

10 ES	11 NUMERO 489.117	19 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION 1-3-80	



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: 31 NUMERO 7901670	32 FECHA 2-3-79	33 PAIS Holanda
---	--------------------	--------------------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C02C 42/54	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION "METODO PARA LA PREPARACION DE BENZALDEHIDO PURO EN PRESENCIA DE AGUA"
---

71 SOLICITANTE (S) STAMICARBON B.V.	(3064 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.- 74.302)
---	--------------

1f8

74302

DP-791  
3064 ES

La invención se refiere a un método para la purificación de benzaldehído en presencia de agua, en particular de benzaldehído preparado por oxidación de tolueno con un gas que contiene oxígeno molecular.

5

El benzaldehído es un importante material de partida en la síntesis química, por ejemplo, en la síntesis de aromas y fragancias. Para tales aplicaciones, se requiere frecuentemente que el benzaldehído tenga un alto grado de pureza. Sin embargo, el benzaldehído bruto, en particular el benzaldehído preparado por oxidación de

10

tolueno con un gas que contiene oxígeno molecular, contiene impurezas perturbadoras, que son muy difíciles de separar. En particular, es muy difícil preparar a partir del benzaldehído bruto, un producto que satisfaga las especificaciones olfatorias. La presencia de impurezas se manifiesta por sí misma en la decoloración muy temprana del benzaldehído almacenado, que ocurre incluso a una concentración muy baja de las impurezas (del orden de partes por millón en peso).

5

10

De acuerdo con la publicación de patente japonesa nº 24.467/74, se intentaba purificar el benzaldehído bruto, tratándolo con agua que contenía hidróxido sódico. Este método de purificación no proporciona sin embargo resultados satisfactorios. Parece ser que el benzaldehído tratado se decolora todavía muy pronto.

15

El objetivo de la invención es proporcionar una solución a dicho problema. De acuerdo con la invención, se obtiene benzaldehído puro, tratando benzaldehído impuro simultáneamente con agua y con un metal que sea menos noble que el hidrógeno. El benzaldehído tratado se destila subsiguientemente. También es posible separar las fases formadas en el tratamiento, y destilar solamente la fase orgánica.

20

25

Los metales adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son metales de los grupos IA, IIA,

IIB, IIIA, IVA y VIII del Sistema Periódico, tales como sodio, potasio, hierro, magnesio y calcio. Son particularmente adecuados el aluminio y el zinc. Los metales se aplican normalmente en cantidades que oscilan entre 0,1 y 1000 átomos-miligramo por kilogramo de benzaldehído, frecuentemente en cantidades que oscilan entre 1 y 200 átomos-miligramo por kilogramo de benzaldehído.

Un margen de temperaturas adecuado para la purificación del benzaldehído de acuerdo con la invención, es el comprendido entre el punto de congelación del agua en las condiciones de reacción (aproximadamente 270°K) a 500°K. Pueden utilizarse también temperaturas superiores a los 500°K. Son particularmente adecuadas las temperaturas comprendidas entre 280 y 400°K. La duración del tratamiento puede variar entre, por ejemplo, 0,1 y 4 horas. La presión de reacción no es esencial, aunque debe ser tal que la fase líquida sea mantenida. La presión puede estar comprendida, por ejemplo, entre 10 y 1.000 kPa. Por razones prácticas, es preferible una presión aproximadamente igual a la presión atmosférica, por ejemplo, entre 50 y 200 kPa.

Cantidades de agua adecuadas para la purificación del benzaldehído son, por ejemplo, de 1 a 1000 gramos por kilogramo de benzaldehído. Son particularmente adecuadas las cantidades entre 10 y 150 gramos por kilo-

gramo de benzaldehído.

La destilación del benzaldehído tratado puede realizarse a una presión atmosférica o a una presión elevada, pero preferiblemente, a presión reducida, por ejemplo, a una presión de 2 a 35 kPa.

