

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

20 JUL. 1978

ES	(11) NUMERO 465.462	(10) A1
	(21) FECHA DE PRESENTACION 27-12-1977	



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
76/14457	28-12-1976	Holanda
77/11922	31-10-1977	"

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07c	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE OXIDACION DE COMPUESTOS DE MONOALCOHIL-BENCENO"

(71) SOLICITANTE (S)
STAMICARBON B.V. (2949 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.-67.801)

1 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de productos de oxidación de compuestos de monoalcohol-benceno por medio de un gas que contiene oxígeno molecular.

5 Se conoce comúnmente oxidar compuestos de monoalcohol-benceno por medio de un gas que contiene oxígeno molecular. La oxidación de tolueno se usa a escala técnica y, por tanto, la invención será explicada principalmente con referencia a la oxidación de tolueno. Pero la invención puede ser usada también en la oxidación de otros
10 compuestos de alcohol-benceno.

Algunos productos de oxidación formados en la oxidación de tolueno son ácido benzoico, benzaldehído, alcohol bencílico y/o benzoato de bencilo. La reacción de
15 oxidación puede ser efectuada o bien en fase líquida con, o bien una sal de cobalto que sea soluble en el medio de reacción, como catalizador, o en fase gaseosa con, por -- ejemplo, un catalizador a base de vanadio (Stanford Research Institute (SRI), Reports No. 7 (1965, 29; No. 7A (1968), 241; No. 7B (1976), 53). En la mayoría de los casos se obtiene una mezcla muy compleja de productos de oxi
20 dación, a partir de la cual son difíciles de recuperar los componentes valiosos. En especial es sumamente difícil la recuperación de alcohol bencílico y benzoato de bencilo
25 puros, ya que estos compuestos tienen puntos de ebullición que son sólo ligeramente diferentes de algunos otros subproductos indeseados de la reacción de oxidación.

Esta invención proporciona la posibilidad de tra
tar la mezcla de la reacción de oxidación de un modo sencillo para obtener cierto número de productos deseados, ta
30

1 les como, en particular, ácido benzoico, benzaldehido y
también benzoato de bencilo y alcohol bencílico, en esta-
do puro.

5 Según la invención, se preparan productos de
oxidación de compuestos de monoalcohol-benceno, oxidando
un compuesto de monoalcohol-benceno por medio de un gas
que contiene oxígeno molecular, después de lo cual la mez-
cla de la reacción de oxidación se somete a una reacción
de esterificación con un ácido carboxílico.

10 En la esterificación reacciona un ácido carboxí-
lico con, preferiblemente, 1-18 átomos de carbono por mo-
lécula, formando un éster con alcoholes contenidos en la
mezcla de reacción, en especial alcohol bencílico en la
oxidación de tolueno, y o formando otro éster con ésteres
15 de otros ácidos distintos de dicho ácido carboxílico, que
están contenidos en la mezcla de reacción, en especial és-
teres bencílicos de ácidos carboxílicos volátiles con 1-6
átomos de carbono por molécula de ácido, tales como ácido
fórmico, ácido acético y ácido propiónico. El ácido car-
boxílico usado para la esterificación es preferiblemente
20 un ácido bencenocarboxílico, y en especial el mismo forma-
do en la oxidación del compuesto de monoalcohol-benceno
en cuestión, es decir, ácido benzoico sin substituir en
la oxidación de tolueno. Según otra realización preferi-
ble del procedimiento según la invención, dicho ácido car-
boxílico es ácido acético, ácido propiónico o ácido butí-
rico.

25 La esterificación y/o re-esterificación hace po-
sible elevar considerablemente el punto de ebullición del
alcohol bencílico y/o de los ésteres bencílicos de ácidos
30

1 carboxílicos volátiles en la mezcla de reacción. Entonces
pueden ser separados sin problema alguno cierto número de
componentes más volátiles cuyos puntos de ebullición pu-
5 dieran estar demasiado próximos a los de dichos componen-
tes para permitir una separación efectiva, por ejemplo me-
diante destilación. Además, el producto útil benzoato de
bencilo, puede ser obtenido en estado puro. Si se usa --
ácido acético, puede obtenerse el producto útil acetato de
bencilo. Estos compuestos se usan en la fabricación de
10 fragancias y condimentos.

En la esterificación los alcoholes y ésteres de
ácidos volátiles de la mezcla de reacción se convierten de
preferencia total o casi totalmente, en los ésteres de di-
cho ácido carboxílico.

15 Ya que las propiedades químicas del ácido ben-
zoico se diferencian considerablemente de las de los éste-
res obtenidos, la separación del ácido benzoico de la mez-
cla de reacción, si es necesario, no presenta problemas
graves. El ácido benzoico, si es que hay algo, puede ser
20 extraído de la mezcla de reacción por medio de, por ejem-
plo, agua, una solución acuosa de carbonato de sodio, una
solución diluida de hidróxido de sodio u otro agente de
extracción adecuado, o la mezcla de reacción puede ser se-
parada mediante destilación.

25 El alcohol bencílico y los ésteres bencílicos de
ácidos volátiles primitivamente presentes han sido conver-
tidos en ésteres bencílicos de dicho ácido carboxílico en
la reacción de esterificación. Estos ésteres bencílicos
pueden ser recuperados como tales. Otra posibilidad es so-
30 meter la mezcla que contiene éster bencílico a una hidró-

1 lisis o amonólisis, después de que los componentes más vo-
látiles han sido separados. Así pues el benzoato de ben-
cilo, por ejemplo, es convertido en alcohol bencílico y
ácido benzoico o una de sus sales, por ejemplo, benzamida.
5 Ya que el alcohol bencílico es ahora el único componente
más volátil de la mezcla de reacción, puede ser separado
de modo sencillo mediante destilación.

Al tiempo que el procedimiento según la inven-
ción puede ser usado para la oxidación de tolueno, puede
10 ser usado de modo análogo para la oxidación de otros com-
puestos de monoalcohol-benceno con 1-4 átomos de carbono
en el grupo alcohol, que pueden contener también en el
núcleo de benceno substituyentes que no interfieran, por
ejemplo substituyentes halógeno, nitro o de ácido sulfóni-
15 co. Son ejemplos etilbenceno, p-clorotolueno, p-nitrotol-
ueno y ácido p-toluensulfónico.

Las condiciones de reacción en la reacción de
oxidación no se desvían de las condiciones bien conocidas.
Por brevedad se hace referencia a la bibliografía concci-
20 da, en especial los informes SRI antes citados y la otra
bibliografía aquí citada.

En la oxidación en estado líquido, la temperatu-
ra de reacción está comprendida habitualmente entre 100 y
200°C, y la presión de reacción entre 1 y 10 atm. El ca-
25 talizador es preferiblemente un compuesto de un metal de
transición, en especial cobalto y/o manganeso, que es so-
luble en la mezcla de reacción. Son ejemplos de cataliza-
dores adecuados las sales de metales de transición de áci-
dos carboxílicos, por ejemplo acetato de cobalto (II), pro-
30 pionato de manganeso (II) u octoato de cobalto (II). Tam-

1 bién puede hacerse uso de dos o más metales de transición,
en particular, compuestos de cobalto y manganeso. Si se
desea, la oxidación puede ser llevada a cabo en presencia
de un ácido carboxílico como activador, en particular áci-
5 do acético, y/o en presencia de un compuesto halogenado,
en especial bromuro de hidrógeno u otro bromuro que sea
soluble en la mezcla de reacción.

