitar vigorosamente la masa de reacción.
- 10.
- 15.
20. Se ha descubierto ahora que el ritmo de hidrogenación de ácido benzoico a ácido cicloexano-carboxílico puede incrementarse notablemente sin incrementar la formación de subproductos indeseables, por ejemplo anhídrido benzoico, mediante el empleo de hidrógeno que contenga vapor de agua y preferiblemente esté saturado de él.
25. El Procedimiento de la invención para la preparación de ácido cicloexano-carboxílico comprende en consecuencia la hidrogenación de ácido benzoico en presencia de un catalizador de hidrogenación metálico y vapor de agua.
30. El nuevo procedimiento, al permitir

311312



- 4 -

- la más rápida hidrogenación de ácido benzoico a ácido ciclohexano-carboxílico, tiene por resultado el mas eficiente uso del equipo de hidrogenación. En otras palabras, la capacidad productora del
5. equipo de hidrogenación puede incrementarse por ejemplo en un 20% ó más. La invención permite también el uso de superiores temperaturas de reac-  
ción sin incrementarse sustancialmente la forma-  
ción de subproductos, reduciéndose así todavía
10. mas el tiempo requerido para la hidrogenación.

- La cantidad de vapor de agua emplea-  
da en la hidrogenación puede variar dentro de una  
gama extremadamente amplia. Es muy conveniente,-  
y por consiguiente preferible, burbujear el hidró-  
geno a través del agua líquida antes de su intro-  
ducción en el reactor. Deberá emplearse por lo me-  
nos un milígramo de vapor de agua por litro de -
15. hidrógeno y una cantidad especialmente efectiva  
es la de 10 a 15 mg de vapor de agua por litro de
20. hidrógeno. Cuando se emplea paladio como cataliza-  
dor, el contenido en agua del ácido benzoico no  
deberá ser superior al 3% en peso, en vista de la  
sensibilidad de los catalizadores de paladio res-  
pecto al agua, y, en cualquier caso, la cantidad
25. de agua en el ácido benzoico no excederá prefe-  
riblemente del 1% en peso aproximadamente.

- Los catalizadores metálicos de hidro-  
genación adecuados para su empleo en este per-  
feccionado procedimiento, así como los métodos de  
preparación de los mismos, son bien conocidos.
- 30.



APR 1965

- De estos catalizadores, son típicos el paladio, rodio, rutenio, platino, iridio, níquel y cobalto en forma de metales libres, sus óxidos y varias sales de los mismos, solos o en mezclas de dos o más. El paladio es el catalizador preferido. Como es costumbre, tales catalizadores se usan generalmente en forma sustentada, es decir dispersos o absorbidos sobre la superficie de un material poroso inerte, comúnmente denominado el vehículo, tal como por ejemplo carbón vegetal, óxido aluminico, carbonato cálcico o sulfato bórico. La concentración de la sustancia catalítica sobre el vehículo o soporte del catalizador no es crítica y ordinariamente es del orden del 1 al 10% del peso de la mezcla de catalizador.
5. Un catalizador metálico de hidrogenación satisfactorio y comercialmente obtenible contiene aproximadamente un 5% en peso de paladio sobre un vehículo de carbón vegetal. La cantidad de catalizador empleada en la mezcla de hidrogenación tampoco es crítica y puede variar por ejemplo entre el 0,25 y el 10% ó mas del peso de ácido benzoico objeto de hidrogenación. Preferiblemente, se empleará del 0,25 al 5% en peso de catalizador que contenga un 5% en peso de paladio sobre un soporte de carbón vegetal.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

La temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento puede variar dentro de amplios límites, Generalmente, tanto si la reacción se lleva a cabo en fase líquida o gaseosa, resultará conveniente y satisfactoria una temperatura

- 30.

311312



- 6 -

de 120 a 300°C. Preferiblemente, se empleará una temperatura del orden de 160 a 250°C.

5. La presión empleada puede variar ampliamente. Sin embargo, se obtienen unas conversiones sustancialmente cuantitativas a presiones moderadas, por ejemplo de 1 a 40 atmósferas, no siendo por consiguiente necesarias unas presiones superiores, que requieren aparatos más costosos.

