

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

NUMERO

471940

FECHA DE PRESENTACION

21 JUL. 1978

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
9158/77	22.7.77	SUIZA
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA LA PRODUCCION DE BENZOATO DE FENILO		
71 SOLICITANTE (S)		
PANCLOR CHEMICALS LTD		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Via Maggio 13, 6900 Lugano, Suiza		
72 INVENTOR (ES)		
Placido M.SPAZIANTE., Giancarlo SIOLI., Luigi GIUFFRE		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.		

Ya se conoce la producción de fenol a partir de ácido benzoico y, en general, el procedimiento comprende oxidar tolueno para formar ácido benzoico, oxidar éste último en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de cobre, para formar benzoato de fenilo e hidrolizar éste último para obtener fenol. Sin embargo, este procedimiento produce una cantidad considerable de subproductos indeseables, tal como alquitrán. La patente USA 3.639.452 conoce este hecho e intenta evitar esta dificultad mediante la realización de la oxidación del ácido benzoico en presencia de grandes cantidades de anhídrido de ácido benzoico. Sin embargo, esto implica el uso de una cantidad indeseablemente grande de anhídrido de ácido benzoico. Por otra parte, parece presentarse la descarboxilación excesiva del ácido benzoico con desprendimiento de benceno. En la patente USA No. 2.766.294 se describe un intento para mejorar el rendimiento, según el cual se obtiene benzoato de fenilo con un agente oxidante de óxido de cobre en ausencia de oxígeno elemental.

Constituye un objeto de la invención proporcionar un proceso mejorado para la producción de benzoato de fenol a partir de ácido benzoico, evitando al mismo tiempo la formación sustancial de alquitrán.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de fenol en altos rendimientos de un modo simple y continuo.

Estos y otros objetos y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

El nuevo procedimiento de la invención para la preparación de benzoato de fenilo en altos rendimientos,

comprende reaccionar ácido benzoico con óxido cúprico y/o óxido cuproso y oxígeno, para formar benzoato cúprico, o con óxido de molibdeno para formar dibenzoato de molibdeno, y descarboxilar el producto por calentamiento en ausencia sustancial de oxígeno y agua, para formar una mezcla de benzoato de fenilo y benzoato cuproso o benzoato de molibdeno, y recuperar opcionalmente benzoato de fenilo de la mezcla. Igualmente, es posible recuperar fenol de la mezcla como se explicará infra. En lugar de óxido de cobre se puede usar carbonato de cobre e hidruro de cobre.

Para lograr los altos rendimientos del proceso, es esencial evitar la presencia simultánea del benzoato de fenilo, agua y un agente oxidante (oxígeno libre o CuO) en la etapa de descarboxilación, y evitar la presencia simultánea de fenol y agente oxidante durante la producción de fenol a partir de benzoato de fenilo.

La formación de benzoato cúprico o benzoato de molibdeno, se efectúa preferiblemente a una temperatura entre 100 y 200°C , más preferiblemente entre 120 y 170°C . Durante esta etapa se forma algo de agua de reacción que ha de ser eliminada antes de proceder a la etapa de descarboxilación. El agua puede separarse por destilación azeotrópica con un hidrocarburo, tal como benceno, tolueno, xileno, etc. o por burbujeo de una fase gaseosa caliente a través del líquido o por cualquier otro medio adecuado.

La descarboxilación de los benzoatos para formar benzoato de fenilo y benzoato cuproso o benzoato de molibdeno, con desprendimiento de dióxido de carbono, se efectúa bajo condiciones no oxidantes, por calentamiento a 190 - 250°C , preferiblemente a una temperatura no superior a 220°C . Durante la etapa de descarboxilación, es posible que pueda formarse agua por auto-deshidratación de ácido benzoico, dependiendo esto

de la temperatura seleccionada. El agua puede separarse de la
mezcla de reacción añadiendo un agente deshidratante a la mez-
cla, tal como anhídrido de ácido benzoico, o por destilación
azeotrópica de agua con un hidrocarburo tal como xileno, to-
lueno o benceno, o por burbujeo de un gas inerte seco a través
de la mezcla.

5

10

15

20

Según una forma preferida del proceso de la
invención, se sustituye una porción del óxido metálico por
hasta 15%, preferiblemente 5 a 10%, en peso, del total de óxi-
dos metálicos, de un óxido de metal alcalinotérreo, tal como
óxido de magnesio el cual se convierte en benzoato de magnesio.
La adición del óxido de metal alcalinotérreo facilita la des-
carboxilación completa a benzoato de fenilo. Sin la adición
de un metal alcalinotérreo, la mezcla de reacción puede con-
tener una cantidad tan grande como del 25% de ácido benzoi-
salicílico. La mezcla resultante de la etapa de descarboxila-
ción comprende benzoato de fenilo, ácido benzoico, benzoato
cuproso, benzoato cúprico, benzoato de magnesio, anhídrido de
ácido benzoico y posibles cantidades pequeñas de otros compo-
nentes.

25

30

De acuerdo con una forma preferida del proceso
de la invención, para producir fenol, se hidroliza con agua
la mezcla de benzoato de fenilo y benzoato cúprico, a tempera-
tura y presión altas, para convertir el benzoato de fenilo a
ácido benzoico y fenol y para convertir los benzoatos de cobre
en ácido benzoico, óxido cuproso y pequeñas cantidades de óxido
cúprico, mientras que cualquier benzoato de magnesio se con-
vierte a hidróxido de magnesio, se separan los óxidos metáli-
cos sólidos y se recupera el fenol de la fase acuosa.

