

402294

PATENTE DE INTRODUCCION

US No. 3.069.462.



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS

AROMATICOS.-

Solicitante STANDARD OIL COMPANY, entidad norteamericana, residente en 910 South Michigan Avenue, Chicago, Illinois, EE.UU. de A.-

Int. Cl.². CO7B, CO7C

5. Este invento se refiere a la oxidación en fase catalítica líquida de compuestos aromáticos a ácidos carboxílicos aromáticos en presencia de un catalizador que comprende bromo y un catalizador de oxidación de metal pesado y, más específicamente, pertenece a un proce-

402294



so de oxidación en fase líquida en el cual el bromo en el sistema catalizador es provisto por una forma de bromo combinado o covalente.

- Un sistema de oxidación en fase líquida catalítica nuevo y en extremo eficaz para oxidar compuestos aromáticos que contengan al menos uno y con preferencia una pluralidad de sustituyentes alifáticos oxidables y en particular dialquilbenceno y derivados respectivos parcialmente oxidados a compuestos carboxílicos y en particular ácidos ftálicos, que utiliza un catalizador que comprende en presencia conjunta un catalizador de oxidación de un metal pesado y una fuente de bromo, ya sea iónico elemental o bromo combinado, se describe y reivindica en la solicitud también correspondiente Ser.No.530.401, depositada el 24 de Agosto de 1955, en la actualidad patente U.S.A. No. 2,833.816. En esta solicitud correspondiente se describe y reivindica el uso de formas combinadas o covalentes de bromo tales como compuestos orgánicos contentivos de bromo que proporcionan bromo o iones de bromo, bajo las condiciones del proceso de oxidación como fuente de bromo para el sistema catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Se ha comprobado que bajo ciertas condiciones de operación de la oxidación en fase líquida catalítica, empleando el proceso de la solicitud correspondiente citada anteriormente una forma covalente o combinada de bromo como fuente de bromo para el sistema catalizador, se tropieza con un estado de lento consumo de oxígeno que se traduce en la formación de mezclas gaseosas en el espacio de vapor de la zona de oxidación
- 25.
- 30.



- y en los gases de salida de la zona de oxidación con un elevado contenido en oxígeno superior a 6 a 8 por ciento en volumen. Tales mezclas contienen vapores del compuesto aromático susceptible de ser oxidado y/o vapores de los ácidos monocarboxílicos alifáticos cuando se hallan presentes como medio de reacción. Como quiera que estas oxidaciones en fase líquida catalítica se llevan a cabo a elevadas temperaturas, superiores a los 93°C y con preferencia 177 a 246°C , y a presiones elevadas que proporcionan una fase líquida en la zona de oxidación, existe presente durante tales condiciones de elevada concentración de oxígeno la posibilidad de formar una mezcla explosiva. Las condiciones que proporcionan la elevada concentración de oxígeno inicial en tales mezclas gaseosas se producen en general cuando se hace pasar inicialmente la fuente de oxígeno a la zona de oxidación a una velocidad máxima de flujo de gas, es decir, la máxima proporción de entrada de gas que puede utilizarse sin inundar el espacio de vapor y/o condensador y líneas de gas de salida, y la mezcla de reacción allí contenida se encuentra a una temperatura inferior a la cual de forma combinada o covalente de bromo proporciona bromo o iones de bromo, es decir, la mezcla de reacción se encuentra por debajo de la temperatura a la cual el bromo o iones de bromo son liberados de la forma combinada o covalente de bromo. Tales condiciones pueden evitarse empleando como fuente de bromo formas elementales o iónicas de bromo. Sin embargo, el uso de formas covalentes o combinadas de bromo, compuestos orgánicos contentivos de bromo, posee ciertas ventajas
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

