

338978



C07C 39/04, 69/02, 67/05

338978

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

a favor de:

FAREWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormals Meister Lucius & Brüning,
de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (Main) (República Federa-
ral Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES FENILICOS Y, EVENTUALMENTE,
DE FENOL, PARTIENDO DE BENZOL".

Memoria descriptiva

Se conocen procedimientos en los cuales se forma fenol por oxidación
directa de benzol con oxígeno. Se trata, a este respecto, por ejemplo,
de procedimientos térmicos realizados a temperatura muy elevada (de unos
800°) a las cuales el fenol producido se sigue oxidando fácilmente, de
modo que ocurren pérdidas de rendimiento considerables. En presencia de
5 catalizadores, la oxidación puede realizarse a unos 400°, produciéndose,



338978

además de fenol, no obstante, el indeseado difenilo.

10 Hasta ahora no se ha dado a conocer la obtención de ésteres fenílicos por la acción directa de ácidos carboxílicos sobre benzol. Para la fabricación, por ejemplo, de acetato de fenilo, se parte de fenol que se hace reaccionar con cloruro de acetilo o con anhídrido del ácido acético.

15 El objeto del invento lo constituye, en vista de ello, un procedimiento para la fabricación de ésteres fenílicos y, eventualmente, de fenol, partiendo de benzol, que se caracteriza porque se hace reaccionar una mezcla de benzol, ácidos carboxílicos alifáticos saturados y oxígeno molecular en presencia de un metal noble del grupo 8^a del Sistema periódico, cuya valencia estable en sus compuestos es 4 como máximo.

20 Como ácidos carboxílicos pueden emplearse, en especial, ácidos monocarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos saturados con hasta 8 átomos de C o sus mezclas. Son apropiados, por ejemplo, los ácidos propiónico, butírico e isobutírico y, especialmente adecuado, lo es el ácido acético. Los ácidos se emplean, adecuadamente, en la forma más concentrada posible, por ejemplo, el ácido acético como ácido acético glacial. No obstante, los pequeños contenidos de agua de los ácidos empleados no son perturbadores.

25 También pueden emplearse mezclas de los ácidos carboxílicos con sus correspondientes anhídridos.

El oxígeno puede alimentarse en forma elemental o también en forma de aire. Cuando los componentes de la reacción se hacen circular en ciclo, lo mejor es emplear oxígeno puro o ampliamente puro.

30 Las sustancias de partida pueden contener también otras materias que no menoscaben la obtención de los productos de reacción reivindicados,



338978

por ejemplo, hidrocarburos saturados, gases nobles, óxidos de carbono o agua.

35 Catalizadores apropiados son los elementos rodio iridio, platino, rutenio y, en especial, el paladio. Los metales pueden emplearse también en mezcla entre sí.

40 Los metales nobles, o sus mezclas, pueden emplearse por sí solos, por ejemplo, en forma coloidal. Pero ventajosamente, no obstante, en especial al llevar a cabo la reacción en la fase gaseosa, el metal noble utilizado como catalizador es aplicado en forma lo más finamente dividida posible sobre un portador. Como materiales portadores son apropiados, en especial, los que poseen gran superficie, por ejemplo, óxido de aluminio, silicato de aluminio, gel de sílice, carbón, zeolitas, piedra pómez, arcillas, feldespatos, tamices moleculares.

45 La concentración de los metales nobles sobre el portador puede fluctuar dentro de amplios límites. En muchos casos son activas ya concentraciones extremadamente pequeñas de los metales nobles, por ejemplo, o, 1 a 10% en peso, referidas al peso total del sistema consistente en el portador y el catalizador. Sin embargo, se obtienen también ya ésteres fenílicos o, respectivamente, fenol, a concentraciones inferiores a 0,1%, por ejemplo, por abajo, hasta 0,05% en peso o incluso aún menores. Naturalmente que también puede operarse con éxito a concentraciones superiores al 10%. La aplicación de los metales nobles sobre los portadores se realiza de acuerdo con métodos conocidos. Además de los metales nobles, el catalizador puede contener también todavía cantidades pequeñas, por ejemplo, de 55 hasta 50% atómico, de otros metales que por sí solos no son activos, por



338978

ejemplo, oro, cobre, plata, hierro, manganeso.