10. El nuevo procedimiento puede llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa y por cargas o continuamente. El equipo empleado es el habitual en tales procedimientos.

15. La presencia de impurezas tales como azufre, halógenos y compuestos hierros solubles, en cantidades sustanciales, tienen un efecto nocivo sobre el ritmo y extensión de la reducción. El efecto de tales impurezas en el ácido benzoico puede evitarse tratando el ácido benzoico antes de la reducción con ácido etileno-diaminotetracético o, preferiblemente, una sal metálica alcalina de ácido etileno-diaminotetraacético, a una temperatura superior al punto de fusión del ácido benzoico, durante una hora por lo menos, y destilando seguidamente el ácido benzoico tratado de la mezcla. El ácido benzoico destilado se encuentra entonces en un estado preferido para la

20. hidrogenación de acuerdo con la invención. El catalizador usado en la hidrogenación de tal ácido benzoico tratado puede recuperarse y emplearse de nuevo una serie de veces sin ninguna pérdida sustancial de eficacia, ventaja que no puede obtenerse empleando ácido

25. benzoico comercial, a excepción de casos ais-

30.



lados.

La invención se ilustra con los siguientes ejemplos. Las temperaturas se indican en °C y las partes en porcentajes son en peso salvo indicación en contrario.

5.

EJEMPLO - I  
=====

Se calienta en un autoclave de acero inoxidable equipado con un agitador, a 180°, una mezcla de 700 gramos de ácido benzoico ( que contiene menos del 0,7 % aproximadamente de agua, y que ha sido acondicionado mediante calentamiento con ácido etileno-diaminotetraacético ), que contiene el 0,5% de un catalizador de paladio sobre carbón vegetal al 5%. La masa fundida se agita a 600 rpm mientras se burbujea hidrógeno a 150 lpc de presión a través de una columna de 150 mm. aproximadamente de agua a temperatura ambiente y luego en el interior del reactor por el fondo del mismo a través de un difusor, a un ritmo de 9,8 pie cúbico standard por hora, medido en la ventilación del reactor por medio de un gasómetro "húmedo". Esta cantidad es suficiente para mantener una presión de 10 atmósferas en el reactor. Al cabo de 8,5 horas, cesa la absorción de hidrógeno y se ha evaporado un total de 26 gramos de agua por el gas hidrógeno. La masa fundida es descargada del reactor a través de un filtro calentado para separar el catalizador disperso. Se obtiene así ácido ciclohexano-carboxílico en una producción casi cuan-

10.

15.

20.

25.

30.

311312



- 8 -

titativa y de buena calidad, con punto de fraguado de 29,4°. El análisis infrarrojo indica la presencia de menos del 1% de ácido benzoico y virtualmente de ningún anhídrido benzoico.

5. Si el procedimiento anteriormente se repite con la excepción de que no se pasa gas hidrógeno a través de un baño de agua antes de su admisión en el reactor a un ritmo de flujo de hidrógeno en el reactor de 0,340 m<sup>3</sup> standard por hora, la absorción de hidrógeno cesa solo después de 10,5 -
10. horas. Sin embargo, el producto crudo es de buena calidad, con punto de fraguado de 30,0°.

#### EJEMPLO II

=====

15. Se introduce vapor de agua en hidrógeno burbujeando hidrógeno seco en agua caliente (55-65°) en una botella de lavado de gases. Luego se pasa el hidrógeno húmedo a través de 500 gramos de ácido benzoico fundido ( 135-140° ) contenido en un matraz de un litro. La resultante mezcla vaporosa de ácido benzoico, hidrógeno y agua
20. se pasa a través de una capa de 25 cm de longitud y un cm de diámetro de gránulos de catalizador compuestos de un 15% de catalizador de níquel sobre un soporte de óxido aluminico, mantenido a 145-150°C. Los vapores son pasados bajo presión sustancialmente atmosférica a través del tubo a un ritmo tal que se vaporicen 1200 gramos de ácido benzoico por hora.
- 25.
30. La mezcla de reacción., después de



- su paso a través del catalizador calentado, es enfriada a 30° y el material no condensable ( esencialmente hidrógeno sin reaccionar) es recirculado al procedimiento. El ácido cicloexano-carboxílico se obtiene con buena calidad y producción. Contiene una pequeña cantidad ( inferior al 2% ) de ácido benzoico, pero ningún anhídrido benzoico.
- 5.