En la oxidación en estado gaseoso, la temperatu-
ra de reacción está comprendida habitualmente entre 200 y
10 600°C y la presión de reacción entre 1 y 10 atm. El cata-
lizador es preferiblemente un compuesto oxidado de un me-
tal de transición, en particular, vanadio, aun cuando pue-
den ser usados también compuestos de, por ejemplo, molib-
deno, cromo, wolframio y uranio. Son catalizadores adecua-
15 dos, por ejemplo, aquellos basados en los vanadatos de --
plata, hierro y/o uno o más de los denominados metales de
las tierras raras (números atómicos 57 a 71, y también es-
candio e itrio), por ejemplo, escandio, itrio, lantano,
cerio o 'didimio' (una mezcla de praseodimio y neodimio).
20 El catalizador se dispone preferiblemente sobre un sopor-
te, tal como, por ejemplo óxido de aluminio u óxido de si-
licio.

La mezcla gaseosa puede contener vapor de agua
y/o un vapor de un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido
25 acético, además del compuesto de monoalcohol-benceno.

La esterificación puede ser llevada a cabo, por
ejemplo, a una temperatura de 100-300°C, y la esterifica-
ción/re-esterificación sin catalizador preferiblemente a
una temperatura entre 160 y 300°C.

30 La presión puede estar comprendida, por ejemplo,

1 entre 1 y 10 atm. Si se desea, puede hacerse uso de cual-
quier catalizador de esterificación/re-esterificación, por
ejemplo un ácido mineral, tal como ácido sulfúrico o áci-
do fosfórico o también trifluoruro de boro o acetato de
5 zinc.

El uso de un catalizador de esterificación/re-
esterificación puede conducir a contaminación del producto
de éster bencílico. La esterificación/re-esterificación
puede tener lugar asimismo bien en ausencia de un catali-
zador.
10

El éster bencílico obtenido puede ser hidroliza-
do con una solución básica, en particular, una solución
acuosa de hidróxido de sodio o una solución de carbonato
de sodio. También puede usarse hidróxido de potasio o hi-
dróxido de calcio. Pero hay necesidad de benzoato de so-
15 dio como producto de reacción, de modo que el benzoato de
bencilo se hidroliza preferiblemente con un compuesto bá-
sico de sodio.

Si se desea, la sal benzoato así obtenida puede
20 ser convertida en un ácido benceno carboxílico muy puro,
por ejemplo, ácido benzoico sin substituir, por reacción
con un ácido fuerte, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido
nítrico.

Si se desea, la hidrólisis puede ser efectuada
25 también por medio de un catalizador ácido, en lugar de uno
básico, por ejemplo un ácido mineral, tal como ácido sul-
fúrico o ácido fosfórico. Como es lógico, entonces se for-
mará ácido carboxílico libre, que puede ser devuelto al
reactor de esterificación.

30 La temperatura de la reacción de hidrólisis pue-

1 de estar comprendida, por ejemplo, entre 30 y 200°C. La presión no es crítica y, por razones prácticas, está comprendida preferiblemente entre 1 y 10 atm.

5 El éster bencílico obtenido puede ser también amonolizado, es decir, hacerse reaccionar con amoniaco o una amina primaria o secundaria. Se hace uso preferiblemente de amoniaco, bien en estado gaseoso o en solución acuosa, por ejemplo 50% en peso de amoniaco. Si se usa una amina, es preferiblemente una amina alifática con, pre-
10 feriblemente, 1-4 átomos de carbono por grupo hidrocarbunado unido al nitrógeno. Se concede preferencia a aminas primarias alifáticas, por ejemplo monoetilamina o isopropilamina. También pueden usarse, por ejemplo, anilina o dietilamina.

15 La amonólisis puede ser llevada a cabo, por ejemplo, a una temperatura de 30 a 200°C a presión autógena o a una presión más alta.

La invención será aclarada con referencia al --
diagrama de reacción que figura como apéndice, indicado
20 como figura 1.

El reactor de oxidación 1 se carga con tolueno líquido a través del conducto 2 y con aire a través del conducto 3. El tolueno contiene 0,001 a 0,1% en peso de acetato de cobalto (II) como catalizador en solución. En
25 el reactor 1, el tolueno se oxida en estado líquido a una temperatura de 140 a 165°C y a una presión de 3 a 10 atm. El gas puesto a atmósfera se hace pasar desde el reactor a través de conducto 4 al condensador 5. Los gases no con-
densables escapan a través del conducto 6, el condensado
30 se hace pasar a través del conducto 7 al separador 8, don-

1 de se separa en una capa orgánica y una capa acuosa. La
capa acuosa se separa a través del conducto 9; la capa orgánica se devuelve al reactor de oxidación 1 a través del conducto 10.

5 La mezcla de oxidación líquida circula desde el reactor de oxidación 1 a través del conducto 11 a la columna de destilación 12. En esta columna todos los componentes con punto de ebullición inferior al del ácido benzoico y, preferiblemente, algo de ácido benzoico, son destilados. Acido benzoico crudo, que se purifica del modo habitual, se recupera a través del conducto 13. El producto que sale de la parte superior (producto de cabezas) se hace pasar a través del conducto 14 y se carga a la columna de destilación 15, en la que el tolueno y el benzaldehido, si hay alguno, destilan total o parcialmente. El producto de cabezas (conducto 16) puede ser devuelto al reactor de oxidación 1, bien como tal o después de haber separado de él el benzaldehido por destilación.

15 El producto de colas de la columna 15, que contiene, entre otros productos, alcohol bencílico, ácido benzoico, formiato de bencilo y acetato de bencilo, se hace pasar a través del conducto 17 al reactor de esterificación 18. Aquí se controla la temperatura a 200-250°C, siendo igual la presión a la presión atmosférica. En este reactor el alcohol bencílico se esterifica con ácido benzoico dando benzoato de bencilo y agua, y los ésteres bencílicos ligeros, tales como el formiato de bencilo y el acetato de bencilo, se reesterifican con ácido benzoico formando benzoato de bencilo y los ácidos ligeros libres, tales como el ácido fórmico y el ácido acético. El agua

1 de reacción y los ácidos ligeros resultantes escapan a tra
vés del conducto 19 en forma de vapor. Los subproductos
con puntos de ebullición hasta aproximadamente 250°C tam-
bién escapan a través de este conducto. La mezcla de re-
5 acción pasa a través del conducto 20 a la columna de des-
tilación 21, donde el resto de estos subproductos es sepa-
rado por destilación a una presión de 0,2 atm. y se des-
carga al estado de vapor a través del conducto 22, y, si
se desea, se devuelve al reactor de oxidación 1, después
10 de condensación y de separación de la capa acuosa resul-
tante, mientras el producto líquido de benzoato de bencilo
sale de la columna 21 a través del conducto 23. Este
producto está constituido por benzoato de bencilo crudo
que puede recuperarse a través del conducto 24 y del cual
15 puede recuperarse benzoato de bencilo puro mediante desti-
lación simple.