60 Se consiguen resultados especialmente buenos si se emplean adicionalmente activadores. Estos pueden ser sales producidas a partir de una base
energica y un ácido débil, por ejemplo, carbonatos o acilatos de metales
alcalinos o alcalino-térreos. Pero también pueden utilizarse como activa-
dores aquellas sales que forman con el ácido carboxílico empleado en cada
caso un sistema amortiguador o tamponador, por ejemplo, fosfatos de sodio
o borax. Ha demostrado ser especialmente ventajoso emplear como activador
65 una sal alcalina del ácido carboxílico empleado en cada caso. Por consi-
guiente, si se trata de la reacción del ácido acético, se emplea por ejem-
plo, frecuentemente, un acetato alcalino. De acuerdo con la realización de
la reacción el activador puede añadirse en forma sólida sobre el portador
o también ser suspendido o disuelto en los componentes líquidos de la reac-
70 ción. Las cantidades de los activadores pueden fluctuar dentro de amplios
límites.

Las temperaturas adecuadas para llevar a cabo la reacción pueden variar
dentro de amplios límites, según la elección de los ácidos carboxílicos o
las demás condiciones de la reacción, tales como temperaturas de ebullición
75 de los ácidos carboxílicos en las condiciones de presión utilizadas, tempe-
raturas de descomposición de los ésteres formados, etc. Adecuadamente, la
reacción transcurre a temperaturas entre 50 y 300°, preferiblemente entre
100 y 250°.

80 Tampoco son críticas las presiones. La reacción puede llevarse a cabo
a presión normal, depresión o sobrepresión. Se prefieren a menudo presiones
entre 1 y 50, en especial entre 1 y 10 atm. abs.

338978



85 Ha demostrado ser una forma de ejecución especialmente ventajosa del procedimiento de acuerdo con el invento el trabajo en la fase gaseosa o de vapor, haciéndose pasar las sustancias de partida en estado gaseoso por sobre el catalizador aplicado sobre un portador. Pero también puede trabajarse en la fase líquida, poniéndose en contacto los ácidos carboxílicos en estado líquido en presencia de benzol y oxígeno con el catalizador. Finalmente, se puede operar también en la denominada fase de goteo, haciéndose gotear el ácido carboxílico en forma líquida en presencia de benzol y de oxígeno sobre el catalizador presente en forma estacionaria en la cámara de reacción.

95 Las proporciones de mezcla de los diversos componentes de la reacción pueden fluctuar dentro de amplios límites. En muchos casos se trabaja con un exceso de benzol y de oxígeno. En la realización técnica del procedimiento, sin embargo, hay que cuidar de que las proporciones de mezcla de los componentes queden fuera de los límites explosivos.

Los componentes de la reacción que no hayan sido transformados, benceno, ácido carboxílico y oxígeno, se conducen adecuadamente en circulación cíclica.

100 En la reacción se produce una mezcla del éster fenílico del ácido carboxílico empleado y, eventualmente, fenol. La relación de mezcla de los dos productos puede fluctuar dentro de amplios límites en función de las condiciones de la reacción, tales como temperatura, presión, tiempo de permanencia, contenido de agua en el catalizador, etc.

105 La elaboración de la mezcla de reacción que contiene el éster y, eventualmente fenol, puede llevarse a cabo según métodos conocidos. El éster puede emplearse como tal o también transformarse en fenol eventualmente, por hidrólisis o disociación térmica.



338978

110 El procedimiento de acuerdo con el invento permite preparar dos productos aromáticos valiosos, fenol y ésteres fenílicos, a partir de materias primas técnicas, bencol y, por ejemplo, ácido acético, en un procedimiento de oxidación catalítica a temperaturas relativamente bajas.

115 El invento será explicado a base de los siguientes ejemplos en los cuales todas las indicaciones de temperatura están dadas, como exige el Estatuto, en grados centígrados y las indicaciones de rendimiento lo están en porcentajes en peso referidos al bencol reaccionado.

