

194816

P - 8416

B.A. 4193/47, 23.209/47
y 11427/49 - Cognate.



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

94816

-4 OCT. 1950

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

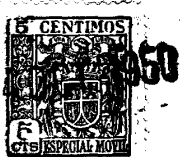
por VEINTE años

a nombre de THE DISTILLERS COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 12, Torphichen Street, Edimburgo, Escocia, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE FENOLES
Y CETONAS".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

El presente invento se refiere a mejoras en y a procedimientos para la producción de fenoles y cetonas, por la descomposición ácida de peróxidos obteni-



194816

dos por la oxidación, por medio de oxígeno molecular, de derivados bencénicos en los cuales los sustituyentes son uno o más grupos alcohol, al menos uno de los cuales tiene un átomo de carbono terciario en la posición alfa con el anillo bencénico. La expresión "peróxidos" se usa en términos generales para cubrir tanto los hidroperóxidos como los peróxidos.

De acuerdo con el presente invento, el procedimiento para la producción de fenoles y cetonas comprende calentar los peróxidos de derivados bencénicos en los cuales los sustituyentes son uno o más grupos alcohol, al menos uno de los cuales tiene un átomo de carbono terciario en la posición alfa con el anillo bencénico, con ácido para descomponer los peróxidos, y recuperar los fenoles y compuestos carbonílicos así producidos.

Adecuadamente, el procedimiento del presente invento se realiza por oxidación en la fase líquida de derivados bencénicos en los cuales los sustituyentes son al menos un grupo alcohol, y uno de los cuales tiene un átomo de carbono terciario en la posición alfa con el anillo bencénico, por oxígeno molecular para producir un peróxido de los mismos, efectuando la oxidación solamente en tal medida que la mezcla de reacción líquida resultante contenga una cantidad sustancial de alcohol benceno inalterado, haciendo reaccionar a elevada temperatura la mezcla de reacción líquida resultante en íntimo contacto con ácido hasta que dicho peróxido contenido en ella está descom-



puesto prácticamente por completo y recuperar los compuestos fenólicos así producidos.

La oxidación de dichos derivados bencénicos se realiza solamente en tal medida que quede inalterada una cantidad sustancial del material de partida. Así, ha resultado ventajoso, cuando se usa isopropil benceno como material de partida, detener la oxidación después de que como 10 a aproximadamente 50% del isopropil benceno inicial ha sido convertido en el peróxido correspondiente. Al aumentar la proporción de peróxido en la mezcla de reacción más allá del límite superior antes indicado, el rendimiento de la oxidación comienza a decrecer y el procedimiento resulta menos económico.

La concentración mínima del peróxido en el alcohol benceno no reaccionado viene dada por razones económicas, al paso que la concentración máxima depende de consideraciones de seguridad, puesto que una concentración de peróxido demasiado elevada podría originar explosiones.

La oxidación del alcohol benceno puede llevarse a cabo haciendo pasar oxígeno molecular a través del alcohol benceno calentado en presencia o ausencia de disolventes inertes. Tales disolventes son, por ejemplo, tolueno y xilol.

Un método alternativo de realizar la oxidación de dicho alcohol benceno comprende efectuar la oxidación en una dispersión o emulsión de aceite en agua a tem-



194816

peratura elevada, ventajosamente en presencia de agentes emulgentes tales como estearato sódico, o ricinoleato sódico, que facilitan la formación de la fase aceite en el agua y mejoran la dispersión o emulsificación de la misma.

5 La descomposición de los percompuestos es efectuada adecuadamente tratando la mezcla de reacción resultante de la operación de oxidación con ácidos, lo cual puede realizarse bajo presión. Como ácidos para efectuar la descomposición puede usarse cualquier ácido que, en las

10 condiciones del procedimiento, sea indiferente al efecto oxidante de los compuestos de la mezcla de reacción; los ácidos adecuados incluyen el sulfúrico, el fosfórico, el clorhídrico e ácidos orgánicos tales como el acético, y

15 ácidos arilsulfónicos tales como el ácido p-tolueno sulfónico. La concentración de tales ácidos puede variar dentro de límites muy amplios y viene dada en parte por el hecho de que ácidos de menor concentración requieren un tiempo

20 más prolongado para llevar a cabo la descomposición completa, o prácticamente completa, de los percompuestos. Así, con un ácido sulfúrico al 1%, la descomposición se completa prácticamente dentro de las 5 horas, al paso que un ácido sulfúrico al 10% requiere solamente una hora para obtener el mismo resultado. Es sorprendente el hecho de que una solución que contiene, por ejemplo, 20% de percompuestos disueltos en el alcohol benceno inalterado, requiera solamente

25 tiempos relativamente cortos para obtener la descomposición virtualmente completa de dichos peróxidos, en com-



194816

paración con el tiempo preciso para la descomposición de peróxido puro.

La temperatura a la cual se efectúa la descomposición puede variar, también, dentro de amplics límites, hasta el 140°C, con ácidos minerales diluidos o con ácidos débiles solubles en hidrocarburos, tales como el acético. Es preferible, sin embargo, usar ácido mineral diluido y trabajar al punto de ebullición de la mezcla acuosa, porque de este modo se logra una buena mezcla de las dos fases. En muchos casos, esto permite que los compuestos carbonílicos sean separados como vapor con la misma rapidez con que se forman.