El producto de benzoato de bencilo puede hacer-
se pasar a través del conducto 25 al reactor de hidrólisis
20 26, al que se carga solución acuosa de hidróxido de
sodio a través del conducto 27. La temperatura en el re-
actor 26 asciende a 90-110°C. En este reactor se hidroliza
benzoato de bencilo dando benzoato de sodio y alcohol
bencílico. Si el producto de benzoato de bencilo suminis-
trado a través del conducto 25 todavía contiene ácido ben-
zoico libre, éste se convierte también en benzoato de so-
25 dio en el reactor 26.

La mezcla de reacción procedente del reactor 26
se carga a través del conducto 28 a la columna de extrac-
ción 29, que se suministra con tolueno a través del con-
ducto 30 y en la que se efectúa una separación en una ca-
30

1 pa acuosa y una capa orgánica. La capa acuosa está consti-
tituida por una solución acuosa de benzoato de sodio, que
se descarga a través del conducto 31 y a partir de la cual
puede ser obtenido benzoato de sodio sólido por separación
5 del agua. La capa orgánica está constituida substancial-
mente por alcohol bencílico y tolueno con algunos subpro-
ductos con puntos de ebullición superiores, y se hace pa-
sar a través del conducto 32 a la columna de destilación
33. Gracias a la gran diferencia entre los puntos de ebu-
10 llición del tolueno, el alcohol bencílico y los subproduc-
tos, la separación por destilación no presenta problemas.
Se recupera alcohol bencílico puro a través del conducto.
34, mientras que se descarga tolueno a través del conduc-
to 35 y los subproductos son retirados a través del con-
15 ducto 36. El tolueno puede ser devuelto a la columna de
extracción 29 y los subproductos pueden ser devueltos al
reactor de oxidación 1.

La relación entre las cantidades de ácido ben-
zoico libre y el benzoato de sodio producidos puede ser
20 controlada para que se ajuste a los requisitos, controlan-
do la cantidad de ácido benzoico que es destilado en la
columna de destilación 12, también en dependencia con la
cantidad de benzoato de bencilo producido descargado a --
través del conducto 24. Si la necesidad de alcohol benci-
25 lico no es grande, puede ajustarse la temperatura de la
columna de destilación 15 a un valor más alto, de modo que
también parte del alcohol bencílico presente destile y se
devuelve al reactor de oxidación 1 juntamente con la co-
rriente de recirculación del tolueno.

30

En lugar de destilar ácido benzoico de la colum

1 na 12 para disponer de él en el reactor de esterificación
18, también puede cargarse, como es lógico, el ácido ben-
zoico necesario, por separado, al reactor 18.

5 Según otra realización de la invención, la co-
rriente que se somete a la reacción de esterificación con
ácido carboxílico es un alquitrán que contiene benzoato
de bencilo o benzoato de bencilo substituido. Tales al-
quitranes pueden formarse de diferentes modos, entre otros
como se describe más adelante en esta Memoria. El ácido
10 benzoico puede destilarse total o parcialmente, junto con
todos los productos con puntos de ebullición más bajos,
de la mezcla de reacción que contiene ácido benzoico, ben-
zoato de bencilo, otros productos con puntos de ebullición
más altos que el ácido benzoico y denominados en esta Me-
15 moria residuo alquitranoso, tolueno sin convertir, y pro-
ductos secundarios tales como alcohol bencílico, y benzal-
dehido, con puntos de ebullición inferiores al del ácido
benzoico, y el destilado puede ser tratado posteriormente
para obtener ácido benzoico puro, de modo que se obtiene
20 como residuo un alquitrán que contiene benzoato de benci-
lo y, posiblemente, algo de ácido benzoico. Este residuo
puede ser usado como material de partida para el procedi-
miento según la invención.

25 Un alquitrán que contiene benzoato de bencilo y
que también puede ser usado como material de partida para
la realización especial del procedimiento según la inven-
ción, puede formarse asimismo si el destilado anterior se
calienta, tanto si se encuentra como si no en presencia
de un catalizador de esterificación o de reesterificación,
30 por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico, trifluoruro

1 de boro o acetato de zinc, con objeto de esterificar o re
esterificar el alcohol bencílico y/o los ésteres bencíli-
cos ligeros, tales como formiato de bencilo y acetato de
5 bencilo, dando benzoato de bencilo, en especial si la mez-
cla contiene todavía benzaldehido durante esta reacción
de esterificación.

Es muy difícil recuperar productos útiles de tal
alquitrán que contiene benzoato de bencilo. El benzoato
de bencilo puede ser destilado de este residuo alquitrano-
10 so, es cierto, pero a duras penas puede obtenerse un pro-
ducto de benzoato de bencilo puro. El Solicitante ha en-
contrado que el componente fluorenona del alquitrán oca-
siona problemas especiales a este respecto. Por ello, se
ha encontrado que la fluorenona puede a duras penas ser
15 separada del benzoato de bencilo. Pero además de la fluo-
renona, otros compuestos no identificados pueden tomar
parte.

Según dicha realización de la invención se pre-
para un éster bencílico sometiendo a acidólisis un alqui-
20 trán que contiene benzoato de bencilo, con un ácido de
punto de ebullición bajo, de modo que el benzoato de ben-
cilo se convierte en el éster bencílico del ácido de pun-
to de ebullición bajo.

Acidólisis significa una reacción de re-esteri-
25 ficación en la que un éster de un ácido A y un alcohol B
reaccionan con un ácido C, de modo que se forma un éster
del ácido C y el alcohol B, además de ácido A (libre). En
el procedimiento según la invención, el éster de un ácido
benzoico y alcohol bencílico reaccionan, por ejemplo, con
30 ácido acético, formando acetato de bencilo además de áci-

1 do benzoico (libre).

5 La expresión "ácido de punto de ebullición bajo" significa un ácido cuyo éster bencílico tiene un punto de ebullición inferior al del benzoato de bencilo, lo que habitualmente implica que el propio ácido libre tiene también un punto de ebullición inferior al del ácido benzoico.

10 Por medio de la reacción de acidólisis según dicha realización de la invención, el benzoato de bencilo con punto de ebullición alto, que es difícil de separar por destilación de algunos componentes del alquitrán, es convertido en ácido benzoico y un éster bencílico con un punto de ebullición considerablemente inferior, que difiere considerablemente en propiedades físicas y químicas del benzoato de bencilo y de los componentes del alquitrán.
15 El éster bencílico con un punto de ebullición bajo puede ser recuperado en forma pura de la mezcla acidolizada, por ejemplo mediante destilación. Tales ésteres bencílicos son productos útiles, que se usan, por ejemplo, en la industria de fragancias y condimentos. Por tanto, esta realización hace posible convertir un producto residual que no tenía uso, en una sustancia útil.
20

25 La acidólisis se lleva a cabo preferiblemente con un ácido carboxílico alifático con 1-6 átomos de carbono, más especialmente 2-4 átomos de carbono, por molécula, con un punto de ebullición bajo. Se hace uso preferiblemente de ácido acético, ácido propiónico o ácido butírico, aun cuando, por ejemplo, puede usarse también ácido fórmico. Como el acetato de bencilo es un producto comercial valioso, se da preferencia especial al ácido acético.
30

1 Puede producirse muy favorablemente acetato de bencilo, mediante la realización especial del procedimiento según la invención.