La etapa de hidrolisis se efectúa preferiblemen-

te a 160-260°C, más preferiblemente a unos 220°C, y a una presión de 40 kg/cm², con preferencia 25 kg/cm². Los óxidos metálicos sólidos se separan de la fase líquida por medios apropiados, tales como filtración o centrifugado, y pueden entonces diluirse y reciclarse a la etapa del benzoato cúprico, pudiéndose recuperar el fenol por medios convencionales de fraccionamiento. Alternativamente, el exceso de agua y el fenol pueden separarse por destilación y la lechada recuperada puede reciclarse a la etapa del benzoato cúprico. El fenol puro se recupera de nuevo por medios convencionales.

Con referencia ahora a los dibujos adjuntos:

La figura 1 es un diagrama de flujos de una modalidad del proceso que ilustra las etapas de formación del benzoato cúprico a partir de los óxidos de cobre; calentamiento de este benzoato cúprico para generar benzoato de fenilo; hidrólisis del benzoato de fenilo para producir fenol y óxidos metálicos; separación y reciclaje de los óxidos sólidos, seguido por la purificación final del fenol por destilación fraccionada.

La figura 2 ilustra un proceso alternativo para la etapas de recuperación en donde el fenol se destila de la mezcla de reacción procedente de la etapa de hidrólisis.

Estos dibujos ilustran una modalidad típica que puede modificarse como será evidente para los expertos en esta materia. Las etapas principales ilustradas en la figura 1 incluyen la zona de formación de benzoato metálico 10, la zona de calentamiento o descomposición 20, la zona de hidrólisis 30, la zona de filtración 40 y la zona de fraccionamiento del fenol 50.

Según un ejemplo típico en el cual todas las

partes o proporciones son en peso, se forma benzoato cúprico en la zona de formación de metal haciendo reaccionar ácido benzoico con óxidos de cobre. Como norma general, es conveniente realizar la oxidación y el calentamiento en presencia de óxido de magnesio y, en consecuencia, se alimenta también óxido de magnesio a la zona de formación de benzoatos metálicos 10. La cantidad requerida de óxido de magnesio es pequeña, siendo raramente superior al 5-10% en peso de los óxidos metálicos alimentados a la reacción.

Los benzoatos metálicos se producen simplemente añadiendo directamente los óxidos metálicos a un baño de ácido benzoico fundido en cualquier reactor, tal como una caldera. Esta mezcla se alimenta luego al reactor 10 en donde el cobre se estabiliza en la forma cúprica como benzoato cúprico por la acción de oxígeno o bien la adición de los óxidos metálicos al ácido benzoico pueden tener lugar directamente en el reactor 10, mientras se alimenta, a través de la línea 1, ácido benzoico fundido a una temperatura conveniente, normalmente a unos 125-200°C. Como se muestra, los reactantes son suministrados en la proporción de 208,1 partes de óxidos metálicos y 1.362,8 partes de ácido benzoico en peso. Más específicamente, y para lo que resulta de las etapas ulteriores, la distribución de óxidos metálicos es normalmente como sigue:

	MgO	7%
25	CuO	9%
	Cu ₂ O	84%

Se burbujea aire, a través de la línea 3, en la mezcla de reacción a una velocidad de flujo de 97,5 partes en peso.

Como consecuencia de las reacciones en el reactor 10, se desprende agua en una cantidad como la indicada en la

línea 4 y se obtiene benzoato cúprico que es prácticamente insoluble en ácido benzoico. Se ha encontrado conveniente trabajar en presencia de un hidrocarburo adecuado, tal como tolueno o xileno, para mejorar la dispersión de la fase sólida y separar azeotrópicamente el agua del sistema. El reactor 10 es convenientemente una caldera proporcionada con un medio agitador para suministrar los reactantes y mantenerlos uniformemente mezclados, medios para alimentar aire u otro gas que contenga oxígeno y medios para retirar los productos gaseosos liberados.

La temperatura de la mezcla de reacción en el reactor 10 deberá ser lo suficientemente alta para oxidar el benzoato cuproso a benzoato cúprico, pero en general es lo suficientemente baja para evitar la formación de benzoato de fenilo. En consecuencia, la mezcla de reacción se mantiene en general por encima de unos 100°C, pero raramente por encima de unos 220°C, generalmente entre 120 y 170°C. Se alimenta un gas que contiene oxígeno por la parte inferior del reactor 10, siendo este gas convenientemente aire aunque, si se desea, otras fuentes de oxígeno pueden suministrar dicho gas. Igualmente, trazas de ácido benzoico y de otros productos orgánicos pueden escapar del reactor de oxidación, pero convenientemente se pueden condensar y refluir de nuevo a la caldera de reacción.