402294



- tecnológicas en razón de la solubilidad de estas formas de bromo en la mezcla de reacción o componente respectivo y porque muchos de los compuestos orgánicos contentivos de bromo son líquidos y por consiguiente pueden medirse fácilmente en el medio de reacción. Asimismo, tales condiciones de elevado contenido de oxígeno pueden obviamente evitarse teniendo la mezcla de reacción a una temperatura a la cual el compuesto contentivo de bromo descompone o libera bromo o iones de bromo. Cuando se produce tal condición de baja temperatura es generalmente durante la iniciación de una tanda de operación continua. Tener los reactivos a una temperatura inicial más elevada requeriría una mayor entrada de calor a la mezcla de reacción inicial antes de hacer pasar oxígeno molecular al interior de la zona de oxidación. Obviamente, esto requeriría un mayor tiempo de calentamiento, mayor transferencia térmica en el reactor de oxidación o una mayor capacidad del precalentador cuando las reacciones son precalentadas antes de ser cargadas a la zona de oxidación para calentar los reactivos a tan alta temperatura. También podría usarse menos del calor de reacción para elevar la temperatura de mezcla respectiva al grado deseado. Otro medio de evitar la elevada concentración de oxígeno inicial en la mezcla gaseosa sería agregar el oxígeno molecular en forma diluida o hacerlo lentamente en la parte inicial de la reacción. Los inconvenientes de tal procedimiento son obvios.

Aparte de los inconvenientes antes citados, una lenta reacción inicial acompañaxel estado de alto

40-2294



- contenido de oxígeno cuando se halla presente en la parte inicial de la reacción. Asimismo, cuando se produce el estado de elevada concentración de oxígeno inicial en el aparato industrial, los instrumentos de seguridad y control tendrían que efectuar el corte del suministro de oxígeno molecular a las zonas de oxidación parando por ende el equipo de oxidación. Esto, por supuesto, requeriría el tener que repetir el proceso de iniciación.
- 5.
10. Las citadas soluciones a los estados de alta concentración inicial de oxígeno en las mezclas gaseosas tenderían a hacer más compleja la puesta en marcha del equipo de reacción de tamaño industrial e incrementar considerablemente el costo de realización del procedimiento.
15. La reacción de oxidación es exotérmica y puede lograrse una sustancial reducción en precalentamiento o costo, tiempo y tamaño de aparatos cuando se utiliza el calor de reacción para elevar la mezcla reactiva a la temperatura correspondiente deseada. Para utilizar esta ventaja tecnológica y las otras puestas anteriormente de manifiesto proporcionadas por el uso de formas covalentes o combinadas de bromo, es en extremo deseable superar los inconvenientes de una elevada concentración inicial en las mezclas gaseosas.
- 20.
25. Se ha descubierto ahora que los inconvenientes mencionados anteriormente pueden ser eliminados y las ventajas tecnológicas asociadas con el procedimiento de oxidación en fase líquida catalítica que emplea un sistema catalizador que contiene un catalizador de.
- 30.



- oxidación de metal pesado y bromo provisto por una forma covalente o combinada de bromo pueden ser logradas por completo agregando a la mezcla de reacción que contiene el compuesto aromático susceptible de ser oxidado,
5. do, la forma covalente de bromo y el catalizador de oxidación de metal pesado, antes o después del precalentamiento, un compuesto de bromo que proporcione fácilmente bromo iónico además de la forma combinada o covalente de bromo. Tal compuesto de bromo que proporciona
10. rápidamente bromo iónico es bromo elemental o un compuesto contentivo de bromo que proporciona bromo o ion de bromo en condiciones ordinarias. Por ejemplo compuestos de bromo que ionizan rápidamente en soluciones acuosas respectivas o cuando se disuelven en ácido acético
15. a temperatura ambiente o que producen bromo o iones de bromo a temperaturas ordinarias de 10° a 93,3°C. En el procedimiento de este invento, la cantidad de dicho material proveedor de bromo iónico que debe agregarse es menor de aproximadamente 50% en peso basado en la forma
20. covalente o combinada de bromo. Deseablemente, la cantidad de forma de bromo fácilmente ionizable que debe agregarse se halla comprendida en los límites de 10 a 50% en peso y con preferencia 20 a 40% en peso basado en la forma combinada o covalente de bromo. Se
25. apreciará que tales cantidades son muy reducidas dado que la cantidad de forma combinada o covalente de bromo empleada es generalmente no superior a un 10% en peso basado en los hidrocarburos aromáticos susceptibles de ser oxidados y se hallará generalmente comprendida en
30. los límites de 0,5 a aproximadamente 3% en peso.