5 La reacción de acidólisis puede ser llevada a cabo bajo las mismas condiciones anteriormente indicadas, es decir, una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C, con o sin catalizador.

10 El alquitrán que contiene benzoato de bencilo, usado como material de partida, está preferiblemente libre de impurezas con puntos de ebullición inferiores al del ácido benzoico. Será entonces posible recuperar el éster bencílico con un punto de ebullición bajo, en estado puro, de un modo sencillo, mediante destilación. Cual-

15 quier componente del producto de partida con punto de ebullición inferior al del ácido benzoico puede ser separado antes de tratamiento de acidólisis, por ejemplo de uno de los modos antes descritos.

20 Como las propiedades químicas del ácido benzoico son considerablemente diferentes de las de los ésteres resultantes, la separación del ácido benzoico de la mezcla de reacción, si se efectúa, no constituye un problema serio. El ácido benzoico puede ser extraído de la mezcla de reacción, por ejemplo, por medio de agua, una solución acuosa de carbonato de sodio, una solución diluida de hidróxido de sodio u otro agente de extracción adecuado, o

25 la mezcla de reacción puede ser separada por destilación.

30 El benzoato de bencilo en el material de partida se convierte en un éster bencílico con un punto de ebullición más bajo en la reacción de acidólisis. Este éster bencílico puede ser recuperado tal como es. Es posible --

1 separar el éster bencílico de punto de ebullición bajo,
de la mezcla de reacción mediante destilación y después
someterle a un tratamiento de hidrólisis o amonólisis se-
gún se ha descrito anteriormente. Así pues, el acetato
5 de bencilo se convierte en alcohol bencílico y ácido acé-
tico o una sal o amida del mismo. Como el alcohol bencí-
lico es ahora el único componente más volátil en la mez-
cla de reacción además del ácido acético, puede separarse
con facilidad mediante destilación. El ácido acético pue-
10 de devolverse a la acidólisis.

La invención será explicada a continuación con
referencia al diagrama de reacción anejo, indicado como
figura 2.

15 El reactor de oxidación 1 se carga con tolueno
líquido a través del conducto 2 y con aire a través del
conducto 3. El tolueno contiene 0,001 a 0,1% en peso de
acetato de cobalto (II) como catalizador disuelto. En el
reactor 1 el tolueno se oxida en la fase líquida a una --
temperatura de 140 a 165°C y una presión de 3 a 10 atm.
20 El gas puesto a atmósfera procedente del reactor se hace
pasar a través del conducto 4 al condensador 5. Los ga-
ses no condensables escapan a través del conducto 6 y el
condensado se hace pasar a través del conducto 7 al sepa-
rador 8, donde se separa en una capa orgánica y una capa
25 acuosa. La capa acuosa se separa a través del conducto 9
y la capa orgánica se devuelve al reactor de oxidación 1
a través del conducto 10.

30 La mezcla de oxidación líquida circula desde el
reactor de oxidación 1 a través del conducto 11 a la co-
lumna de destilación 12, donde todos los componentes de

1 punto de ebullición inferior al del ácido benzoico, más,
preferiblemente, algo de ácido benzoico, son separados
por destilación y descargados a través del conducto 14.
Este producto de cabezas está constituido por tolueno y
5 puede ser devuelto al reactor de oxidación 1, o bien como
un todo o después de haber recuperado el benzaldehído de
éste mediante destilación. El producto de colas circula
a través del conducto 13 a la columna de destilación 40,
donde todo el ácido benzoico y los componentes con un pun-
10 to de ebullición inferior son destilados y descargados a
través del conducto 41; este destilado puede ser tratado
para obtener ácido benzoico puro del modo habitual. El
residuo circula a través del conducto 42 a la columna de
destilación 43. La columna 43 puede ser un evaporador de
15 película.

El producto de colas de la destilación es des-
cargado a través del conducto 44. El destilado resultan-
te, una mezcla de benzoato de bencilo y alquitrán, se ha-
ce pasar a través del conducto 45 al reactor de acidólisi-
20 sis 46. El reactor de acidólisis se carga con un ácido
de bajo punto de ebullición, ácido acético en este caso,
a través del conducto 47, y con ácido sulfúrico como cata-
lizador a través del conducto 48. La mezcla de reacción
procedente del reactor de acidólisis se hace pasar a tra-
25 vés del conducto 49 a la columna de destilación 50, en la
que se destila el ácido acético sin convertir y se separa
como producto de cabeza

El ácido acético se devuelve al reactor de aci-
dólisis 46 a través de los conductos 51 y 47. Una corrien-
30 te secundaria constituida por acetato de bencilo y algo de

1 ácido benzoico es retirada de la columna de destilación
50. Esto evita que sea devuelto al proceso más tarde ace-
tato de bencilo. Esta corriente secundaria se hace pasar
a través del conducto 52 al dispositivo de lavado 54, don-
5 de se lava con solución acuosa de hidróxido de sodio su-
ministrada a través del conducto 55. La fase acuosa sale
del dispositivo de lavado a través del conducto 56. El
producto de acetato de bencilo es recuperado a través del
conducto 57 y, si se desea, puede ser purificado adicio-
10 nalmente, por ejemplo mediante destilación fraccionada.
El producto de colas de la columna 50, que contiene la ma-
yor parte de ácido benzoico, benzoato de bencilo sin con-
vertir, ácido sulfúrico y las impurezas alquitranosas, se
devuelve a la columna de destilación 40 a través de los
15 conductos 53 y 13.

En una realización variante, las columnas 40 y
43 son omitidas y el producto de colas procedente de la
columna 12 se carga directamente al reactor de acidólisis
46. Entonces el producto de colas de la columna 50 no se
20 devuelve al proceso, sino que es descargado como alqui-
trán.

La invención será explicada a continuación con
referencia a los siguientes ejemplos/experimentos numéri-
cos.

25 Ejemplo I

En los ejemplos I a V se hace referencia a la
figura 1.

Se oxidó tolueno en fase líquida por medio de
aire en el reactor de oxidación 1 a una temperatura de --
30 160°C y una presión de 5 atmósferas y en presencia de --

1 0,008% en peso de cobalto (en forma de acetato). En la
 columna de destilación 12, los componentes de puntos de
 ebullición inferiores al del ácido benzoico fueron desti-
 5 lados de la corriente de colas del reactor 1 a presión at-
 mosférica. Los productos de puntos de ebullición inferio-
 res al del alcohol bencílico procedentes del producto de
 cabezas de la columna 12 a presión atmosférica en la co-
 lumna de destilación 15.

10 La composición en % en peso del producto de co-
 las descargado de la columna de destilación 15 a través
 del conducto 17 se indica en la Tabla I. "Otros compues-
 tos orgánicos" son, entre otros, éter dibencílico, aceto-
 fenona, benzoato de metilo, 2-metil-difenil- y 1,2-dife-
 nil-etano.