El empleo de ácido acético y otros ácidos orgánicos tales como el p-tolueno sulfónico como agente para descomponer los percompuestos ofrece la ventaja de que la mezcla de reacción es homogénea, siendo tan pequeña la cantidad de agua presente que se evita la separación en dos fases, pero la recuperación subsiguiente del fenol desde la mezcla de reacción es engorrosa.

Si la mezcla, por el contrario, es heterogénea, la rapidez de descomposición puede aumentarse considerablemente por agitación mecánica o emulsificación.

En lugar de ácidos, pueden usarse, con preferencia a temperaturas elevadas, materiales de permutación del ión hidrógeno, tales como resinas de fenol-formaldehído sulfonadas, como la conocida bajo la marca "Zeokarb HIT" (marca registrada) o carbonos sulfonados.



194816

Realizando el procedimiento de este modo, es posible obtener rendimientos de fenoles de más del 80% referidos a los percompuestos totales presentes en la mezcla de reacción. Esto es tanto más sorprendente
5 en vista de la presencia del alcohol benceno inicial durante la descomposición de los peróxidos, que, de acuerdo con los conocimientos que antes se tenían, podía esperarse que reaccionaran con dicho alcohol benceno en las condiciones que reinan durante la descomposición.

10 Además, el uso de alcohol benceno inalterado conjuntamente con el peróxido durante la operación de descomposición, tiene la ventaja adicional de que cualesquiera productos secundarios o productos de condensación de elevado punto de ebullición son mantenidos
15 en solución, con lo cual se hace posible una descomposición suave de los peróxidos. Estos productos resinosos podrían, de otro modo, depositarse sobre las paredes del reactor y adherirse a ellas y determinar fácilmente de este modo recalentamientos, y, por el hecho de servir
20 como disolventes para peróxidos nuevos, dar lugar a descomposición violenta y explosiva de tales peróxidos.

De acuerdo con una realización del presente invento, relativa a la descomposición de hidroperóxidos de alcohol benceno, los hidroperóxidos de alcohol
25 benceno, como se han definido más arriba, se hacen reaccionar con ácido sulfúrico acuoso de concentración desde 9% a 65%, aproximadamente, y a temperaturas situadas



194816

adecuadamente entre unos 0°C a 80°C. Todos los porcentajes mencionados en esta Memoria son porcentajes de peso por peso. Cuando se emplea ácido menos concentrado, por ejemplo, ácido sulfúrico de 9% a 45%, pueden usarse las temperaturas superiores, con preferencia entre 40 y 80°C, al paso que, por el contrario, cuando se usa el ácido más concentrado, por ejemplo, ácido sulfúrico de 45 a 65%, debe cuidarse de mantener baja la temperatura de reacción, por ejemplo, entre 0°C y 40°C, de modo que se reduzcan al mínimo las reacciones secundarias indeseadas.

Por el uso de ácido sulfúrico de concentraciones en la gama de 9% a 65%, la descomposición progresa con más rapidez, incluso cuando se efectúa a las temperaturas menores, que cuando se emplean ácidos más diluidos a temperaturas de reflujo. La rapidez incrementada de descomposición de los peróxidos hace posible reducir el tamaño del recipiente de reacción, lo cual ofrece la ventaja de reducir, al propio tiempo, el peligro potencial inherente al calentamiento de grandes cantidades de peróxidos. Por otra parte, las reacciones secundarias y, por consiguiente, las pérdidas en la conversión en fenol y acetona, se reducen al mínimo. Como la rapidez de descomposición de los peróxidos depende de su concentración en cualquier momento, la realización del procedimiento por tandas requiere un tiempo prolongado y, por consiguiente, tiende a determinar reacciones secundarias. Un método preferido, por tanto, comprende efectuar el proceso de



194816

5 un modo continuo, con lo cual, asimismo, se evita la acumulación de grandes cantidades de percompuestos en el reactor. Esta descomposición en la forma continua puede llevarse a cabo, por ejemplo, alimentando los peróxidos en ácido sulfúrico acuoso diluido de la concentración especificada, por ejemplo, de 21% a 45% a una temperatura entre 40°C y 80°C, continua e intermitentemente, aproximadamente en la misma proporción en que se descomponen, de modo que su concentración en la mezcla de reacción en 10 el reactor o reactores no exceda de una cifra baja, por ejemplo, de 2%, con preferencia incluso menor, de su peso inicial. A fin de facilitar la desifocación y manejo de los percompuestos, es preferible añadirlos en forma disuelta, por ejemplo, disueltos en un disolvente orgánico 15 inerte al percompuesto y al ácido sulfúrico. Un disolvente adecuado en el caso de hidroperóxido de isopropil benceno es, por ejemplo, el isopropil benceno y, por consiguiente, la mezcla de reacción resultante de la reacción de oxígeno molecular sobre isopropil benceno líquido a 20 temperaturas de hasta 150°C y en ausencia de catalizadores distintos de los peróxidos y que contiene con preferencia desde 10 a 45% de hidroperóxido de isopropil benceno, puede usarse ventajosamente. Puede emplearse como reactor un recipiente provisto de un agitador eficaz unido al mismo 25 por un dispositivo tal como un decantador que permite la separación continua y la extracción de la capa oleosa más ligera que contiene, con pequeñas cantidades de otros



