

20 JUL. 1978

ES

11

NUMERO

465.459

A 1

21

FECHA DE PRESENTACION

27-12-1977

22



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

R

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
76/14458	28-12-1976	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C10C	

64 TITULO DE LA INVENCION

"METODO PARA TRATAR UN ALQUITRAN QUE CONTIENE BENZOATO DE BENCILO"

71 SOLICITANTE (S)

STAMICARBON B.V. (2869 ES)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

P.O. Box 10, Geleen, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Cornelis JONGSMA

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-67.761)

jga

La invención se refiere a un método para tratar un alquitrán que contiene benzoato de bencilo.

Mezclas de este tipo pueden formarse en la oxidación de compuestos de monoalcoholbenceno con un gas que contiene oxígeno molecular. La oxidación de tolueno se aplica a escala técnica, y el benzoato de bencilo que puede formarse entonces, es el benzoato de bencilo no sustituido, es decir que ambos anillos bencénicos del benzoato de bencilo están sin substituir. Debido a la importancia técnica, la invención se explicará principalmente con referencia a la oxidación de tolueno y el alquitrán entonces obtenido, que contiene benzoato de bencilo no sustituido.

La invención puede utilizarse también, sin embargo, para un alquitrán que contiene benzoatos de bencilo substituidos y que pueden formarse, por ejemplo, en la oxidación de otros compuestos de alcoholbenceno.

La reacción de oxidación puede tener lugar bien sea en fase líquida con, por ejemplo, una sal de cobalto y/o manganeso que es soluble en el medio de reacción, como catalizador, o en fase gaseosa, con, por ejemplo, un catalizador a base de un óxido de vanadio o de otro metal de transición (informes número 7 (1965); 29; número 7A (1968), 241; N.º 7B (1976), 53) del Stanford Research Institute (SRI)).

La totalidad o parte del ácido benzoico, junto con todos los productos de puntos de ebullición más bajos, puede ser separada por destilación de la mezcla de reacción, la cual contiene ácido benzoico, benzoato de bencilo, otros productos con puntos de ebullición superiores al del ácido benzoico y a los que se hace referencia aquí con el

nombre de "residuo de alquitrán", tolueno no convertido y productos secundarios con puntos de ebullición más bajos que el del ácido benzoico, tales como alcohol bencílico y benzaldehído, y el destilado puede tratarse adicionalmente para obtener ácido benzoico puro, de tal modo que queda como residuo un alquitrán que contiene benzoato de bencilo y, posiblemente, algo de ácido benzoico. Este residuo puede utilizarse como material de partida para el método de acuerdo con la invención.

Un alquitrán que contiene benzoato de bencilo, que puede utilizarse también como material de partida para el método de acuerdo con la invención, puede formarse también si el destilado anteriormente mencionado, se calienta en presencia o no de un catalizador de esterificación/reesterificación, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, trifluoruro de boro o acetato de zinc, con el fin de esterificar o reesterificar el alcohol bencílico y/o los ésteres bencílicos ligeros, tales como el formiato de bencilo y el acetato de bencilo, para dar benzoato de bencilo, especialmente si la mezcla contiene todavía benzaldehído durante esta esterificación.

Es particularmente difícil recuperar productos útiles a partir de dicho alquitrán que contiene benzoato de bencilo. Lo que puede hacerse es no destilar el benzoato de bencilo desde el residuo de alquitrán, pero de este modo, difícilmente puede obtenerse un producto puro de benzoato de bencilo. La solicitante ha encontrado que el componente de fluorenona del alquitrán presenta problemas especiales. En efecto, parece que la fluorenona puede separarse difícilmente del benzoato de bencilo. Pero, además de la

fluorenona, pueden jugar un papel otros compuestos no identificados.

De acuerdo con la invención, se trata un alquitrán que contiene benzoato de bencilo, sometiénolo a una reacción de hidrólisis o de amonolisis. De este modo, el benzoato de bencilo con un punto de ebullición elevado, que es difícil de separar por destilación desde algunos componentes del alquitrán, se convierte en el alcohol bencílico, que tiene un punto de ebullición considerablemente inferior, además del ácido benzoico o de una sal o amida del mismo, que difiere considerablemente en cuanto a propiedades químicas del benzoato de bencilo y de los componentes del alquitrán.