15

Tabla I

<u>Corriente de material</u>	<u>Conducto 17</u>	<u>Conducto 19</u>	<u>Conducto 20</u>
Alcohol bencílico	7,6	-	0,4
Formiato de bencilo	9,9	-	0,9
Acetato de bencilo	14,3	-	8,9
20 Benzoato de bencilo	-	-	35,4
Acido benzoico	51,7	-	31,4
Otros compuestos orgánicos	16,5	0,9	15,6
25 Agua/ácido fórmico/ ácido acético	-	4,1	2,1

30

Dicho producto de colas se hace pasar al reac-
 tor de esterificación 18 que está constituido por un ma-
 traz de vidrio de 1 litro al que está unida una columna de
 calentamiento de 40 cm de largo con una cabeza de fraccio-
 namiento en su parte superior. La columna de calentamien-

1 to se calienta a 125-140°C para evitar la condensación de los componentes volátiles formados en la reacción de modo que puedan ser separados por medio de la cabeza de fraccionamiento.

5 Otro resultado es que el ácido benzoico que ha sido evaporado, se condensa en la columna de calentamiento, pero no solidifica y, por tanto, fluye en retroceso al matraz. El tiempo de permanencia en el reactor 18 asciende a 30 minutos. Se mantiene en el reactor una atmósfera inerte (nitrógeno). El matraz se calienta a la temperatura especificada en la Tabla II por medio de un baño de metal.

10 El destilado y el residuo se ponen juntos y el total se analiza. Los resultados del análisis se indican también en la Tabla II.

Tabla II

Temperatura (°C)	200	210	230	250
Alcohol bencílico (% en peso)	3,4	2,6	1,4	0,9
Formiato de bencilo	7,5	6,8	5,7	4,2
20 Acetato de bencilo	14,3	12,0	11,6	11,2
Benzoato de bencilo	11,9	17,9	22,6	26,4
Acido benzoico	44,9	41,4	38,7	36,5
Otros compuestos orgánicos	16,5	16,5	16,5	16,5
25 Agua/ácido fórmico/ácido acético	1,4	2,8	3,5	4,3

30 Cuanto mayor es la temperatura, la mayor parte de los productos de puntos de ebullición inferiores, en especial el alcohol bencílico y el formiato de bencilo, pero también el acetato de bencilo, son convertidos en ben

1 zoato de bencilo con punto de ebullición superior.

Ejemplo II

5 Se repite el Ejemplo I, pero ahora la corriente de colas (véase conducto 17) de la columna de destilación 15, con la composición según la Tabla I, se calienta en el reactor de esterificación 18 durante 160 minutos. La temperatura del baño de metal se mantiene en 250°C. Durante el calentamiento se observa la temperatura de ebullición en el reactor 18 (véase Tabla III). La temperatura de ebullición se eleva a medida que los componentes de puntos de ebullición inferiores, tales como el alcohol bencílico, el formiato de bencilo y el acetato de bencilo, son convertidos en productos de puntos de ebullición más altos, en especial benzoato de bencilo.

15

Tabla III

<u>Tiempo (minutos)</u>	<u>Temperaturas de ebullición (°C)</u>
0	206
10	221
20	224
20 40	233
80	238
160	244

25

En la Tabla I se da la composición de la corriente de materiales de partida (véase conducto 17), la composición del destilado (véase conducto 19) y la composición del residuo (véase conducto 20), y se expresa como % en peso calculado respecto al total de las corrientes en los conductos 19 y 20.

30

El ácido benzoico se destila a partir de la corriente de colas del reactor de esterificación 18 en la --

1 columna de destilación 21 a una presión de 25 mm de Hg.
 La composición del producto de cabezas (véase conducto 22)
 y del producto de colas (véase conducto 23) expresadas en
 5 % en peso del total de las corrientes en los conductos 22
 y 23, se indican en la Tabla IV, donde se da la composi-
 ción de la corriente en el conducto 20 para establecer una
 comparación.

Tabla IV

	<u>Corriente de material</u>	<u>Conducto 20</u>	<u>Conducto 22</u>	<u>Conducto 23</u>
10	Alcohol bencílico	0,4	0,4	-
	Formiato de bencilo	0,9	0,9	-
	Acetato de bencilo	9,4	9,4	-
	Benzoato de bencilo	37,3	0,2	37,1
15	Otros compuestos or- gánicos	16,4	11,1	5,3
	Acido benzoico	33,1	33,0	0,1
	Agua/ácido fórmico/ácido acético	2,2	2,2	-

20 El producto de colas de la columna de destilación 21 es retirado a través del conducto 24. Se destila por separado a una presión de 25 mm de Hg y una temperatura de 210°C. De este modo se obtiene benzoato de bencilo puro con un contenido de más del 99,7% en peso.

Ejemplo III

25 Se repite el Ejemplo II. El benzoato de bencilo crudo en el conducto 23 se carga ahora al reactor de hidrólisis 26 a través del conducto 25. Aquí se le hace reaccionar con solución acuosa de hidróxido de sodio (12,5
 30 % en peso de NaOH) que se suministra a través del conducto 27. La composición de la mezcla de reacción antes de

1 la hidrólisis se indica en la Tabla V

En el reactor de hidrólisis 26 la mezcla de reacción se agita a 100°C durante 30 minutos con enfriamiento a reflujo. La composición del contenido del reactor 26 después de la hidrólisis se proporciona en la Tabla V.

Tabla V

Corriente de material	Antes de la hidrólisis (% en peso)	Después de la hidrólisis (% en peso)
10 Benzoato de bencilo	39,6	<0,01
Acido benzoico	0,1	-
Hidróxido de sodio	7,9	0,3
Agua	46,7	46,7
Alcohol bencílico	-	20,2
15 Benzoato de sodio	-	27,1
Otros compuestos orgánicos	5,7	5,7

La mezcla de reacción se extrae cuatro veces con tolueno en la proporción de la mitad del peso de agua, los extractos toluénicos se reúnen y el tolueno destila en primer lugar con algo de agua, y a continuación el alcohol bencílico. El alcohol bencílico obtenido es puro, con una pureza superior al 99,9% en peso.

El benzoato de sodio se recupera de la fase acuosa mediante separación del agua.

Ejemplo IV

Se repite el Ejemplo I, pero el ácido benzoico se separa del producto de colas de la columna de destilación 15 (véase conducto 17) con la composición según la Tabla 1, por lavado con una solución acuosa de carbonato de

1 sodio (al 10% en peso de Na_2CO_3), después de lo cual se
 añade ácido acético al producto lavado. La mezcla obteni-
 da, cuya composición se indica en la Tabla VI ("antes de
 la conversión") se hace hervir en el reactor de esterifi-
 5 cación 18 hasta alcanzar una temperatura de las colas de
 155°C, lo que tarda aproximadamente 8 horas. La columna
 sobre el reactor no se calienta. El destilado (véase con-
 ducto 19) y el residuo (véase conducto 20) se analizan con-
 juntamente.