194816

5 compuestos de descomposición, la mayor parte del fenol y acetona producidos por la reacción, al paso que el ácido acuoso más pesado, separado en el decantador, es devuelto al recipiente agitador en el cual es retenida la parte principal de modo que su volumen sigue siendo prácticamente constante. Después de alcanzar el estado estable prácticamente se retira de este modo la totalidad del fenol y la acetona formados.

10 En lugar de un recipiente agitador único, puede disponerse en serie o cascada una pluralidad de dichos recipientes, de modo que la fase oleosa separada fluya o sea enviada a bomba al recipiente inmediatamente siguiente. Esto hace posible usar concentraciones relativamente altas de peróxido en la mezcla líquida en el primero de los reci-
15 pientes de reacción de una serie, asegurando de este modo las velocidades máximas de reacción. Trabajando de este modo, es posible también reducir mucho el tamaño de cada recipiente individual. La rapidez de la reacción cuando se trabaja de un modo continuo ha resultado ser varias ve-
20 ces mayor que la alcanzada en el caso del procedimiento por tandas. La explicación de esto no es clara, pero puede ser debida al hecho de que en el proceso continuo, existe en todo momento una cantidad máxima de cetona presente, en el caso de hidroperóxido de isopropil benceno, por ejem-
25 plo, acetona, parte de la cual está disuelta en la fase ácido sulfúrico acuoso, en la cual ocurre la descomposición de los percompuestos. La presencia de esta cetona en el



194816

4

ácido, por otra parte, aumenta la solubilidad en él de los peróxidos, con lo cual se facilita y acelera la reacción. Este efecto puede aumentarse todavía devolviendo al ciclo al reactor una parte de la cetona recuperada o añadiéndole cetona nueva, aumentando así la cetona contenida en el ácido y, por consiguiente, la solubilidad del peróxido. La concentración de la cetona en la mezcla de reacción, sin embargo, debe mantenerse lo bastante baja para impedir la miscibilidad completa de las dos fases en el reactor y la formación de una mezcla homogénea, con lo cual sería evitada la extracción del reactor o reactores de una capa oleosa y la retención en el reactor o reactores de la fase ácida acuosa.

5

10

15

20

25

Un método adecuado de llevar a la práctica el procedimiento del presente invento se realiza en una forma continua usando más de un recipiente reactor en serie, provistos de medios para la agitación eficaz, en el primero de los cuales se añade de modo continuo la solución nueva del hidroperóxido en hidrocarburo no reaccionado al ácido acuoso contenido en dicho reactor en proporción tal que se mantenga la concentración de hidroperóxido en el mismo a un valor constante que es una fracción de la concentración inicial. Esta etapa puede alcanzarse en unos pocos minutos, dependiendo de la concentración del hidroperóxido, y del ácido, y también de la temperatura. Una parte de la mezcla del ácido acuoso y de la fase oleosa en el reactor es pasada continuamente a un separador donde el ácido acuoso es devuel-



950

194816

te al reactor, al paso que la fase oleosa se hace rebosar desde el separador en una proporción igual a aquélla a la cual se alimenta solución nueva de hidroperóxido al reactor. La fase aceite es pasada luego a otro recipiente de reacción, donde es puesta en contacto de nuevo con ácido acuoso. En este segundo recipiente, la reacción se completa esencialmente, o bien se efectúa de nuevo la descomposición a una fracción de la concentración de peróxido que reinaba en la solución cuando entró en el segundo recipiente, y el proceso se repite de modo similar en otro recipiente de reacción o recipientes hasta que esté descompuesta virtualmente la totalidad del hidroperóxido. La mezcla de reacción que sale del último recipiente se trabaja para la recuperación del fenol y de la cetona contenidos en ella. El ácido acuoso, desde el cual ha sido separada la fase oleosa, queda detrás en cada uno de los diversos recipientes de reacción.

Quando se efectúa de este modo el procedimiento de descomposición, el tiempo total de permanencia en los recipientes reactores diferentes es considerablemente más corto que cuando se lleva a cabo la descomposición completa en una sola etapa, es decir, cuando la reacción se efectúa en un solo reactor y la solución nueva se añade en proporción tan lenta que el líquido que rebosa no contiene, en esencia, hidroperóxido.