De la mezcla hidrolizada o amonolizada puede recuperarse alcohol bencílico puro, por ejemplo, por destilación. El alcohol bencílico es un producto útil, que se utiliza en las industrias de fragancias y condimentos. De aquí que mediante el método de acuerdo con la invención se consigue que un producto residual sin ninguna aplicación hasta ahora, sea convertido en un producto útil.

La hidrólisis del alquitrán puede efectuarse por medio de una solución básica, en particular de una solución acuosa de hidróxido sódico o de una solución acuosa de carbonato sódico. Asimismo, podría utilizarse hidróxido potásico, por ejemplo, o hidróxido cálcico. Pero la necesidad principal es obtener benzoato sódico como producto de reacción, por lo que la hidrólisis se efectúa preferiblemente con un compuesto sódico básico. La sal benzoato obtenida puede separarse del alquitrán por extracción con agua. En lugar de la hidrólisis, puede utilizarse la amonólisis, por

ejemplo, con amoniaco, amoniaco líquido o, si se desea, una amina, que tenga, preferiblemente, un punto de ebullición a la presión atmosférica de 150°C como máximo.

5 Si se desea así, la sal benzoato o la benzamida así obtenidas pueden ser convertidas en un ácido benzoico libre y muy puro, por reacción con un ácido fuerte, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido nítrico.

10 Si se desea, la reacción de hidrólisis puede efectuarse también por medio de un catalizador ácido, en lugar de un catalizador básico, por ejemplo, un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Naturalmente, se formará entonces ácido benzoico libre, el cual, si se desea, puede recuperarse por destilación o por extracción, por ejemplo, por medio de agua.

15 La temperatura en la hidrólisis o amonólisis puede oscilar, por ejemplo, entre 30 y 200°C. La presión no es crítica y oscila, preferiblemente, entre 1 y 10 atmósferas, por razones prácticas.

20 Desgraciadamente, es extremadamente difícil de recuperar no solo el alcohol bencílico, sino también la sal benzoato, especialmente el útil benzoato sódico, en una forma pura, desde la mezcla de reacción obtenida en la hidrólisis básica de la mezcla benzoato de bencilo/alquitrán. Algunos componentes del alquitrán se combinan persistentemente con el benzoato sódico, especialmente en presencia del alcohol bencílico.

25 De acuerdo con la invención, este problema se resuelve mediante la extracción de la mezcla de reacción de hidrólisis con un agente de extracción orgánico, que provoca la separación en fases líquidas de la mezcla de reacción

30

de hidrólisis. En esta separación, el alcohol bencílico y los componentes del alquitrán pasan a la fase orgánica, mientras que la fase acuosa es una solución de benzoato sódico virtualmente puro, a partir de la cual puede recuperarse el benzoato sódico puro de una manera sencilla. El alcohol bencílico puro y el agente de extracción pueden recuperarse de la fase orgánica por destilación.

Ejemplos de agentes de extracción orgánicos adecuados son los hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alifático-aromáticos mixtos, con, preferiblemente, como máximo 12 átomos de carbono por molécula, los éteres, ésteres e hidrocarburos halogenados y, especialmente, clorados o bromados, con puntos de ebullición normales, que no excedan preferiblemente de los 250°C. Son ejemplos específicos la gasolina, el heptano, el benceno, el tolueno, los xilenos, el éter diisopropílico, el acetato de amilo, el benzoato de etilo, el cloroformo, el 1,2-dicloroetano y el 1,1,1-tricloroetano. Se da preferencia especial al tolueno, porque se puede adquirir en grandes cantidades en una fábrica de oxidación de tolueno y efectúa una separación apropiada.

De acuerdo con una realización adecuada del método según la invención, la mezcla producto de la reacción de hidrólisis se alimenta a una columna de extracción, a la cual se alimenta también el agente de extracción.

También es posible que el agente de extracción esté presente durante la reacción de hidrólisis. En este caso, se recomienda, desde luego, elegir un agente de extracción que sea inerte en las condiciones de reacción de que se trate. Después de la reacción, la mezcla producto se separa seguidamente en una capa orgánica que contiene alcohol

bencílico, residuo de alquitrán y agente de extracción, y una capa acuosa, que contiene benzoato sódico.