10 Los resultados de los análisis se proporcionan
 también en la Tabla VI ("después de conversión").

Tabla VI

	Antes de la conversión (% en peso)	Después de la conversión (% en peso)
15 Alcohol bencílico	7,6	0,3
Formiato de bencilo	9,9	8,7
Acetato de bencilo	14,3	25,8
Otros compuestos orgánicos	16,5	16,6
20 Acido acético	51,7	47,1
Acido fórmico/agua	-	1,7

Ejemplo V

Se repite el Ejemplo II, a menos que se especi-
 fique de otro modo. El benzoato de bencilo crudo en el
 25 conducto 23, cuya composición se proporciona en la Tabla
 VI, se carga ahora a un reactor 26 de amonólisis/hidrólisis
 a través del conducto 25. Aquí se hace reaccionar con
 una solución acuosa de hidróxido amónico (25,6% en peso
 calculado como NH_4OH) que se suministra a través del con-
 ducto 27. La composición de la mezcla de reacción antes
 30

1 de la amonólisis/hidrólisis se proporciona en la Tabla VII.
 La mezcla de reacción se agita a 150°C y 15 atm.
 durante 4 horas en el reactor 26 de amonólisis/hidrólisis,
 un autoclave con un mecanismo de agitación. Después de en
 5 friar se da a la mezcla de reacción un pH de 6 por medio
 de ácido sulfúrico 1 N y se extrae tres veces con tolueno
 en la proporción de la mitad del peso de agua presente. El
 tolueno y los componentes de puntos de ebullición más ba-
 jos se evaporan del extracto, teniendo el producto obteni-
 10 do la composición citada en la Tabla VII.

Tabla VII

Antes de la amonólisis/hidrólisis Después de la amonólisis/hidrólisis

	Benzoato de bencilo	18,4	1,0
15	Acido benzoico	0,03	37,7
	Hidróxido amónico	20,2	-
	Agua	58,7	-
	Alcohol bencílico	-	42,6
	Benzamida	-	6,4
20	Otros compuestos orgánicos	2,6	12,2

La benzamida puede ser recuperada por cristalización. El rendimiento de benzamida puede ser elevado a costa del ácido benzoico llevando a cabo la amonólisis en presencia de menos agua o sin agua en absoluto.
 25

El alcohol bencílico y el ácido benzoico pueden ser recuperados por destilación.

Ejemplo VI

En este ejemplo y en los ejemplos siguientes se hace referencia a la figura 2.
 30

1 En el reactor de oxidación 1 se oxida tolueno
en fase líquida con aire a una temperatura de 160°C y una
presión de 5 atmósferas y en presencia de 0,008% en peso
de cobalto (al estado de acetato). El grado de conversión
5 del tolueno es de 20% aproximadamente. Los componentes
de punto de ebullición inferior al del ácido benzoico y
algo de ácido benzoico se destilan de la corriente de co-
las del reactor 1 en la columna de destilación 12 a pre-
sión atmosférica. El producto de colas de la columna de
10 destilación 12 se destila adicionalmente a presión atmos-
férica en la columna de destilación 40, hasta que virtual-
mente la totalidad del ácido benzoico y los componentes
de puntos de ebullición inferior han sido separados del
producto de reacción. El residuo se somete a evaporación
15 en película en el evaporador instantáneo 43 a una tempera-
tura de 260°C y a una presión de 25 mm de Hg. Se añaden
ácido acético y ácido sulfúrico al destilado de la evapo-
ración en película, una mezcla de benzoato de bencilo y
alquitrán, en el reactor de acidólisis 46, que consta de
20 un matraz de vidrio con condensador de reflujo. La compo-
sición de la mezcla así obtenida se indica en la Tabla --
VIII (antes de la acidólisis). El residuo alquitranoso
está constituido, entre otros productos, por fluorenona
(aproximadamente 40% en peso con respecto al alquitrán),
25 1,2-difenil-etano y 2-, 3- y 4-metil-difenilos.

La mezcla del reactor de acidólisis se hace her-
vir durante 2 horas a una temperatura de aproximadamente
130°C. La composición del contenido del reactor después
de la acidólisis se indica también en la Tabla VIII.

30

16018

TABLA VIII

Composición, % en peso	antes de la acidólisis	después de la acidólisis	corriente 51	corriente 52	corriente 53
Acido benzoico	10,7	23,5	-	1	52,0
Acido acético	45,6	39,1	99	-	-
Acetato de bencilo	-	16,0	1	99	-
Benzoato de bencilo	32,3	9,7	-	-	21,7
Residuo alquitranoso	10,8	11,2	-	-	25,0
Acido sulfúrico	0,6	0,6	-	-	1,3

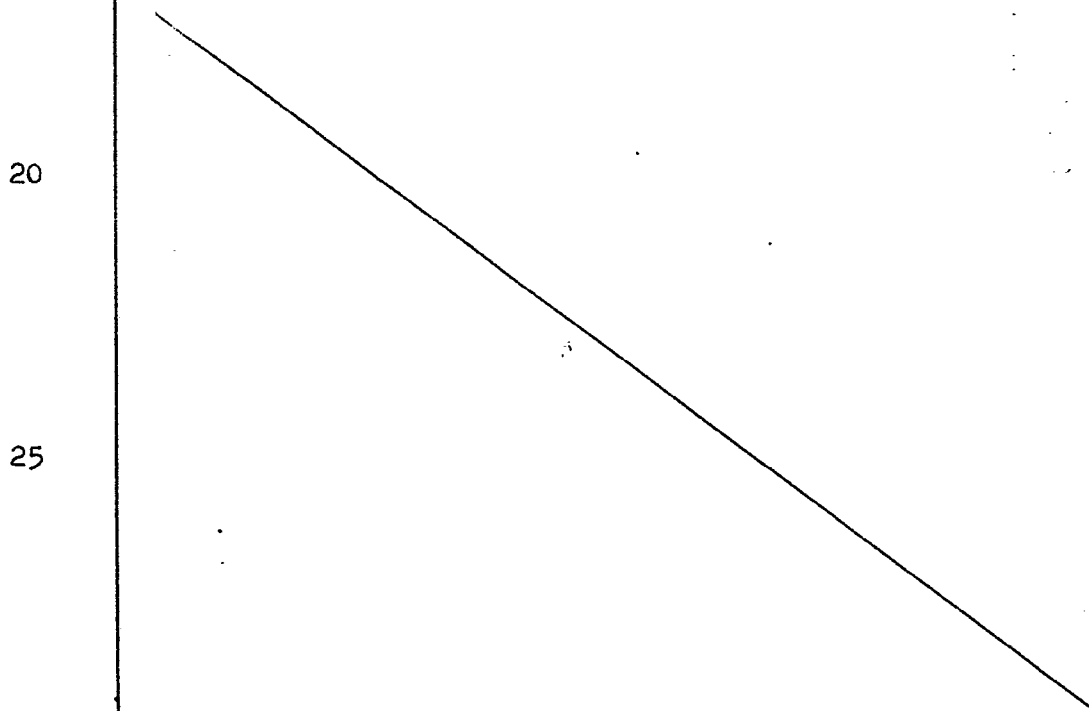
1 La mezcla de reacción se separa después en las corrientes 51, 52 y 53 en la columna de destilación 50. La composición de estas corrientes también se indica en la Tabla VIII.

5 Experimentos VII - X

Los experimentos siguientes muestran que la reacción de acidólisis según el ejemplo VI puede ser efectuada también con otro catalizador distinto al ácido sulfúrico, y también sin el uso de un catalizador.

10 Se mezclan en las proporciones establecidas, benzoato de bencilo, ácido acético y el catalizador especificado. La mezcla de reacción se hace hervir entonces a reflujo durante el periodo indicado. Después de la reacción se determina la conversión de benzoato de bencilo en acetato de bencilo y ácido benzoico.