5

En el tratamiento de acuerdo con la invención, la pérdida de benzaldehído es muy pequeña y puede ser del orden de 1 a 5% en peso. Se puede obtener benzaldehído que satisfaga las especificaciones olfatorias, incluso a partir de benzaldehído bruto preparado por oxidación del tolueno.

10

Para abreviar el tiempo de tratamiento necesario y/o para disminuir la temperatura de tratamiento necesaria, puede añadirse una base al agua. Las bases adecuadas son las bases solubles en agua, tales como los hidróxidos y los carbonatos de metales alcalinos y alcalino-térreos, de amonio, o las bases orgánicas solubles en agua, como las aminas. Son particularmente adecuados los hidróxidos y los carbonatos de sodio y potasio, y el hidróxido cálcico. Las cantidades adecuadas son hasta 5.000 milimoles de base por kg de benzaldehído, en particular, hasta 500 milimoles por kg de benzaldehído. La cantidad de base se calcula como la cantidad equivalente de NaOH. Es muy sorprendente que el benzaldehído bruto pueda purificarse de esta manera. Porque se sabe que el

15

20

25

benzaldehido es capaz de reaccionar con una solución de hidróxido, según una reacción de Cannizzaro, con formación de alcohol bencílico (véase, por ejemplo, Roberts and Caserio, Modern Organic Chemistry, W. A. Benjamin, New York, Amsterdam, 1967, páginas 330, 331, 628). No obstante, parece posible purificar el benzaldehido con una solución de hidróxido y un metal no noble, sin una pérdida substancial de benzaldehido.

En un modo adecuado de realización del método de acuerdo con la invención, una mezcla del benzaldehido impuro y agua, a la cual se puede haber añadido una base, se hace pasar sobre un lecho que contiene partículas metálicas sólidas. Particularmente adecuado para esta finalidad es un lecho que contiene polvo de zinc. Entonces, no hay necesidad de separar partículas metálicas de la mezcla de reacción después del tratamiento. Una ventaja adicional de este modo de realización, es el prolongado período de funcionamiento del equipo, debido al agotamiento muy lento del metal que está presente en el lecho.

En otro modo adecuado de realización del método de acuerdo con la invención, que puede combinarse con el modo de realización arriba mencionado, el benzaldehido impuro se trata con agua exenta de base, y con un metal que sea menos noble que el hidrógeno, después de

lo cual se destilan juntas las fases líquidas resultantes, sin separación previa. La ventaja de este modo de realización es que puede omitirse la separación de la fase acuosa y la fase orgánica, que algunas veces es difícil.

5 Si así se desea, puede incluso omitirse la operación de liberar la mezcla de reacción de las partículas metálicas que quedan después del tratamiento. En este modo de realización, es ventajoso utilizar la menor cantidad de agua que sea posible, con el fin de limitar la cantidad de energía de destilación necesaria.

10

La invención se aclarará adicionalmente, por medio de los siguientes ejemplos no restrictivos y del experimento comparativo. El índice de color en grados Hazen (°H) se determinó mediante el método ASTM D 1209/62.

15

#### Ejemplo I

Una muestra de benzaldehído preparado por oxidación de tolueno en fase líquida por medio de un gas que contenía oxígeno molecular, utilizando un catalizador de cobalto homogéneo, se trató con 0,5 % en peso de polvo de zinc y 10% en volumen de agua, durante 0,5 horas, a 353°K y a la presión atmosférica. Después de separar el polvo de zinc, se destiló la mezcla en una columna de platos perforados, con 30 platos, a una presión de cabeza de 20 kPa, y con una relación de reflujo de 1:3. El índice de color de la fracción principal estaba por debajo del límite

25

de detección de 5°H. Esta fracción principal se dividió en dos porciones. Una de las porciones se calentó durante 6 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El índice de color subió hasta 25°H. La otra porción se almacenó durante 30 días, en un frasco de color oscuro, bajo una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este período, el índice de color había subido hasta 15°H.