Otro método de llevar a la práctica el procedimiento del invento, de modo continuo, comprende hacer pasar el ácido sulfúrico acuoso conjuntamente con el peróxido,



194816

5 con preferencia disuelto en un disolvente adecuado que sea inmiscible con el ácido acuoso y que no sea atacado por los componentes de la mezcla de reacción, tal como benceno, tolueno y xilol, con preferencia los alcohol ben-
cenos que constituyeron el material de partida para la producción del peróxido, a través de un estrecho tubo a una velocidad que sea bastante alta para determinar un flujo turbulento y, con ello, asegurar una buena mezcla. Un disolvente mutuo que sea inerte a la mezcla de reacción
10 en las condiciones de la reacción, puede añadirse a la mezcla de reacción. Tales disolventes son, por ejemplo, cetonas, como acetona y alcoholes, como etanol. Una limitación respecto a la cantidad del disolvente mutuo añadido no es necesaria en este caso, ya que parte de toda la mezcla de
15 reacción incluyendo el ácido acuoso, es retirada del tubo reactor. El uso de un tubo reactor, sin embargo, ofrece ventajas específicas solamente cuando la mezcla de reacción es heterogénea.

20 El trabajo en una fase homogénea por la adición de un disolvente mutuo es ventajoso también cuando el procedimiento del invento se realiza por tandas. Disolventes adecuados son aquellos alcoholes, cetonas y éteres de bajo peso molecular que sean completamente miscibles con el agua. Los alcoholes de esta naturaleza son, por
25 ejemplo, el metanol, propanol, isopropanol, butanol terciario; cetonas convenientes son la acetona, la metil etil cetona; y éteres adecuados, por ejemplos los éteres



194816

de etilen glicol y dietilen glicol; además, el dioxano.

Aunque se sabe que las cetonas, por ejemplo, la acetona, y el fenol, pueden condensarse bajo la influencia de ácido sulfúrico a temperaturas elevadas, es sorprendente el hecho de que en las condiciones en las cuales se lleva a cabo el procedimiento del invento no ocurra prácticamente tal condensación. Por consiguiente, una característica adicional del invento es la de no retirar la cetona tan pronto como se forma de la mezcla de reacción. Por tanto, puede ser recuperada, por ejemplo, por destilación de la fase oleosa después de que ésta última ha sido separada de la fase acuosa. El ácido acuoso puede devolverse luego al reactor.

Quando de acuerdo con este invento se trataron soluciones de hidroperóxidos en disolvente inmiscible con agua, tales como las que se obtienen, por ejemplo, tratando isopropil benceno con oxígeno molecular a temperaturas elevadas en ausencia sustancial de catalizadores de oxidación distintos de los peróxidos, se comprobó que la rapidez de descomposición aumentaba con la relación volumétrica de la fase ácida acuosa respecto a la fase oleosa. Por consiguiente, se prefiere el uso en el reactor o reactores de una relación inicial de las fases mayor de la unidad, con preferencia entre 2,5:1 y 5:1. Esto se aplica especialmente a la solución de hidroperóxido de isopropil benceno en isopropil benceno. Se ha comprobado, sin embargo, que la relación volumétrica entre las dos fases puede variar den-



194816

tro de límites mucho mas amplios sin perturbar material-
mente el curso de la reacción. Así, por ejemplo, pueden
usarse relaciones de las fases de entre 1 volumen de
ácido acuoso por 2 volúmenes de aceite, y 10 volúmenes
5 de ácido por 1 volumen de aceite. Sin embargo, se prefie-
re usar una relación de aproximadamente 2 a 5 volúmenes
de ácido por 1 volumen de aceite, ya que se ha comproba-
do que tales proporciones permitirán una separación más
fácil de las dos fases. El límite superior para el volu-
10 men de ácido acuoso usado viene dado por consideraciones
económicas. Esta mejora permite la aceleración de la rapi-
dez de flujo a través del reactor sin reducir la magnitud
de la descomposición y ofrece con ello la ventaja, para
el mismo rendimiento, de reducir aun más el tamaño del
15 reactor.

Como la descomposición del peróxido es fuer-
temente exotérmica, debe disponerse un equipo refrigerador
a fin de mantenerla bajo el apropiado control la temperatu-
ra del reactor o reactores.

20 La capa de aceite no acuosa que abandona el
reactor contiene usualmente algo de ácido sulfúrico. Este
puede eliminarse lavando con pequeñas cantidades de agua
o cetonas acuosas, después de lo cual la capa de aceite es
trabajada para obtener los productos de la reacción. Las
25 cetonas y el fenol pueden recuperarse desde ella, por ejem-
plo, sometiendo la fase oleosa a destilación, con lo cual
las cetonas son expulsadas por destilación. El residuo



194816

de la destilación es destilado al vacío, lo que elimina el disolvente, por ejemplo, isopropil benceno, y cualquier metil estirel formado como subproducto durante la reacción. El residuo de esta última destilación es fraccionado en un tercer alambique bajo vacío y el destilado es condensado a unos 50°C. Al enfriar, el fenol cristaliza en un estado de gran pureza y con un buen punto de fusión.

La recuperación de los productos resultantes del procedimiento de acuerdo con el invento puede conseguirse de varios modos. Cuando hay dos fases pueden separarse entre sí por decantación y la fase acuosa devolverse al recipiente de descomposición. La fase oleosa puede destilarse y el alcohol benceno inalterado obtenerse como destilado al paso que los compuestos fenólicos quedan en el alambique como residuo.