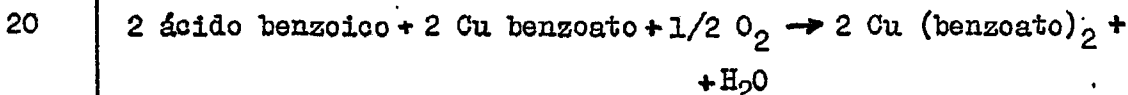
El tiempo de reacción es normalmente del orden de unos minutos y el proceso se puede efectuar discontinuo o continuamente. Si se realiza discontinuamente, los reactantes líquidos o disueltos se colocan en el reactor y se alimenta oxígeno hasta que la oxidación del cobre cuproso ha procedido en el grado deseado. La oxidación completa del cobre cuproso a cúprico puede efectuarse si así se desea, pero generalmente es

conveniente conseguir sólo una oxidación parcial, de modo que la mezcla de reacción contenga siempre algo de benzoato cuproso, incluso al final de la oxidación. Si la reacción se efectúa continuamente, la mezcla de reacción puede tener la composición de la corriente que sale a través de la línea 5, añadiéndose gradualmente los reactantes, continua o intermitentemente, a la velocidad media a la cual se consumen.

En cualquier caso, se extrae una corriente de la zona de oxidación 10 a través de la línea 5, que tiene la composición:

ácido benzoico	656,2
benzoato cuproso	44,9
benzoato cúprico	743,1
benzoato de magnesio	92,1

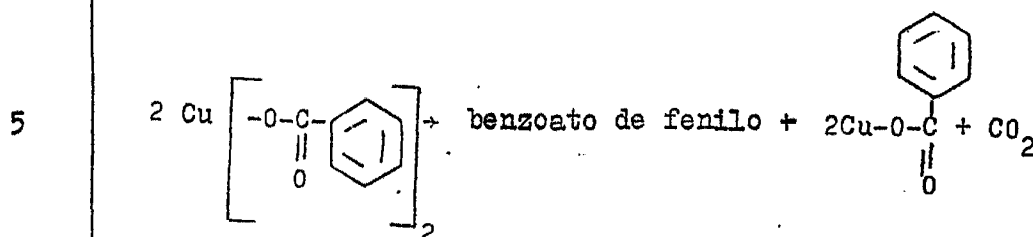
junto con una cantidad conveniente de un hidrocarburo para suspender mejor el benzoato cúprico sólido. Esta cantidad puede ser del orden de 700 a 1.000 partes. Como es evidente, una proporción sustancial de benzoato cuproso se oxida sustancialmente de acuerdo con la ecuación:



El ácido benzoico se consume parcialmente para formar la sal cúprica.

La corriente retirada por la línea 5 se alimenta a la zona de descomposición o calentamiento 20, la cual puede ser una caldera agitada y encamisada capaz de mantener la mezcla en estado líquido sustancialmente como una solución en ácido benzoico de los diversos componentes. La caldera puede estar provista igualmente de una línea de reciclo con un intercambiador de calor para establecer y mantener la temperatura deseada.

En la zona de calentamiento 20, la temperatura se eleva lo suficiente para causar la descomposición térmica y descarboxilación del benzoato cúprico sustancialmente de acuerdo con la ecuación:



El calentamiento se efectua sustancialmente en ausencia de oxígeno.

Preferiblemente, el benzoato cúprico que entra en el recipiente de calentamiento contiene una cantidad inicial de sal cuprosa y, desde luego, esta sal se genera a medida que avanza la reacción. La descomposición térmica del benzoato cúprico puede efectuarse discontinuamente, en cuyo caso la mezcla de reacción inicial es una suspensión de benzoato cúprico que puede contener, y normalmente contiene, algo de benzoato cuproso disuelto en ácido benzoico fundido. La cantidad inicial de dicha sal cuprosa es de 0 a 10 o más partes en peso por parte de benzoato cúprico.

Se añade preferiblemente algo de anhídrido de ácido benzoico a la mezcla de reacción, para mejorar el rendimiento de la reacción, aunque esto no es esencial. Este material sirve para deshidratar la mezcla en caso de que se forme o añada inadvertidamente agua e igualmente sirve para reducir al mínimo o evitar la auto-deshidratación de ácido benzoico a agua y anhídrido de ácido benzoico por desplazamiento del equilibrio. Eventualmente, se puede separar también el agua por destilación azeotrópica con el hidrocarburo añadido durante la anterior

etapa 10 del proceso.

La reacción se puede efectuar continuamente, en cuyo caso la mezcla de reacción puede comprender una solución de benzoato cuproso en ácido benzoico. Así, puede tener la composición de la mezcla producto que fluye del reactor a través de la línea 7 y pueden proporcionarse agitadores adecuados para agitar la mezcla.

La temperatura del líquido de la zona de calentamiento es lo suficientemente alta para causar la descomposición del benzoato cúprico, pero con preferencia la temperatura es lo suficientemente baja para mantener en fase líquida al menos la parte mayor de los reactantes y productos, es decir disueltos en ácido benzoico líquido. Una gama adecuada de temperatura es la de 180 a 250°C, con preferencia de 210 a 220°C. El gas que escapa de la zona de calentamiento a través de la línea 6 es sustancialmente dióxido de carbono, del cual se sustrae el material orgánico por saturación del gas, pudiéndose refluir convenientemente el material orgánico al reactor mediante una adecuada refrigeración. El producto se extrae a través de la línea 7 y tiene la composición aproximada:

	ácido benzoico	650,4 partes
	benzoato cuproso	449,2 "
	benzoato cúprico	74,3 "
	benzoato de fenilo	210,6 "
25	benzoato de magnesio	92,1 "
	subproductos alquitranosos	10,0 "