#### Ejemplo II

Una muestra del mismo benzaldehído bruto y líquido que se utilizó en el Ejemplo I, se trató con 0,9% en peso de polvo de zinc y 12% en volumen de solución acuosa de hidróxido sódico 3 N, durante 0,5 horas, a 283°K y a la presión atmosférica. Después de la separación de las fases, se destiló la fase orgánica bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo I. El índice de color de la fracción principal estaba por debajo del límite de detección de 5°H. Esta fracción principal se dividió en dos porciones. Una de las porciones se calentó durante 6 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El índice de color subió hasta 15°H. La otra porción se almacenó durante 30 días en un frasco de color oscuro, bajo una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este período, el índice de color había subido hasta 10°H.

#### Ejemplo III

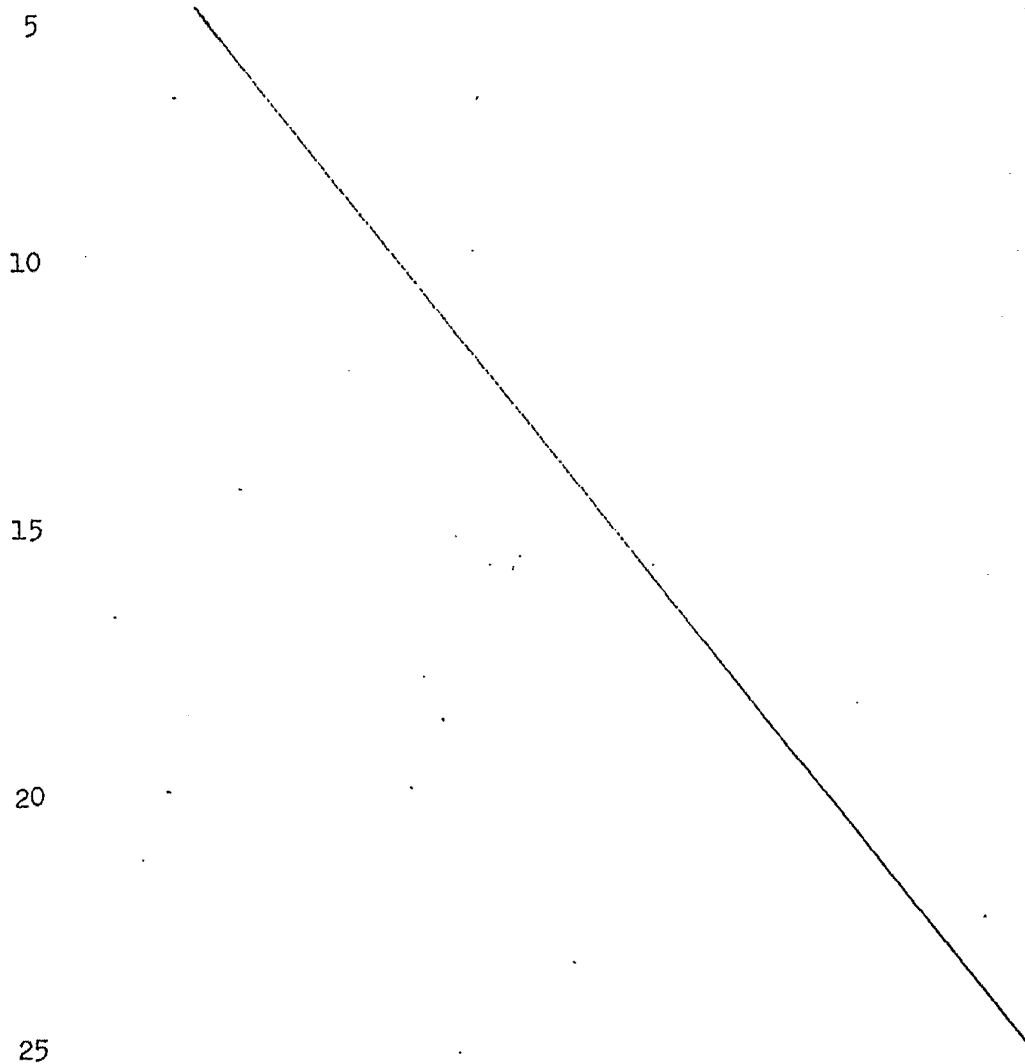
Una muestra del mismo benzaldehído crudo y