Como es prácticamente imposible recuperar alcohol benceno inalterado usado para la oxidación exente de fenoles por un mero fraccionamiento de la capa oleosa, se ha comprobado que es ventajoso retirar el fenol remanente del alcohol benceno recuperado que le acompaña por extracción, por ejemplo, con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino o por adsorción. Esto se comprueba que es especialmente deseable si el alcohol benceno recuperado ha de devolverse a la etapa de oxidación, ya que la presencia de fenoles en la mezcla a oxidar se ha comprobado que tiene un efecto perjudicial sobre la oxidación o, al menos, que reduce su rapidez en medida muy grande.



1950

194816

Se ha comprobado también que la fracción de alcohol benceno recuperada del proceso contiene una pequeña cantidad de compuestos de estiroil y que la fracción fenólica está a veces contaminada por acetofenona. Si se pretende
5 devolver el alcohol benceno inalterado a la etapa de oxidación, se ha descubierto que es ventajoso evitar el efecto nocivo de dichos estiroles, por ejemplo, metil estiroil. Esto puede hacerse por hidrogenación de los estiroles, por ejemplo, en la fase líquida, v.gr., a temperaturas tales como
10 de 90-100°C, de modo que dicho alcohol benceno queda sin ser afectado, o por su extracción, por ejemplo, lavando la fracción con ácido sulfúrico y/e solución de permanganato alcalino antes de su devolución. La acetofenona es separada con preferencia por destilación fraccionada de la fracción
15 fenólica.

Se prefiere realizar el fraccionamiento de la capa oleosa resultante de la descomposición con ácido a presión reducida, por ejemplo, a 100 mm. Hg, a fin de evitar pérdidas por condensación de los productos de reacción,
20 con lo cual se forman compuestos de elevado punto de ebullición. Es deseable separar de la capa oleosa cualquier ácido que pueda adherirse a ella, por ejemplo, lavando con agua o con una solución alcalina acuosa muy diluida o por la adición de un agente neutralizador sólido.

Otro método de trabajar los productos de reacción
25 procedentes de dicha descomposición ácida consiste en destilar dichos productos con vapor vivo con fraccionamiento.



194816

Si, por ejemplo, el material de partida para la oxidación es isopropil benceno al destilar la mezcla que contiene los productos de descomposición de los peróxidos se obtiene una mezcla de isopropil benceno y agua con solo vestigios de fenol, como destilado, cuando la destilación se realiza a presión normal a temperatura de entre 93 y 95°C. Del residuo acuoso se recupera fenol por destilación o, con preferencia, por extracción con un disolvente inmiscible en agua.

El procedimiento según el invento puede llevarse a cabo por tandas o de modo continuo. Así, por ejemplo, una mezcla de reacción resultante de la oxidación de isopropil benceno por medio de un oxígeno molecular y que contiene una cantidad dada de peróxido de isopropil benceno mezclado con isopropil benceno no reaccionado, se mezcla en un recipiente agitador por agitación vigorosa con la capa ácida y se calienta con preferencia al punto de ebullición hasta que virtualmente todos los percompuestos se hayan descompuesto, mientras que, al propio tiempo, se separa acetona como vapor desde el recipiente. Cuando se trabaja de modo continuo, la fase oleosa y la fase acuosa pueden suministrarse al reactor en proporción constante, mientras que al mismo tiempo una cantidad correspondiente de la mezcla es retirada del reactor hacia un decantador desde el cual la capa acuosa es devuelta al reactor. Los compuestos fenólicos producidos están contenidos en la capa oleosa que abandona el decantador para ser destilada. A fin de asegurar



194816

5 una conversión virtualmente completa de los percompuestos durante la descomposición ácida, puede usarse una pluralidad de reactores en serie, o puede emplearse un reactor con diversos compartimientos a través de los cuales ha de pasar en serie la mezcla.

10 Debe entenderse que el procedimiento se aplica a hidrocarburos alcohol bencénicos que están sustituidos por uno o más grupos alcohol, al menos uno de los cuales tiene un átomo de carbono terciario en la posición alfa respecto al anillo bencénico en general y que por compuestos fenólicos se entienden aquellos fenoles que pueden contener, además del grupo hidroxí, uno o más grupos alcohol como sustituyentes ulteriores en el anillo bencénico.

15 Los siguientes ejemplos ilustran una forma en la cual puede llevarse a la práctica el procedimiento.

EJEMPLO I

20 En un recipiente provisto de un agitador eficaz, una mezcla consistente en 200 c.c. de isopropil benceno puro, 400 c.c. de agua, 0.3 grs. de ácido esteárico y 30 c.c. de hidróxido sódico n/5 (añadido en porciones durante la oxidación para mantener la emulsión), se calentó a 85°C con oxígeno hasta que la capa oleosa contenía 44.8% p/v de peróxido (calculado como peróxido de isopropil benceno).