El tiempo de calentamiento es lo suficientemente largo para convertir al menos la mitad del benzoato cúprico y, con frecuencia, esta conversión es incompleta como en el ejemplo típico descrito anteriormente. La ausencia sustancial de agua

5 en la mezcla de reacción durante el calentamiento o descomposición del benzoato cúprico, mejora el rendimiento global y esto puede conseguirse por adición de anhídrido de ácido benzoico en una cantidad de 5 a 10% del total de ácido benzoico, o añadiendo un hidrocarburo capaz de separar el agua azeotrópicamente. Si bien el producto principal es benzoato de fenilo, puede estar presente una pequeña cantidad de salicilato de benzoilo como producto intermedio de la descomposición global.

10 La mezcla de reacción del reactor 20 se conduce a través de la línea 7 a una zona de hidrólisis en donde se mezcla con agua y se hidroliza bajo presión, para producir fenol y ácido benzoico y para transformar las sales metálicas en sus óxidos metálicos que permanecen en suspensión en la fase líquida. La mezcla de fenol-ácido benzoico-agua se envía a un
15 filtro para separar los óxidos sólidos de la fase líquida. Normalmente, la lechada alimentada a la zona de filtración 40 puede tener la composición:

	óxidos metálicos	208,1 partes
	ácido benzoico	1223,1 "
20	fenol	100,0 "
	agua	500,0 "

aunque el agua podría estar presente en cantidades inferiores o mayores.

25 La corriente de filtrado 9 se suministra a una zona de fraccionamiento final 50. Esta zona consiste en una ó más columnas de fraccionamiento a reflujo en donde el agua y el fenol se destilan de las mismas, tomándose una fracción líquida intermedia de ácido benzoico desde una zona central y una fracción de cola. Estas fracciones comprenden normalmente:

Fracción de cabeza o de producto

fenol	100 partes (1,064 moles)
ácido benzoico	trazas
agua	trazas

5

Fracción intermedia

ácido benzoico	1.100 partes
fenol	trazas

10

Esta fracción intermedia se recicla a través de la línea 11 a la zona de formación de benzoato metálico 10 como anteriormente se ha descrito.

Fracción de cola

ácido benzoico	4 partes
alquitranes	10 partes

15

Podrá observarse de lo anterior que están implicadas diversas características en la práctica de esta invención. Así, la oxidación a benzoato cúprico, el calentamiento del benzoato cúprico para formar benzoato de fenilo y la hidrólisis para dar fenol, se efectúan como operaciones separadas. El calentamiento y descomposición para producir benzoato de fenilo se efectúa preferiblemente en ausencia sustancial de oxígeno y de agua. Si se introduce algo de oxígeno para regenerar parcialmente benzoato cúprico del benzoato cuproso resultante, esta reacción genera agua que hidroliza al benzoato de fenilo a fenol y promueve la formación de alquitranes, aparentemente a través de la polimerización de grupos fenólicos.

20

25

En el proceso de oxidación, la temperatura se mantiene lo suficientemente baja para evitar la producción de una cantidad sustancial de éster aromático, es decir benzoato de fenilo, durante la oxidación y esta oxidación se efectúa principalmente para convertir benzoato cuproso a benzoato cúpri

30

co. En esta etapa, la concentración de benzoato cúprico se aumenta sustancialmente y la concentración de benzoato cuproso y de óxido cuproso se reduce sustancialmente. Si bien no es necesario la conversión completa del estado cuproso al cúprico, es preferible convertir al menos 50% y con preferencia al menos 70-90% de los compuestos cuprosos entrantes al estado cúprico y evitar la producción de cantidades detectables de éster aromático, tal como benzoato de fenilo.

A la vista de lo anterior, la temperatura de oxidación raramente excede de 220°C y con preferencia no excede de unos 170°C. Por otra parte, con frecuencia es deseable convertir solo una parte del material cuproso, ya que esto asegura la presencia de benzoato cuproso en todo prácticamente el proceso de calentamiento o descomposición. La oxidación se efectúa en presencia de ácido benzoico para asegurar la producción de benzoato cúprico.

En la etapa de calentamiento, la temperatura de la masa calentada se mantiene lo suficientemente baja para mantener en fase líquida al benzoato de fenilo en lugar de vaporizarlo de la solución de ácido benzoico como ocurre en los procesos antiguos.

Mientras los procesos de la técnica anterior usan cobre en cantidades pequeñas o catalíticas, raramente en exceso al 5% en peso o 10% sobre la base molar basada en la mezcla de reacción de ácido benzoico más benzoato de cobre más anhídrido de ácido benzoico, están presentes cantidades mucho mayores de benzoatos de cobre en las mezclas de reacción de la presente invención. Así, la mezcla alimentada al oxidador 10 a través a la línea 2 contiene aproximadamente 1,22 moles de cobre

cuproso, 0,24 moles de cobre cúprico y 9,99 moles de ácido benzoico, siendo el total de cobre de 1,46 moles. Debido al ácido benzoico alimentada en 10 a través de la línea 1, el total de ácido benzoico alimentada es de 11,17 moles. En consecuencia, y sobre una base molar, la relación R (total moles ácido benzoico/átomos de Cu) es de 7,65, aunque es posible una desviación de este valor, como puede observarse en el ejemplo 1 (R=3,59) o ejemplo 3 (R=3,83). Esto significa que sobre una base molar, el % de cobre con respecto al ácido benzoico es del orden de 13 a 27%. Si bien se presenta cierta desviación de estos valores, es raro que dicho porcentaje se encuentre por debajo del 10% ó por encima del 50% y generalmente esta relación es de 15 a 30% en ambas etapas de oxidación y calentamiento.