#### EJEMPLO III

10. Se calienta a 240° en un autoclave de acero inoxidable provisto de un agitador de elevada velocidad, una mezcla de 700 gramos de ácido benzoico puro conteniendo menos del 0,05% de agua y 0,5% de un catalizador de paladio sobre carbón vegetal al 5%. Se agita la masa fundida a unas 600 rpm mientras se introduce hidrógeno, saturado con agua a unos 25°., en la masa de reacción a través de un difusor situado cerca del fondo del reactor, a un ritmo suficiente para mantener la masa de reacción
- 15.
20. bajo una presión de hidrógeno de 150 lpc. Al cabo de dos horas y 35 minutos, se completa la hidrogenación. El producto ácido cicloexano-carboxílico crudo es de excelente calidad, teniendo un punto de fraguado de 29,0°.
25. La repetición de este experimento empleando hidrógeno seco en lugar de hidrógeno saturado con vapor de agua, requiere 3 horas para completar la hidrogenación. Sin embargo, el producto ácido cicloexano-carboxílico crudo se obtiene en
30. calidad comparable, siendo su punto de fraguado de

3 1 1 3 1 2



- 10 -

29,2<sup>a</sup>.

5. Mediante una comparación de los datos de esos ejemplos, puede verse que la presencia de agua en el hidrógeno empleado para hidrogenar ácido benzoico disminuye notablemente el tiempo necesario para obtener una completa hidrogenación del núcleo arilo, sin afectar a la calidad del producto.

10. Así, la eficiencia de la conversión de ácido benzoico en ácido ciclohexano-carboxílico por hidrogenación catalítica puede mejorarse mediante el simple expediente de introducir vapor de agua en el reactivo hidrógeno.

15. Pueden efectuarse varias modificaciones en los específicos detalles expuestos en los anteriores ejemplos, sin apartarse de la invención, por ejemplo, en lugar de los catalizadores de paladio y níquel empleados, pueden usarse otros catalizadores de hidrogenación, tales como rodio, 20. rutenio, platino, cobalto y sus óxidos y varias sales de los mismos. Igualmente, estos catalizadores metálicos pueden sustentarse sobre otras diversas sustancias porosas en la manera convencional de este arte. El vapor de agua puede mezclarse con el 25. hidrógeno de varias maneras, incluyendo la inyección de vapor de agua en la corriente de hidrógeno, en lugar de hidrógeno, pueden emplearse mezclas gaseosas que contengan a aquel en mezcla con uno o mas gases inertes, por ejemplo gas de síntesis.

311312

- 11 -



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
5. anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Norteamérica, con el número: 356.963 de fecha 2 de abril de 1964, acogiéndose 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, sobre :
10. " PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ACIDO CICLOEXANO-CARBOXILICO "; caracterizándose por lo siguiente :
15. 1ª.- Procedimiento de preparación de ácido cicloexano-carboxílico, por hidrogenación de ácido benzoico en presencia de un catalizador metálico de hidrogenación, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo en presencia de vapor de -
20. agua.
25. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado, porque se emplea hidrógeno saturado con vapor de agua a temperatura ambiente antes de su introducción en la zona de reacción.
30. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se emplea hidrógeno que contiene de 1 a 15 mg de vapor de agua por litro de hidrógeno.



5. 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el ácido benzoico es hidrogenado, preferiblemente a una presión de hidrógeno de una a 100 atmósferas, en estado fundido mientras se agita vigorosamente.

10. 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque se emplea catalizador de paladio como catalizador de hidrogenación y se usa ácido benzoico que no contiene mas del 3% en peso de agua.

15. 6ª.- " Procedimiento de preparación de ácido cicloexano-carboxílico"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

MADRID,

ALLIED CHEMICAL CORPORATION.

BOHEMEZ ACEBO Y MODEI

1965