25 50 c.c. de la capa oleosa se agitaron con una solución concentrada de hidróxido sódico. El líquido acuoso se acidificó con precaución con ácido sulfúrico



194816

- 4

diluido y la mezcla resultante se hirvió con reflujo y finalmente se destiló mientras el volumen de líquido en el matraz de ebullición era mantenido por la adición de agua. La destilación se interrumpió cuando el destilado dió un resultado negativo para el fenol. De este modo se obtuvieron 6,7 grs. de fenol, lo que corresponde a un rendimiento de 48,5% sobre el peróxido contenido en la capa de aceite procedente de la oxidación.

Otros 50 c.c. de la capa de aceite se sometieron a reflujo con 90 grs. de ácido sulfúrico al 10% durante 90 minutos en la misma forma que antes. La cantidad de fenol obtenida fué de 11.34 grs., es decir, en un rendimiento de 81,8% sobre el peróxido contenido en la capa de aceite procedente de la oxidación. Se obtuvo acetona como destilado en un rendimiento de 72% del teórico. Cuando se usaron ácido clorhídrico o fosfórico en una forma análoga a la descrita con el ácido sulfúrico, se obtuvieron resultados similares.

EJEMPLO 2

50 c.c. de una solución de peróxido de isopropil benceno en isopropil benceno con 14,6 grs. de peróxido, obtenido por oxidación de isopropil benceno con oxígeno gaseoso a 85°C, y 30 c.c. de ácido acético glacial, se calentaron en un baño de agua hirviente durante 90 minutos, después de cuyo tiempo quedaron todavía sin descomponer 8.51 grs. de los percompuestos.

La mezcla se sometió por consiguiente a re-



194816

-40-

flujo durante otros 90 minutos, después de cuyo tiempo se había descompuesto más del 97.5% de los percompuestos iniciales. La mezcla contenía entonces 6.45 grs. de fenol, lo que corresponde a un rendimiento del 72% teórico.

5 El fenol se recuperó de la mezcla de descomposición como se ha descrito en el ejemplo 1.

EjemPlo 3

Una mezcla de 260 c.c. de una mezcla de oxidación obtenida calentando isopropil benceno con oxígeno
10 de modo que se prepararan sus percompuestos (el aceite contenía 81.2 grs. de percompuestos; encontrado analíticamente y calculado como hidroperóxido de isopropil benceno), y 520 c.c. de un ácido sulfúrico acuoso 1% p/p, se hirvió a reflujo mientras se agitaba vigorosamente. Después de 90
15 minutos se había convertido el 57% de los percompuestos. El tratamiento se continuó durante otras dos horas, después de cuyo tiempo el 85% de los percompuestos originalmente presentes había desaparecido. Otras dos horas de tratamiento dieron como resultado una conversión del 95% de los per-
20 compuestos. Durante todo el tratamiento, la acetona producida por la descomposición ácida se separó por destilación fraccionada, siendo el destilado acetona de 99.8% de pureza, como se determinó por el método de la hidroxilamina y el índice de refracción. El líquido de la caldera se fracc-
25 cionó cuidadosamente.

La fracción que hervía a 93.5°C/750 mm. Hg a 95°C/760 mm. Hg, se separó en dos fases, la capa de aceite



194816

(160 c.c.) que contenía además isopropil benceno, como 0,9% v/v de metilestireol, y 0,34 grs. de fenol, la capa acuosa (100 c.c.) que contenía 0.14 grs. de fenol.

5 La segunda fracción de punto de ebullición de 95-97°C (760 mm. Hg) consistía en 14 c.c. de capa oleosa con 1.5 grs. de metil estireol y como 0.3 grs. de acetofenona y 0.02 grs. de fenol, y 12 c.c. de una capa acuosa con 0.02 grs. de fenol.

10 El residuo del fraccionamiento, que todavía formaba dos fases, se alcalinizó fuertemente, y la solución alcalina se decantó del aceite no disuelto. Se encontraron 34.8 grs. de fenol en esta solución alcalina, lo que corresponde a un rendimiento de 70% referido al peróxido en la capa original de aceite procedente de la oxidación.

15

EJEMPLO 4

El efecto de la agitación sobre la rapidez de la descomposición de los percompuestos en el tratamiento ácido se ve por la tabla siguiente.

20 75 c.c. de una solución de peróxido en isopropil benceno se mezclaron con 75 c.c. de un ácido sulfúrico acuoso 10% p/p y se sometieron a reflujo suave, en un caso con agitación, en otro sin ella. Se tomaron muestras periódicamente y se analizaron en cuanto al contenido de percompuesto en la fase aceite.

25



194816

% de descomposición

	<u>Tiempo/min.</u>	<u>Agitado</u>	<u>Sin agitar</u>
	10	50	26
	20	68	38
5	30	78	46
	40	85	57
	50	89	61
	60	93	76
	90	96	84
10	120	97	91

EJEMPLO 5

A 100 c.c. de una solución de 15.5% p/v de peróxido de isopropil benceno en isopropil benceno se añadieron 0.1 grs. de ácido p-tolueno sulfónico. Al calentar la mezcla tuvo lugar una vigorosa reacción a unos 110°C. se separó acetona por destilación. La mezcla de reacción, después de haber sido liberada de acetona se neutralizó por adición de una pequeña cantidad de carbonato sódico y luego se fraccionó en una columna eficaz. Después de que el isopropil benceno hubo sido expulsado por destilación, se recuperó fenol como destilado. El fenol presente en la mezcla de reacción ascendió a 5.9 grs., es decir, un rendimiento de 62%, la acetona presente ascendió a 1.75 grs. equivalente a 30.1%.