Mientras el proceso puede realizarse en una serie de reactores o columnas, también es posible ejecutarlo en un sólo reactor en donde primeramente se oxida el material cuproso con oxígeno, luego se interrumpe la alimentación de oxígeno y se eleva la temperatura de la masa de reacción en el reactor mientras se excluye el oxígeno para conseguir la producción deseada de benzoato de fenilo. En lugar de calentar benzoato cúprico en presencia de anhídrido de ácido benzoico, puede recurrirse a otros medios al objeto de separar y excluir el agua de la masa calentada y reducir con ello la presencia de agua en la misma y la tendencia a producir polímeros fenólicos y/o productos de condensación.

De acuerdo con otra modalidad, el proceso se puede efectuar para producir ácido benzoilsalicílico con o sin benzoato de fenilo. Este ácido salicílico es un producto intermedio de la conversión de benzoato cúprico a benzoato de fenilo. Su formación tiende a promoverse si no están presentes benzoato

de magnesio u otros benzoatos de metales alcalinotérreos en una cantidad catalítica adecuada. En ausencia total de Mg y mientras se mantienen idénticas todas las otras condiciones, la relación molar de ácido benzoilsalicílico a benzoato de fenilo puede ser del orden del 25%. Con tiempos de calentamiento superiores a 3-4 horas, se consigue una conversión sustancialmente completa de ácido benzoilsalicílico a benzoato de fenilo.

Aunque la invención ha sido descrita con referencia particular a los benzoatos de cobre, la misma puede aplicarse también, en las mismas proporciones moleculares, a benzoatos de otros metales que tengan dos o más estados de valencia. Así, los benzoatos de molibdeno pueden descomponerse para producir benzoato de fenilo y un benzoato de molibdeno en un estado de valencia inferior. El empleo de molibdeno tiene ciertos méritos con los procesos conocidos de ácido benzoico-a-fenol, en donde se aumenta la selectividad con respecto al cobre (La Química e l'Industria, Vol. 50, 1086, (1968)) mientras disminuye significativamente la zona de reacción.

En los siguientes ejemplos se describen varias modalidades preferidas para ilustrar la invención. Sin embargo, debe entenderse que la invención no queda limitada a estas modalidades específicas.

EJEMPLO 1

Un matraz de cristal alineado verticalmente, con un volumen de 1 dm^3 aproximadamente, se proporciona con una camisa de calentamiento, un agitador y un tubo de salida en la parte superior del mismo. Igualmente, en la parte superior del reactor se proporciona un tubo de muestreo con válvula que se extiende desde el fondo y un tubo de entrada. La salida se conecta a un condensador de reflujo para retornar el ácido ben-

zoico evaporado y el condensador de reflujo sale a través de una trampa de gel de sílice, una trampa para ácido benzoico, una trampa de hidróxido de bario y una trampa de carbonato sódico-cal.

5 Se introducen en el reactor 27,5 g de una mezcla de 32,18% de benzoato cúprico, 65,64% de ácido benzoico y 2,18% de anhídrido de ácido benzoico y el condensador de reflujo se mantiene a unos 120°C. Se alimenta nitrógeno en el reactor para proporcionar una atmosfera de nitrógeno sobre la mezcla de reac
10 ción y la temperatura de la mezcla se mantiene en 215-220°C durante una hora aproximadamente. En una serie de muestras, la cantidad de benzoato cúprico convertido a benzoato cuproso oscila de 10 a 80% del benzoato cúprico inicial. La mezcla de reacción líquida resultante contiene ácido benzoilsalicílico
15 y benzoato de fenilo en un rendimiento del 100% aproximadamente, basado en la cantidad de benzoato cúprico descompuesto a benzoato cuproso.

EJEMPLO 2

20 Se repite el proceso del ejemplo 1 excepto que se añaden 0,8 g de benzoato de magnesio a la mezcla introducida en el reactor. La temperatura de la mezcla se mantiene en unos 215-225°C durante una hora aproximadamente y se obtiene un rendimiento de 98 a 99% de benzoato de fenilo (basado en el benzoato cúprico inicial), desprendiéndose dióxido de carbono en
25 la proporción de un mol por mol de benzoato de fenilo formado.

EJEMPLO 3

30 En el reactor del ejemplo 1, se introducen 46,4 g de benzoato cúprico, 5,8 g de benzoato de magnesio, 52,4 g de ácido benzoico y 58 g de xileno y se pone en serie un segundo condensador con el descrito en el ejemplo 1, para refluir de

nuevo xileno a la mezcla de reacción. Este segundo condensador se mantiene a 80°C y la temperatura de la mezcla se mantiene en unos 210-220°C y la mezcla se agita. Después de una hora aproximadamente, la relación molar de benzoato cúprico a benzoato cuproso es de 0,7 aproximadamente y el rendimiento de benzoato de fenilo, basado en el benzoato cúprico convertido, es de 99-100%, con desprendimiento estequiométrico de dióxido de carbono. No se encontraron subproductos apreciables.