- Asimismo asociada con el presente invento existe la deseabilidad de coordinar el uso del catalizador de oxidación de metal pesado con el bromo total utilizado. En la solicitud relacionada con la presente Ser.No. 530.401, actualmente patente U.S.A. No. 2,833.816, se describe y reivindica el uso de 1 a 7 átomos de metal por cada átomo de bromo o de 1 a 10 átomos de bromo por átomo de metal. Dentro de estos límites, existe una relación particular de metal y bromo que aporta un grado máximo de utilización de oxidación de oxígeno y rendimiento del producto. Las anteriores y otras ventajas pueden obtenerse cuando la relación de peso atómico de metal o bromo total (suma de bromo de todas las formas) se halla en los límites deseables de peso atómico de aproximadamente 0,70 a 1,50 peso atómico de metal y con preferencia de 0,9 a 1,20 peso atómico de metal por peso atómico de bromo.
- Pués bién, cuando la mezcla de reacción que contiene el compuesto aromático susceptible de ser oxidado, un catalizador de oxidación de metal pesado y ambas formas de bromo con las relaciones anteriormente citadas de metal a bromo y con o sin medio de reacción inerte, es calentada a una temperatura mínima en la cual la reacción de oxidación es autosostenida, puede hacerse pasar a la mezcla de reacción en la zona de oxidación a una velocidad máxima y el consumo de oxígeno será sensiblemente completo o a lo sumo proporcionará solamente una pequeña cantidad de oxígeno libre en los vapores desde la zona de reacción. Por una pequeña cantidad de oxígeno libre se entiende una concentración de oxígeno en los vapores por debajo de la que proporciona una mezcla explo-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

402294



5. siva o inflamable y se hallará generalmente en los límites de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% en volumen. El límite inflamable o explosivo de la concentración de oxígeno comienza aproximadamente a un 8% en volumen y variará hasta aproximadamente un 20%, según la mezcla de los materiales en la mezcla gaseosa.

10. Más específicamente, el problema de ruptura del oxígeno que se produce en la oxidación en fase líquida catalítica de compuestos aromáticos en presencia de un catalizador de oxidación y bromo agregado inicialmente como bromo combinado se ilustra mediante el siguiente:

Ejemplo 1

15. Una mezcla compuesta por aproximadamente 75 grs. de paraxileno, 150 grs. de ácido acético glacial, 0,2 grs. de tetrahidrato de acetato de cobalto, 0,4 grs. de tetrahidrato de acetato de manganeso y 0,2 grs. de tetrabrometano es cargada en un reactor de oxidación. Este reactor comprende un reactor tubular vertical con un calentador externo y una boca de entrada de aire dispuesta en
20. la parte inferior del reactor, un condensador vertical enfriado por agua montado sobre la parte superior del reactor, una línea de salida de gas dispuesta en la parte superior del condensador, una válvula de control de presión situada en la línea de gas de salida y un medidor
25. de flujo de gas y un analizador de oxígeno en la línea de gas de salida a continuación de la válvula de control. El reactor es presurizado con nitrógeno a aproximadamente
30. 21 kg/cm² y la mezcla de reacción es caldeada a 196°C con el nitrógeno que fluye a través de la mezcla de reacción se encuentra a una temperatura de 196°C, se cierra

402294

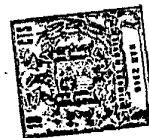


5. el suministro de nitrógeno, se ajusta la válvula de control de presión y se alimenta aire al interior del reactor a una velocidad de flujo máxima (aproximadamente 6,9 litros por minuto). Cuando se barre todo el nitrógeno de la vasija de reacción, el contenido de oxígeno del gas de salida se eleva inmediatamente a aproximadamente 0,7 a 1,0% en volumen en aproximadamente 5 minutos. Después el contenido de oxígeno del gas de salida permanece bajo, no excediendo de aproximadamente 2 a 4% hasta que la reacción es sustancialmente completa.