25

EJEMPLO 6

Una solución de 200 c.c. de peróxido de isopropil benceno se calentó con 20 grs. de material de permuta-



194816

5 ción del ión hidrógeno, conocido con el nombre de "zeckarbHIT" (marca registrada) que es una resina de fenol formaldehído sulfonada, con agitación a 90°C. Después de una hora, el peróxido había virtualmente desaparecido. El fenol de la mezcla ascendió a 5,4 grs., igual a 56.8%. La reacción se llevó también a cabo haciendo pasar la mezcla de la reacción de oxidación a través de una columna cargada de carbón sulfonado. La columna se calentó exteriormente a 95-100°C, y el tiempo de permanencia de la mezcla en la columna fué de 10 2 horas. El 51% del peróxido se convirtió en fenol.

EJEMPLO 7

15 Cuando se oxidó paracimeno a 90°C, con oxígeno molecular, se obtuvo una solución de 9.5 grs. de hidropéroxido de cimeno en paracimeno inalterado. 100 c.c. de esta solución se mezclaron a fondo con ácido sulfúrico 10% p/v y se calentaron bajo reflujo y con agitación durante tres horas. Después de este tiempo, el peróxido había virtualmente desaparecido y se había convertido en paracresol.

EJEMPLO 8

20 50 grs. de la sal sódica de hidropéroxido de isopropil benceno que contenía agua de cristalización y que correspondían a 23.8 grs. de hidropéroxido de isopropil benceno se añadieron con agitación durante un período de 10 minutos a 100 c.c. de ácido sulfúrico acuoso 60% a 60°C. 25 Cuando la adición estuvo terminada, la agitación se continuó durante otros 10 minutos.

Después de sacudir el líquido de reacción



194816

con algo de isopropil benceno para absorber la masa del fenol se comprobó que la fase oleosa contenía 13.6 grs. de fenol y 4.23 grs. de acetona y la fase acuosa 1.12 grs. de fenol y 2.23 grs. de acetona. El rendimiento en fenol
5 fué, así, cuantitativo, y el de la acetona 71%. Cuando se sometió a reflujo la sal sódica con el mismo volumen de ácido sulfúrico acuoso 10% y se expulsó por destilación la acetona, el rendimiento en fenol fué de 72% y el de la acetona, 58%, siendo de 2 1/2 horas el tiempo requerido
10 para terminar la reacción.

EJEMPLO 9

Una mezcla de 160 c.c. de un ácido sulfúrico acuoso 55% y 160 c.c. de una solución de peróxido de isopropil vengeno 16.7% en isopropil benceno (resultante de la oxidación de isopropil benceno) se agitó a
15 fondo y la temperatura se mantuvo a 60°C. Después de 20 minutos, se habían descompuesto el 94.3% y después de 30 minutos el 98.2% del peróxido inicialmente presente. Durante la reacción y durante algún tiempo después se hizo
20 pasar una corriente de nitrógeno a través del líquido a fin de eliminar la acetona formada. El fenol se obtuvo con un rendimiento de 91.3%, la acetona en 86.5%.

Una operación similar que muestra el influjo perjudicial de las temperaturas superiores dió el resultado
25 siguiente:

A 100 c.c. de ácido sulfúrico acuoso 55% que se habían sometido a reflujo se añadieron 100 c.c. de



194816

solución de hidroperóxido de isopropil benceno 35.6% en isopropil benceno no reaccionado durante un período de 10 minutos, retirándose acetona, a medida que se formaba, a través de una corta columna. La mezcla se hirvió durante
5 otros 5 minutos. Se obtuvieron 18.22 grs. de fenol y 8.9 grs. de acetona, es decir, rendimientos de 83% y 65.6%, respectivamente.

EJEMPLO 10

10 En un recipiente provisto de un agitador, una mezcla de 150 c.c. de ácido sulfúrico acuoso 55% y 138 c.c. de una mezcla de oxidación con 44.5 grs. de hidropéroxido de isopropil benceno en 100 c.c. de dicha mezcla de oxidación se mantuvo a 60°C durante 15 minutos, después de lo cual se inició la alimentación continua de la misma
15 solución de hidroperóxido de isopropilbenceno mientras que al mismo tiempo un volumen correspondiente de la capa de aceite rebosaba por un dispositivo decantador que separaba y retiraba continuamente la fase oleosa más ligera del ácido acuoso más pesado. Una vez que se estabilizaron
20 las condiciones, se recogieron 787 c.c. de aceite que contenían 193 grs. de fenol y 115 grs. de acetona durante un período de 5 horas, mientras que durante el mismo período se suministraron al recipiente 77 c.c. de la solución de peróxido. El rendimiento en fenol fué así de 91.4%
25 y de acetona, el de 88%, referidos al peróxido total alimentado, al paso que el 3.6% del peróxido inicialmente suministrado quedó sin descomponer. Del aceite que



194816

dos horas a 65°C.