EJEMPLO 4

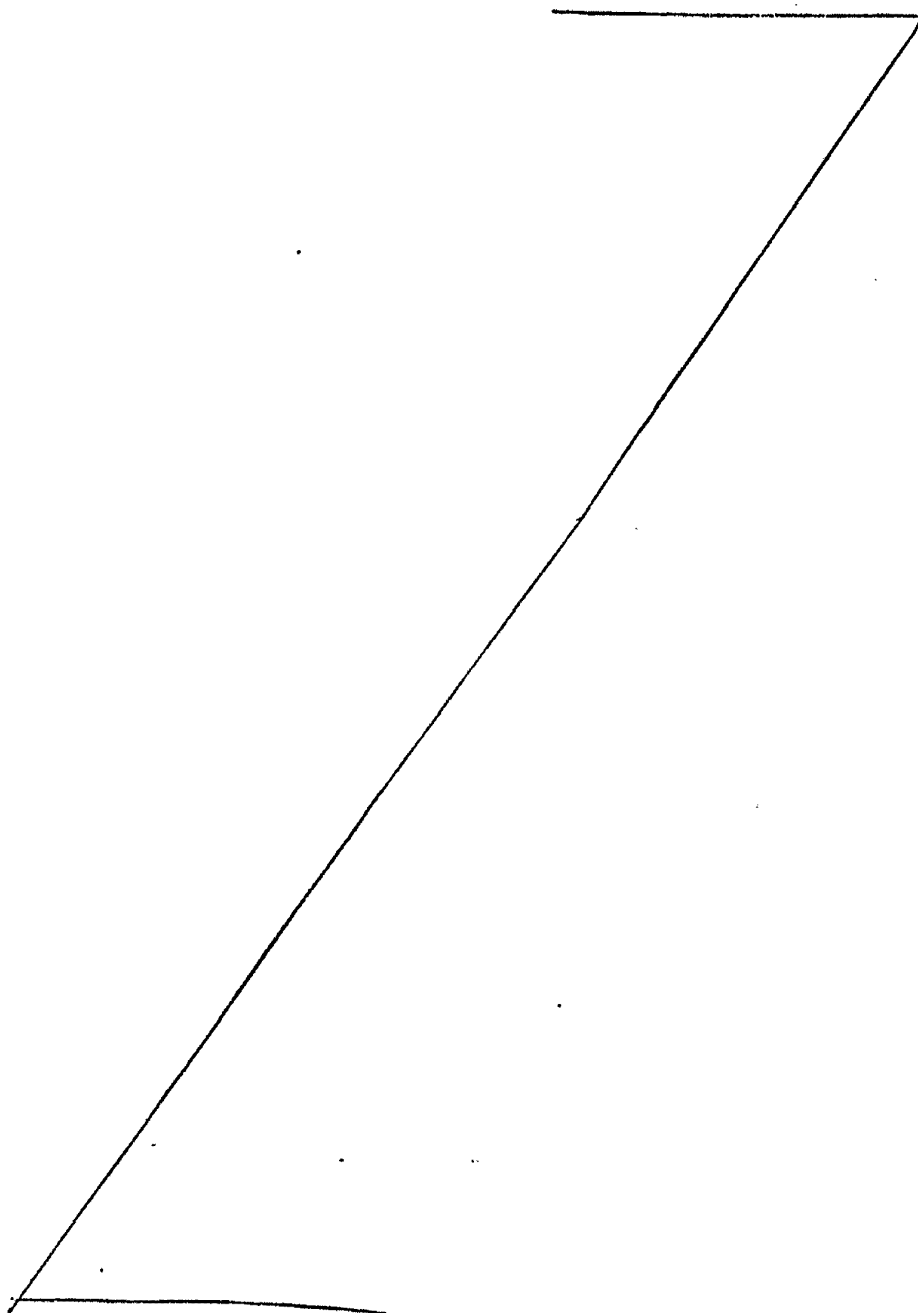
La masa de reacción obtenida en el ejemplo 2 se coloca en un autoclave de bombo oscilante con la adición de 20% en peso de agua. El autoclave se cierra y se calienta a 220°C a una presión de equilibrio correspondiente de 22 kg/cm² aproximadamente. Después de dos horas a 210-230°C, se deja enfriar el autoclave por refrigeración interna con serpentín y el análisis del producto demuestra una conversión prácticamente completa del benzoato de fenilo inicial a fenol y ácido benzoico mientras el cobre y el magnesio están esencialmente presentes en forma de los óxidos de partida.