Ejemplos

Ejemplo 1

120 En un tubo de reacción caldeable cargado con 250 ml de catalizador, con un diámetro interior de 20 mm, se alimentan por hora a una temperatura del catalizador de 130° y a la presión atmosférica, 1 mol de bencol, 1 mol de ácido acético y 0,4 moles de oxígeno en estado de vapor o de gas. El catalizador consiste en bolitas de espinela de litio (4 mm ϕ) como material portador y contiene 2% en peso de paladio metálico en forma finamente dividida y 2% en peso de acetato sódico. La mezcla de productos que sale del reactor es enfriada y el condensado resultante es elaborado por destilación. Se obtienen por hora 2,3 g de éster fenílico del ácido acético y 0,5 g de fenol. El rendimiento es casi del 100%. Las sustancias de partida que no han reaccionado se alimentan de nuevo al catalizador a través del ciclo después de separar los productos de la reacción.

125

130

Ejemplo 2

En un tubo de reacción caldeable cargado con 300 ml de catalizador, con un diámetro interior de 20 mm., se alimentan por hora a una temperatura interior del reactor de 185°, y 2 atm. abs. de presión, 0,8 moles de bencol,



1968

338978

135 2 moles de ácido propiónico y 0,4 moles de oxígeno en forma de aire, en estado de vapor o de gas. El catalizador consiste en ácido silícico sintetizado en forma de bolitas (de 3 mm ϕ) como material portador y contiene 2,3% en peso de paladio metálico, 0,2% en peso de oro y 5% en peso de propionato de litio. De la mezcla de reacción que sale del reactor se obtienen por hora 1 g de fenol y 3,2 g de éster fenílico del ácido propiónico. El rendimiento asciende a 96%.

Ejemplo 3

145 En un reactor de acero cargado con 300 ml de catalizador, con un diámetro interior de 20 mm., se introducen por hora a 190° de temperatura del catalizador y 6 atm. abs. de presión, 0,5 moles de benzol técnico, 2,5 moles de ácido acético del 98% y 0,4 moles de oxígeno, en estado de vapor o de gas. El catalizador consiste en bolitas de silicato de aluminio con 3 mm. de diámetro y contiene 2,8% en peso de paladio metálico y 0,4% en peso de platino metálico en forma finamente dividida y además, 2,5% en peso de fosfato disódico como activador. Por hora se obtienen 1,8 g de fenol y 2 g. de éster fenílico del ácido acético. El rendimiento asciende a 97%.

Ejemplo 4

155 En un tubo de reacción caldeable cargado con 500 ml de catalizador, con un diámetro interior de 25 mm. y 1.000 mm. de altura, se introduce a bomba por hora, a una temperatura interior del reactor de 145-150° y 11 atm. abs. de presión, una solución consistente en 0,5 moles de benzol, 1,8 moles de ácido acético y 0,3 moles de anhídrido del ácido acético; al mismo tiempo se introducen en el reactor 0,3 moles de oxígeno. Los componentes de la reacción se introducen por la cabeza del tubo de reacción. El producto que abandona el reactor es enfriado a temperatura am-

160



338978

biente, expandido a la presión normal y elaborado por destilación. Se forman por hora, con un rendimiento del 99%, 1,2 g del éster fenílico del ácido acético.

165 Esta solicitud que corresponde a la depositada en Alemania el día 9 de Abril de 1966 con el número F 48 917 IVb/12qu, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 170 1). Procedimiento para la fabricación de ésteres fenílicos y, eventualmente, de fenol, partiendo de benzol, caracterizado porque se hace reaccionar una mezcla de benzol, ácidos carboxílicos alifáticos saturados y oxígeno molecular en presencia de un metal noble del grupo 8º del Sistema Periódico, cuya valencia estable en sus compuestos es, como máximo, de 4.
- 175 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado porque el metal noble está aplicado sobre un portador.
- 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) y 2), caracterizado porque se emplean adicionalmente activadores.
- 180 4). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado porque se emplean sales de una base enérgica con un ácido débil.
- 5). Procedimiento según la reivindicación 3), caracterizado porque se emplean aquellas sales que forman con el ácido carboxílico a reaccionar un sistema tamponador.
- 185 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado porque se trabaja a temperaturas entre 50 y 300º.



1968

338978

7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado porque se trabaja bajo presiones entre 1 y 50 atm. abs.

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE ESTERES FENILICOS Y, EVENTUAL-
MENTE, DE FENOL, PARTIENDO DE BENZOL".

190 Esta Memoria consta de nueve hojas foliadas y mecanografiadas por un
sólo lado de sus caras.

Madrid, 6 de Abril de 1967