líquido que se utilizó en el Ejemplo I, se trató con 0,5% en peso de polvo de aluminio y 50% en volumen de solución acuosa de hidróxido sódico 3 N, durante 0,5 horas, a 283°K y a la presión atmosférica. Después de la separación de las fases, se destiló la fase orgánica bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo I. El índice de color de la fracción principal estaba por debajo del límite de detección de 5°H. Esta fracción principal se dividió en dos porciones. Una de las porciones se calentó durante 6 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El índice de color subió hasta 15°H. La otra porción se almacenó durante 30 días en un frasco de color oscuro bajo atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este período, el índice de color había subido hasta 10°H.

15 Experimento comparativo

Una muestra del mismo benzaldehído crudo y líquido que se utilizó en el Ejemplo I, se destiló sin tratamiento previo, bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo I. El índice de color de la fracción principal era 25°H. Esta fracción principal se dividió en dos porciones. Una de las porciones se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de 0,2 horas, el índice de color de esta porción había subido ya hasta por encima de 100°H. La otra porción se almacenó durante 30 días

en un frasco de color oscuro, bajo una atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este período, el índice de color había subido hasta 50°H.



- REIVINDICACIONES -

5                    1ª.- Método para la preparación de benzaldehido puro en presencia de agua, caracterizado porque se trata benzaldehido impuro simultáneamente con agua y con un metal, el cual es menos noble que el hidrógeno.

10                    2ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el benzaldehido impuro se obtuvo por oxidación de tolueno con un gas que contenía oxígeno molecular.

15                    3ª.- Método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el metal utilizado es uno de los metales de los grupos IA, IIA, IIB, IIIA, IVA y VIII del Sistema Periódico.

4ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque el metal utilizado es zinc.

5ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque el metal utilizado es aluminio.

6ª.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se utiliza de 1 a 1000 gramos de agua por kilogramo de benzaldehído.

7ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque se utilizan de 10 a 150 gramos de agua por kilogramo de benzaldehído.

8ª.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el tratamiento se realiza a una temperatura comprendida entre el punto de congelación del agua bajo las condiciones de reacción y 500°K.

9ª.- Método de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado porque el tratamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 280 y 400°K.

10ª.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el tiempo de tratamiento está comprendido entre 0,1 y 4 horas.

11ª.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque se añade

una base al agua.

12<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza un máximo de 5.000 milimoles de base por kilogramo de benzaldehído.

5 13<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 12<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza un máximo de 500 milimoles de base por kilogramo de benzaldehído.

10 14<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza un hidróxido de sodio, potasio y/o calcio.

15<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11<sup>a</sup> a 13<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza un carbonato de sodio y/o potasio.

15 16<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 15<sup>a</sup>, caracterizado porque una mezcla del benzaldehído impuro en agua, que puede contener una base se hace pasar sobre un lecho que contiene partículas metálicas sólidas.

20 17<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con la reivindicación 16<sup>a</sup>, caracterizado porque se utiliza un lecho que contiene polvo de zinc.

25 18<sup>a</sup>.- Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 17<sup>a</sup>, caracterizado porque el benzaldehído impuro se trata con agua exenta de base y con un metal que es menos noble que el hidrógeno, después de lo

cual las fases líquidas resultantes se destilan juntas,  
sin separación previa.

19ª.- Método para la preparación de benzaldehido  
puro en presencia de agua.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante  
cede y con los fines que se han especificado.

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

10

Madrid, 01. MAR 1980

P.A.

Alberto de Elizuru  
Por Poder.

15

20

25