15 Los resultados se indican en la Tabla IX.



30

16018

Tabla IX

Experimento	VII	VIII	IX	X
Catalizador	ninguno	ácido fosfórico	ácido p-tolueno-sulfónico	ácido sulfúrico
% en peso de catalizador respecto a benzoato de bencilo	-	20	1	1
moles de ácido acético respecto a benzoato de bencilo	2	2	8	8
tiempo de reacción (horas)	26	7	6	4
conversión de benzoato de bencilo (%)	4	40	14	70

1

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.- Procedimiento de preparación de productos de oxidación de compuestos de monoalcohol-benceno por oxidación de un compuesto monoalcohol-benceno por medio de un gas que contiene oxígeno molecular, caracterizado porque al menos una corriente, que contiene compuestos presentes en la mezcla de reacción de oxidación o derivados de tales compuestos, se somete a una reacción de esterificación con un ácido carboxílico.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, en la reacción de esterificación, los alcoholes presentes en la mezcla de oxidación se esterifican dando ésteres de dicho ácido carboxílico y los ésteres de ácidos carboxílicos que son volátiles bajo las condiciones de reacción, presentes en la mezcla de reacción, son reesterificados dando ésteres de dicho ácido carboxílico.

25

3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el ácido carboxílico -- contiene a lo sumo 18 átomos de carbono por molécula.

30

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido bencenocarboxílico.

16018

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación

1 4a, caracterizado porque el ácido bencenocarboxílico usado en la esterificación es el mismo ácido que el formado en la oxidación del compuesto de monoalcohol-benceno relativo.

5 6a.- Un procedimiento según la reivindicación 5a, caracterizado porque se oxida tolueno y se usa ácido benzoico sin substituir en calidad de ácido bencenocarboxílico en la esterificación.

10 7a.- Un procedimiento según las reivindicaciones 5a ó 6a, caracterizado porque se deja formar el ácido bencenocarboxílico en la reacción de oxidación, y al menos parte de él se deja en la mezcla de reacción de oxidación para usar en la esterificación.

15 8a.- Un procedimiento según la reivindicación 7a, caracterizado porque parte del ácido bencenocarboxílico se destila de la mezcla de reacción de oxidación junto con los componentes más volátiles, el residuo de la destilación se recupera como ácido bencenocarboxílico crudo, y el destilado se carga al reactor de esterificación.

20 9a.- Un procedimiento según la reivindicación 3a, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático con 2-4 átomos de carbono por molécula.

25 10a.- Un procedimiento según la reivindicación 9a, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido acético.

30 11a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 10a, caracterizado porque el éster bencílico substituido o sin substituir, de dicho éster carboxílico, se recupera del producto de reacción de

1 la esterificación.

12^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, caracterizado porque se recupera benzoato de bencilo.

5 13^a.- Un procedimiento según la reivindicación 11^a, caracterizado porque se recupera acetato de bencilo.

10 14^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque un alquitrán que contiene benzoato de bencilo se somete a una reacción de acidólisis con un ácido de punto de ebullición bajo, de modo que el benzoato de bencilo se convierte en el éster bencílico del ácido de punto de ebullición bajo.

15 15^a.- Un procedimiento según la reivindicación 14^a, caracterizado porque el ácido es un ácido carboxílico alifático con 1-6 átomos de carbono por molécula.

16^a.- Un procedimiento según la reivindicación 15^a, caracterizado porque el ácido es un ácido carboxílico alifático con 2-4 átomos de carbono por molécula.

17^a.- Un procedimiento según la reivindicación 16^a, caracterizado porque el ácido es ácido acético.

20 18^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 14^a a 17^a, caracterizado porque antes de la reacción de acidólisis el alquitrán es librado de componentes con puntos de ebullición inferiores al del ácido benzoico.

25 19^a.- Un procedimiento según la reivindicación 18^a, caracterizado porque el alquitrán que contiene benzoato de bencilo se obtiene como residuo de destilación cuando se oxida un compuesto de monoalcohol-benceno con un gas que contiene oxígeno molecular, y el ácido benzoico se destila total o parcialmente junto con todos los --

30

16018

1 productos con puntos de ebullición inferiores.

20^a.- Un procedimiento según la reivindicación
19^a, caracterizado porque el alquitrán que contiene ben-
zoato de bencilo se obtiene como un destilado por evapo-
5 ración de dicho residuo de destilación.

21^a.- Un procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 14^a a 18^a, caracterizado porque el
alquitrán que contiene benzoato de bencilo se obtiene oxi-
dando un compuesto de monoalcohol-benceno con un gas que
10 contiene oxígeno molecular, separando por destilación el
ácido benzoico total o parcialmente, junto con todos los
productos con puntos de ebullición inferiores, y calentando
el destilado para esterificar o re-esterificar el al-
cohol bencílico y/o ésteres bencílicos ligeros presentes,
15 obteniendo benzoato de bencilo.

22^a.- Un procedimiento según las reivindicacio-
nes 20^a ó 21^a, caracterizado porque el residuo de la mez-
cla de productos procedente de la reacción de acidólisis,
de la que se ha separado por destilación el éster bencíli-
co resultante de punto de ebullición bajo, se devuelve a
20 la separación por destilación que precede a la reacción
de acidólisis.

23^a.- Un procedimiento según una cualquiera de
las reivindicaciones 14^a a 22^a, caracterizado porque el
éster bencílico resultante de un ácido de punto de ebulli-
25 ción bajo, se separa por destilación junto con algo del
ácido benzoico, de la mezcla de productos de la reacción
de acidólisis.

24^a.- Un procedimiento según una cualquiera de
30 las reivindicaciones 1^a a 23^a, caracterizado porque el --

1 producto de reacción de la esterificación se somete a hidrólisis.

25^a.- Un procedimiento según la reivindicación
24^a, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa con una
5 solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y/o un
carbonato de metal alcalino, se separa la solución acuosa
resultante de una sal de metal alcalino de dicho ácido --
carboxílico de la capa orgánica obtenida, se recupera de
la solución de sal de metal alcalino dicha sal de metal
10 alcalino, y se recupera de la capa orgánica el alcohol --
bencílico substituido o sin substituir.

26^a.- Un procedimiento según la reivindicación
25^a, caracterizado porque se recupera benzoato de sodio.

15 27^a.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS
DE OXIDACION DE COMPUESTOS DE MONOALCOHIL-BENCENO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24.ENE.1978

P.A.

Alberto de Elzaburu
For Power,

25

JAC.