10. Cuando se repite el anterior proceso, excepto que los reactivos son calentados a una temperatura de aproximadamente 177° a 182°C antes de ser agregado aire a la zona de oxidación, la ruptura de oxígeno o elevado contenido de oxígeno del gas de salida persiste durante un periodo de tiempo más largo. No obstante, cuando la fuente de bromo es inicialmente por completo una forma iónica de bromo tal como bromuro amónico, el contenido en oxígeno del gas de salida inmediatamente después de barrer el nitrógeno de la zona de oxidación se eleva a aproximadamente 0,5 a 1,0% en volumen y prácticamente de inmediato desciende a aproximadamente 0 a 0,2% en volumen en uno u otro de estos procedimientos.

Ejemplo 2

25. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que una parte del tetrabromoetano es reemplazada por bromuro amónico hasta el límite de que 25% del bromo total es provisto por esta forma iónica de bromo. Cuando los reactivos se hallan a 196°C y se agrega aire a la velocidad máxima, el contenido en oxígeno del gas
- 30.



de salida se eleva solamente a aproximadamente 3,5% en volumen y casi inmediatamente después desciende a aproximadamente 1,7% en volumen.

Ejemplo 3

5. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que 50% del bromo total cargado es en forma de bromo iónico. Cuando los reactivos se hallan a 196°C y se agrega aire a la velocidad máxima, el contenido en oxígeno del gas de salida se eleva solamente a aproximadamente 1,3% en volumen y casi inmediatamente después desciende a 0,4%.

Ejemplo 4

15. Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que 20% del bromo total es suministrado por bromuro de hidrógeno. El contenido en oxígeno del gas de salida no se elevará más allá de aproximadamente 4 a 5% en volumen después de agregarse el aire y casi inmediatamente después desciende a aproximadamente 1,5 a 1,0%.

Ejemplo 5

20. Se repite el procedimiento del Ejemplo 2, excepto que 40% del bromo total es suministrado por bromuro sódico. El contenido en oxígeno del gas de salida no se elevará más allá de aproximadamente 2 a 4% en volumen después de haber agregado el aire y casi inmediatamente después desciende a aproximadamente 1,0% en volumen.

30. Se ha comprobado que la ruptura inicial de oxígeno puede evitarse que ascienda por encima de aproximadamente 6 a 8% en volumen cargando inicialmente una forma iónica de bromo en una cantidad por encima de aproxi-

402294



- madamente 10% pero menor de 50% del bromo total presente. No obstante, la ruptura inicial del contenido de oxígeno de los gases de salida puede mantenerse por debajo de aproximadamente 4% en volumen proporcionando de aproximadamente 20% a aproximadamente 40% de la cantidad total de bromo como forma iónica de bromo. Más del 50% de la cantidad total de bromo provista por una forma iónica de bromo no parece proporcionar ningún mejor resultado. Esto es, cuando 50% de bromo es proporcionado por la
- 5.
- 10.
- forma iónica, la concentración de ruptura de oxígeno se halla a un mínimo de aproximadamente 1% en volumen.