EJEMPLO 5

Una mezcla de 109,26 g de óxido cuproso, 12,14 g de óxido cúprico, 8,66 g de hidróxido de magnesio conteniendo 6,5 g de humedad, se disuelve en 783,3 g de ácido benzoico fundido y la mezcla se mantiene a 135°C en un reactor encamisado provisto de un condensador de reflujo como en el ejemplo 3 y con una válvula operativa para el control de presión. A esta masa, se añaden, bajo agitación, 785 g de tolueno. Desde el fondo del reactor se introduce un flujo de aire de 700 litros normales por hora. Después de 15 minutos, la masa asume un color azul oscuro y después de enfriar el reactor se analiza toda

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.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento mejorado para la producción de benzoato de fenilo, caracterizado porque comprende hacer reaccionar ácido benzoico con carbonato de cobre, hidroxido de cobre, óxido cúprico y/u óxido cuproso y oxígeno, para formar benzoato cúprico, o con óxido de molibdeno para formar dibenzoato de molibdeno; y descarboxilar el producto resultante mediante calentamiento en ausencia sustancial de oxígeno y agua, para formar una mezcla de benzoato de fenilo y benzoato cuproso o benzoato de molibdeno; y opcionalmente recuperar el benzoato de fenilo de la mezcla, el cual puede, en caso dado, hidrolizarse con agua para formar una mezcla de ácido benzoico y fenol.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar ácido benzoico con óxido cúprico a una temperatura de 100 a 220°C.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura de reacción es de 120 a 170°C.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la formación del benzoato, se separa el agua de reacción.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el agua de reacción se separa por destilación azeotrópica con un hidrocarburo.

25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se sustituye hasta el 15% en peso del óxido metálico por óxido de metal alcalinotérreo.

30 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado la etapa de descarboxilación se efectúa a una temperatura de 190 a 250°C.

8.- Procedimiento según la reivindicación

7, caracterizado porque la temperatura es de 190 a 220°C.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de descarboxilación se efectúa en presencia de un agente deshidratante.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente deshidratante es anhídrido de ácido benzoico.

10 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agua de reacción formada en la etapa de descarboxilación se separa por destilación azeotrópica con un hidrocarburo.

12.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el óxido de metal alcalinotérreo es óxido de magnesio.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrólisis se efectúa a 160-260°C bajo presión.

20 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la temperatura es de 220°C aproximadamente.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de hidrólisis se filtra para separar óxidos metálicos que se reciclan a la etapa de formación del benzoico.

25 16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de hidrólisis se destila para recuperar fenol y el resto se recicla a la etapa de formación del benzoico.

30 17.- Procedimiento mejorado para la producción de benzoato de fenilo, tal y como queda sustancialmente

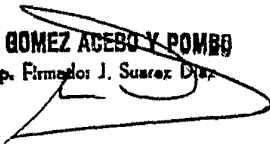
descrito en la presente Memoria.

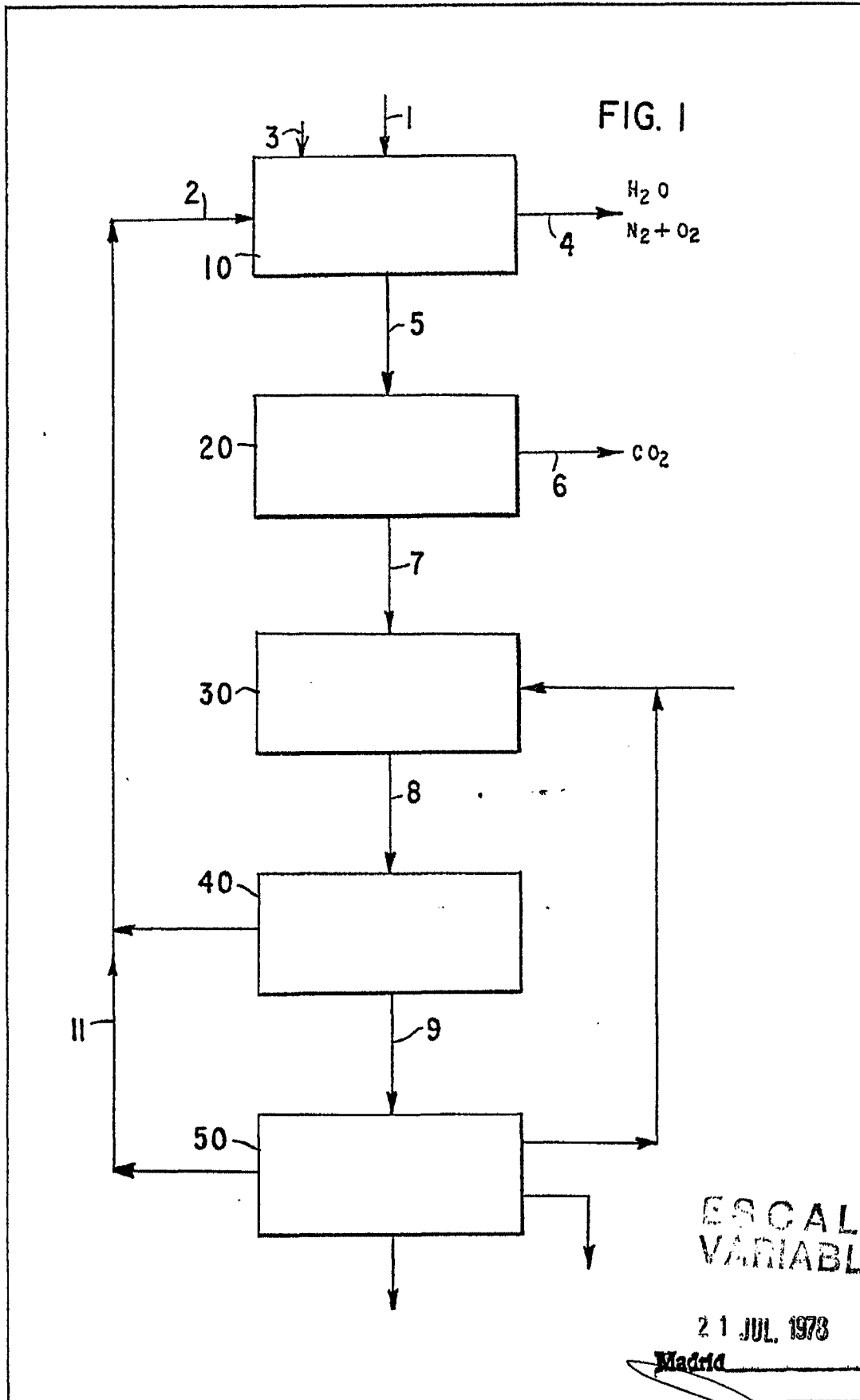
Esta Memoria consta de 21 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 MAR. 1979