30

16018

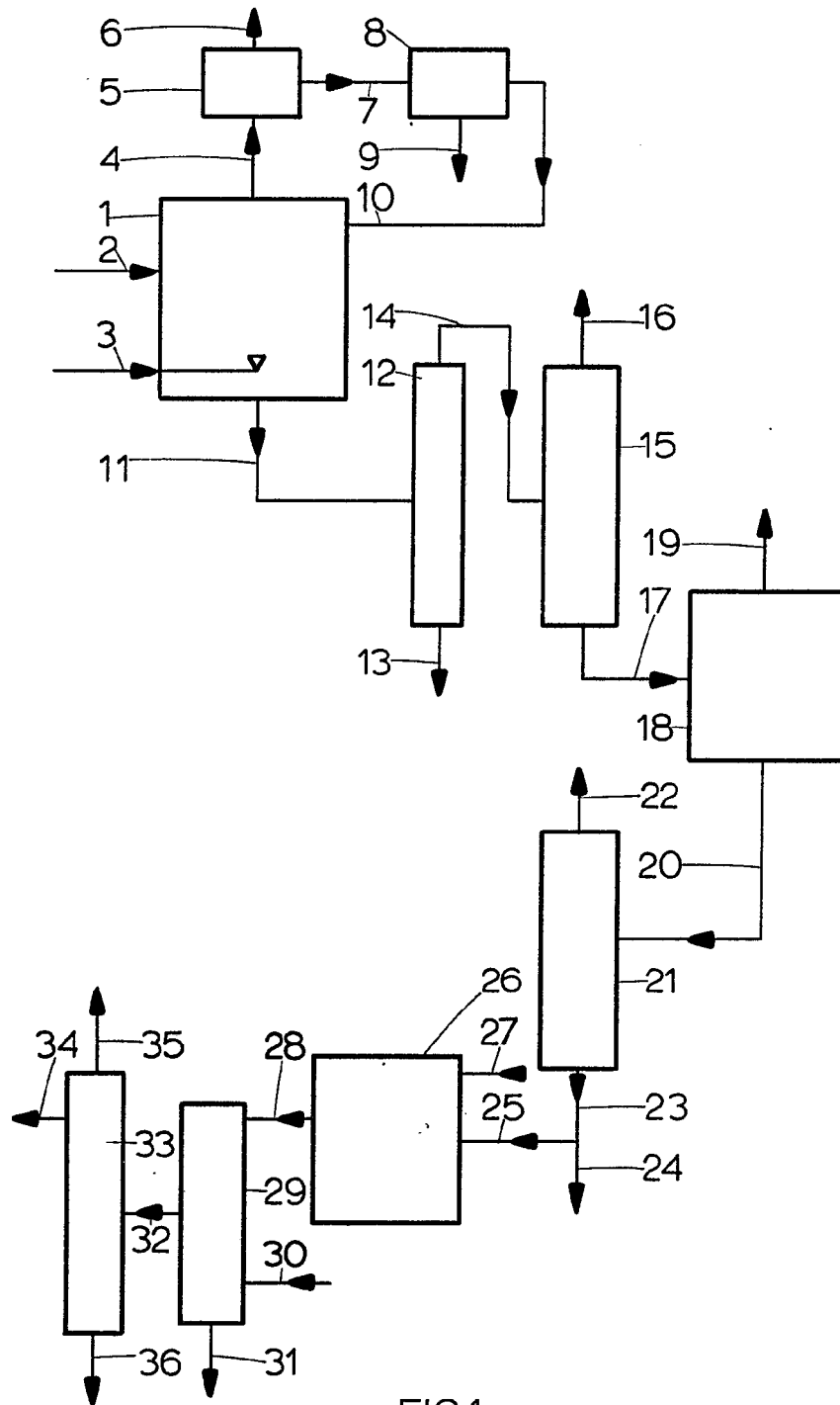


FIG.1

Alberto de Elzobuit
For Edeco

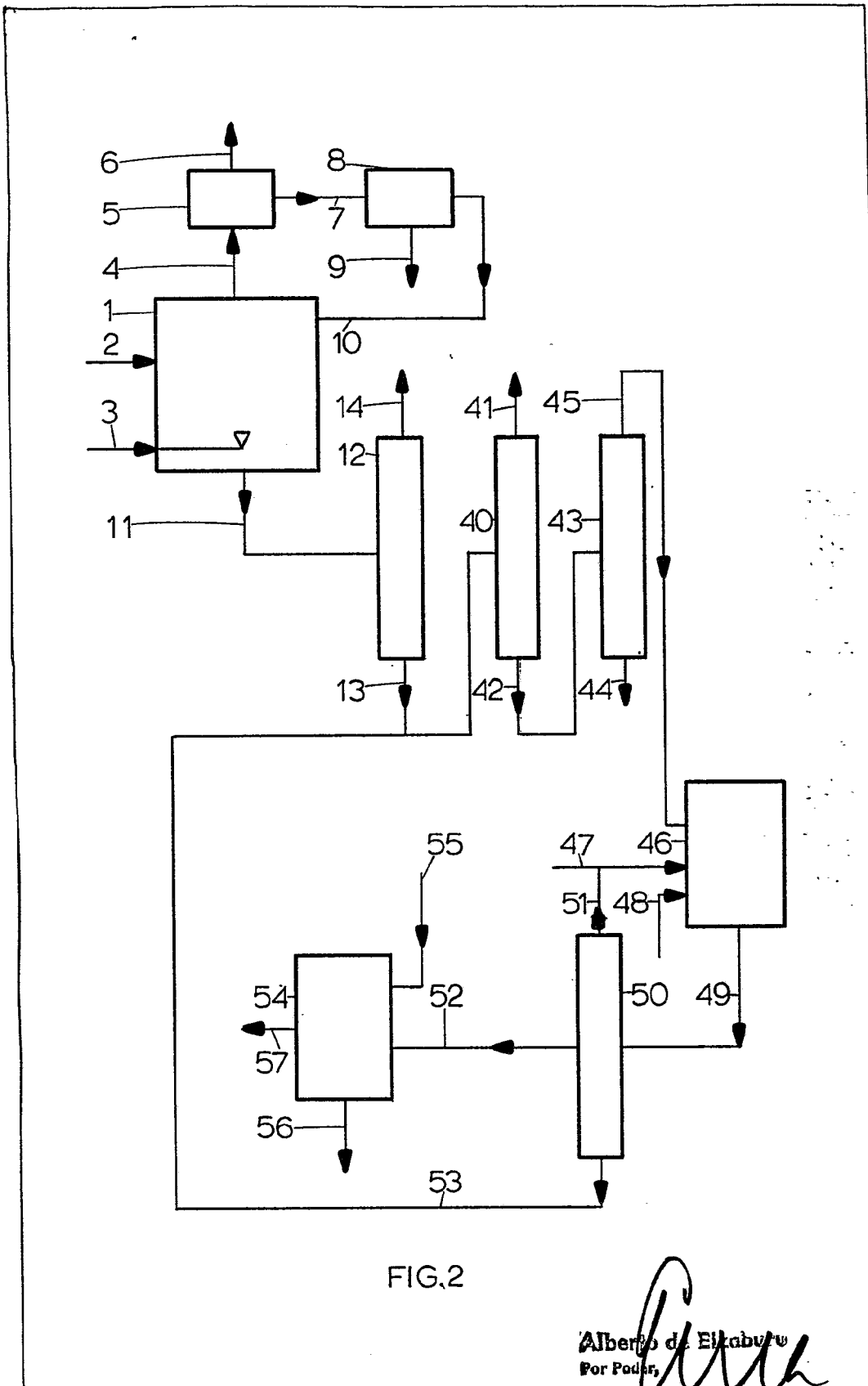


FIG. 2

Alberto de Elkaburu
For Poster,
Alberto de Elkaburu