- Se obtienen resultados comprobables a los anteriores en la oxidación de otros compuestos aromáticos alifático sustituidos y sus derivados oxigenados con oxígeno molecular en el sistema de oxidación en fase líquida catalítica, por cuanto no es el compuesto aromático que está siendo oxidado el que efectúa la liberación del bromo iónico de la forma covalente combinada de bromo, sino que, según se indica anteriormente, son
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- más bien las condiciones de temperatura, adición de fuente de oxígeno molecular y la forma covalente o combinada de bromo las que crean el problema de ruptura del oxígeno. Así, los beneficios del procedimiento de este invento pueden obtenerse cuando compuestos aromáticos contentivos de tales grupos oxidables como los grupos alifáticos o grupos alifáticos parcialmente oxidados y similares constituyen el material de alimentación que ha de oxidarse a los ácidos carboxílicos aromáticos correspondientes. El procedimiento del invento es aplicable a la preparación de ácidos mono, di y superiores po-



- licarboxílicos aromáticos que incluyen aquellos ácidos que contienen sustituyentes nucleares inertes. El procedimiento de este invento constituye un perfeccionamiento sobre el procedimiento de la solicitud respectiva Ser.No. 530.401, depositada el 24 de Agosto de 1955, actualmente patente U.S.A. No. 2,838.816 y por consiguiente es aplicable a la oxidación de las clases de compuestos que allí se describen y a la preparación de los correspondientes ácidos carboxílicos aromáticos.
5. Tales compuestos son elementos del grupo consistente en
10. compuestos alquil aromáticos y derivados oxigenados intermedios respectivos. El procedimiento de este invento es aplicable al uso de formas combinadas o covalentes de bromo además de tetrabromoetano que no liberan bromo iónico a temperaturas inferiores a aproximadamente
15. 204°C y en especial aquellas que no liberan bromo iónico a 121°C a 204°C.

Como fuente de bromo para compuestos de bromo fácilmente ionizables pueden emplearse, para los

20. fines de este invento, tales compuestos como bromuro amónico, bromuros de metal alcalino, bromuro de hidrógeno, bromatos de metal alcalino, y bromo elemental, entre otros.

N O T A

25. 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,
30. siendo lo que constituye la esencia del referido invento



402294

y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE COMPUESTOS AROMATICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la oxidación de compuestos aromáticos, caracterizado porque se hace reaccionar, en una zona de reacción, mientras se mantiene una fase líquida en la misma, un compuesto aromático, seleccionado del grupo consistente en compuestos alquil aromáticos y derivados oxigenados intermedios respectivos, con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que comprende, en presencia conjunta bromo y un catalizador de oxidación de metal pesado en el cual se emplea una forma covalente de bromo como fuente principal de bromo para dicho catalizador y en el cual no se libera bromo de dicha forma covalente de bromo a una temperatura de iniciación de reacción comprendida en los límites de 93° a 204°C, para promover una oxidación suficiente que evite la formación de mezclas baseo-
10. sas que contengan más de 8% de oxígeno en volumen al salir de dicha zona, agregándose a la mezcla, en dicha zona, una forma iónica de bromo en una cantidad comprendida en los límites de 10 hasta 50% en peso de la forma covalente de bromo en dicho catalizador.
15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, para producir ácido tereftálico, se hace reaccionar en una zona de reacción, mientras se mantiene una fase líquida en la misma, paraxileno con oxígeno molecular en presencia de un catalizador que
20. comprende tetrabromoetano y una mezcla de acetatos de
25.
30.





5. cobalto y manganeso y en el cual no se libera bromo a partir de tetrabromo a una temperatura de iniciación de reacción comprendida en los límites de 93°C a 196°C para promover suficiente oxidación que evite la formación de mezclas gaseosas que contengan más de 8% de oxígeno en volumen al salir de dicha zona, agregándose a la mezcla en dicha zona una forma iónica de bromo en una cantidad comprendida en los límites de 20 hasta 40% en peso de tetrabromoetano en dicho catalizador.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de bromo iónico agregado es bromuro amónico.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de bromo iónico agregado es bromuro de hidrógeno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de bromo iónico agregado es bromuro alcalino.

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el compuesto de bromo iónico agregado es bromuro sódico.

7.- Procedimiento para la oxidación de compuestos aromáticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 ABR. 1972

STANDARD OIL COMPANY.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Ingenieros Químicos