PANCLOR CHEMICALS, LTD

J. M. GOMEZ ACEBO Y POMBO
p. p. Firmador J. Suarez Diaz



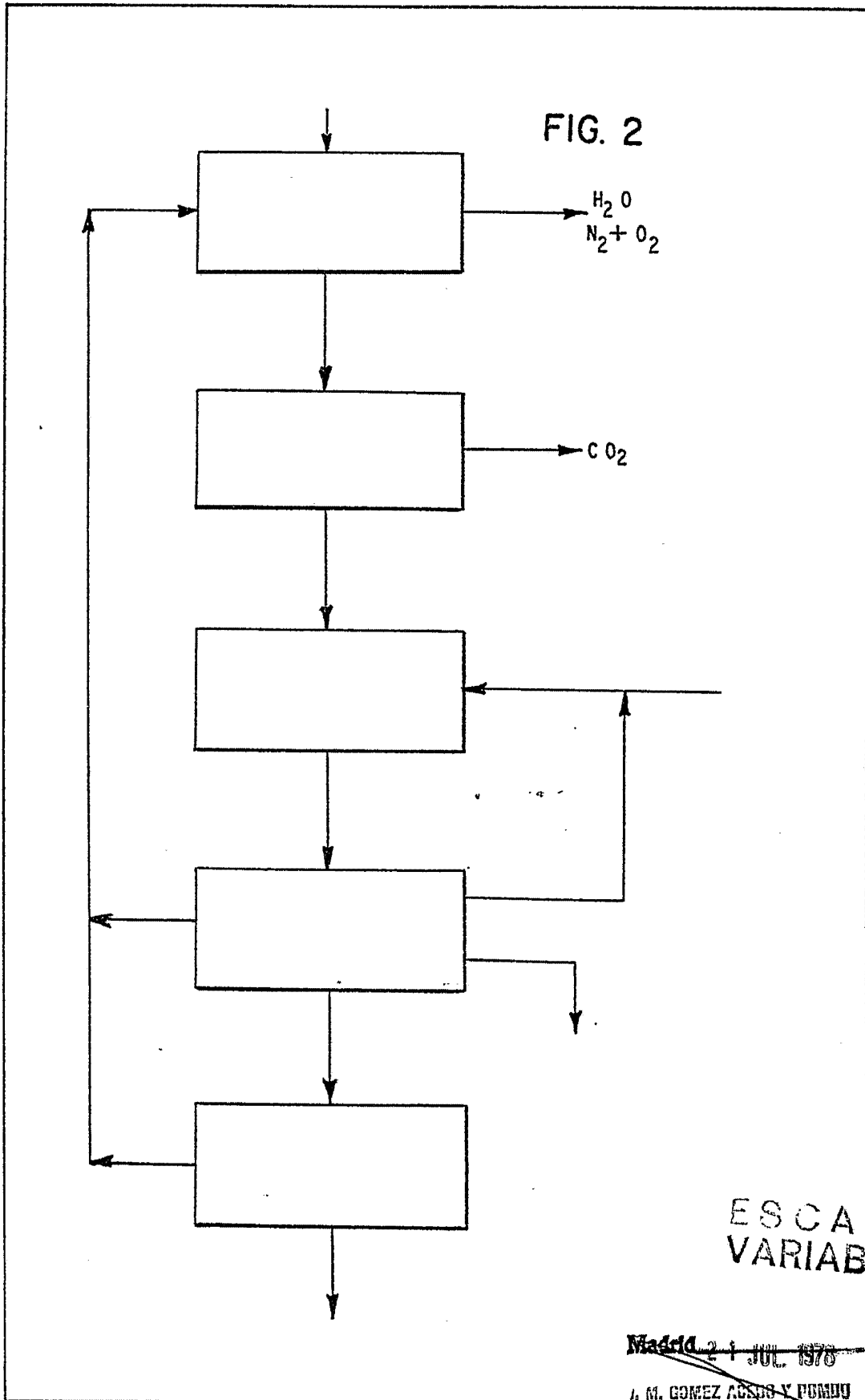


ESCALA
VARIABLE

21 JUL. 1978

~~Madrid~~

J. M. GÓMEZ SÁNCHEZ Y PARRA
P.º y F.º Madrid, J. Suarez Diaz



ESCALA
VARIABLE

Madrid, 21 JUL 1978

J. M. GOMEZ ACEDO Y POMBO
p. de Firmado: J. Suarez Diaz