Entonces, puede efectuarse la hidrólisis en una columna de extracción, a través de la cual se hacen pasar el alquitrán que contiene benzoato de bencilo y la solución básica, en relación de contracorriente con el agente de extracción.

La invención será aclarada con referencia al siguiente ejemplo no restrictivo.

Ejemplo

El producto de reacción líquido de la oxidación de tolueno en fase líquida con aire, en presencia de acetato de cobalto como catalizador (grado de conversión de tolueno aproximadamente 20% en peso), se somete a destilación hasta que virtualmente la totalidad del ácido benzoico y de los componentes de puntos de ebullición más bajos, han sido separados del producto de reacción. El residuo se somete a evaporación en película, a una temperatura de 260°C y a una presión de 25 mm de Hg. Una solución acuosa de hidróxido sódico (14% en peso de NaOH) se añade al destilado obtenido en la evaporación en película, que es una mezcla de benzoato de bencilo y alquitrán, en un reactor de hidrólisis consistente en un matraz de vidrio con condensador de reflujo y mecanismo de agitación. La composición de la mezcla así obtenida, se indica en la Tabla I ("antes de hidrólisis"). El residuo de alquitrán consiste, entre otros, en fluoreno-na (aproximadamente un 40% en peso con relación al alquitrán), 1,2-difeniletano, y 2-metil-, 3-metil- y 4-metil-difenilos.

La mezcla del reactor de hidrólisis se agita a

100°C durante 30 minutos, después de lo cual se ha hidrolizado virtualmente la totalidad del benzoato de bencilo. La composición del contenido de reactor, después de la hidrólisis, se indica también en la Tabla I.

5 Tabla I

	Composición antes de la hidrólisis (% en peso)	Composición después de la hidrólisis (% en peso)
Acido benzoico	8,7	-
10 Benzoato de bencilo	26,1	≤ 0,01
Residuo de alquitrán	8,7	8,7
Hidróxido sódico	8,1	0,3
Agua	48,4	49,8
Alcohol bencílico	-	13,3
15 Benzoato sódico	-	27,9

20 El contenido del reactor de hidrólisis se somete a extracción, cuatro veces, con porciones iguales de tolueno (la cantidad total es igual al doble del peso de agua presente). Las capas de tolueno así obtenidas se juntan entre sí y se lavan con agua (10% en peso con relación a la cantidad de tolueno presente). Después de la separación de las capas, se añade el agua de lavado a la capa acuosa arriba mencionada.

25 El tolueno y el agua se separan por destilación a la presión atmosférica desde la capa de tolueno lavada. Seguidamente, el residuo se destila a 70°C y a 1 mm de Hg. El flujo de cabeza de esta destilación consiste en alcohol bencílico virtualmente puro (pureza superior al 99% en peso). El residuo de la destilación tiene una composición como
30 la que se menciona en la Tabla II.

Tabla II

Composición (% en peso)

5	Fluorenona	38,9
	Residuo de alquitrán remanente	57,8
	Alcohol bencílico	3,3
	Benzoato de bencilo	0,1

10 El rendimiento de alcohol bencílico después de la destilación, con relación al benzoato de bencilo, es superior al 99%.

Se obtiene benzoato sódico sólido de manera virtualmente cuantitativa, a partir de la capa de agua reunida, por eliminación del agua.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Método para tratar un alquitrán que contiene benzoato de bencilo, caracterizado porque el alquitrán se somete a una reacción de hidrólisis o de amonólisis.

15 2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque se recupera un alcohol bencílico desde la mezcla producto de la reacción de hidrólisis o de amonólisis.

3ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque la reacción de hidrólisis se efectúa con hidróxido sódico o carbonato sódico y el benzoato sódico se recupera desde la mezcla producto.

20 4ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la mezcla producto se extrae con un agente de extracción orgánico.

5ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el agente de extracción es tolueno.

25 6ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 4ª o 5ª, caracterizado porque la reacción de hidrólisis se realiza en presencia del agente de extracción.

7ª.- "METODO PARA TRATAR UN ALQUITRAN QUE CONTIENE BENZOATO DE BENCILO".

30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-

cede, y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 20.ENE.1978
P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder



13.1.78

R.R.R.