La mezcla de reacción se extrajo con éter y el extracto se destiló.

	Fracción 1	70-80°C	1 gr.
5	" 2	80-165°C	0.6 grs.
	" 3	165-185°C	5.8 "
	Residuo		0.3 "

La mayor parte de la fracción 3 demostró ser fenol, mostrando así que el rendimiento fué casi el teórico.

EJEMPLO 14

Una solución de hidroperóxido de isopropil benceno en isopropil benceno que resultó de la oxidación de isopropil benceno por medio de oxígeno molecular en ausencia de catalizadores de oxidación de metal pesado a temperaturas desde 120 a 150°C, y que contenía 24.5% en peso de hidroperóxido, se agitó vigorosamente en un recipiente reactor con ácido sulfúrico acuoso de una concentración de 65% p/p (es decir, que contenía 101 grs. de H₂SO₄ en 100 c.c. o 65 grs. de H₂SO₄ en 100 grs). La relación de fase ácida a fase oleosa fué de 3.4: 1. La temperatura en el recipiente reactor se mantuvo a 23°C. Después de 29 minutos, la descomposición fué prácticamente completa, habiéndose descompuesto el 99.9% del peróxido. Después de que el ácido adherente se hubo eliminado por lavado con solución diluida de carbonato sódico, la mezcla de reacción se trabajó para recuperar el fenol y la acetona. se recupe-



5 ró el 82.9% de la cantidad teórica de fenol y el 23.2% de la acetona. Después de destilación del isopropilbenceno no reaccionado, fenol y acetona, quedó el 7.1% del residuo de la destilación, consistente en productos polímeros y de condensación.

EJEMPLO 15.

Una mezcla de reacción de oxidación conteniendo 24.4% de hidroperóxido de isopropil benceno, siendo el resto esencialmente isopropil benceno no reaccionado, se hizo reaccionar con ácido sulfúrico acuoso de una concentración de 49.1% p/p. La relación de la fase ácida acuosa con la fase oleosa fué de 4.4:1. La reacción de descomposición se llevó a cabo en una fase a 30°C, y después de 10 minutos, la reacción estaba terminada, habiéndose descompuesto el 99.9% del hidroperóxido inicialmente presente. Después de que el ácido adherente se hubo eliminado de la mezcla de reacción resultante, por lavado con solución diluida de carbonato sódico, el 88.3% del fenol teórico y el 88.1% de la acetona se recuperaron por destilación, mientras que quedaron el 3.8% de residuos de destilación.

EJEMPLO 16.

Una solución de hidroperóxido de isopropil benceno en isopropil benceno que contenía 21.9% p/p de hidroperóxido se descompuso en dos recipientes reactivos comunicantes, cargados ambos con ácido sulfúrico 49% p/p mantenido a 30°C. La relación de la fase ácida acuosa a la fase oleosa fué mantenida a 2.5:1. En el primer



194816

reactor se llegó a una descomposición del hidropéroxido de 98.1% en 3.1 minutos, y en el segundo reactor a una descomposición total de 99.7% en otros 3.3 minutos. El 90.2% del fenol teórico se obtuvo por destilación y el
5 90.7% de la acetona. El residuo de la destilación ascendió a 2.8%.

EJEMPLO 17

Este ejemplo se llevó a cabo en dos fases, siendo de 44.1 a 44.4% p/p la concentración del ácido en
10 ambos reactores, la temperatura 30°C, y la concentración del hidropéroxido, de 23.9%. La relación de la fase ácida a la fase oleosa fué de 2.3:1 en el primer recipiente y 2.4:1 en el segundo. Se añadió solución nueva al primer
15 recipiente en proporción tal que el tiempo de permanencia de la fase oleosa en este recipiente fué de 12 minutos, en cuyo tiempo se había descompuesto el 94.1% del peróxido inicialmente presente. El tiempo de permanencia en el
20 segundo recipiente fué de 19 minutos, en cuyo tiempo la descomposición total había llegado a 98.9%. Después de que el ácido adherente se hubo eliminado de la mezcla de
reacción resultante por lavado con solución diluida de carbonato sódico, se recuperó el 91.7% del fenol teórico y el 91.5% de acetona. El residuo de la destilación
ascendió a 1.4%.

25 EJEMPLO 18

Un producto de oxidación concentrado que contenía 65.3% p/p de hidropéroxido de isopropil benceno



194816

se suministró continuamente a un reactor que contenía ácido
sulfúrico acuoso 46% p/p (62.4% p/v) en condiciones de agi-
tación vigorosa. La temperatura se controló a 35°C por me-
dio de un serpentín interno enfriador. Parte de las fases
5 ácida y oleosa mezcladas (en la proporción de 3.3:1) se re-
tiraron continuamente del reactor a un separador, donde el
aceite separado se dejó rebosar continuamente y el ácido
se devolvió al reactor. Del peróxido original alimentado,
el 99.6% se convirtió, en un tiempo medio de permanencia
10 de 9 minutos, referido a la fase aceite del reactor. La
destilación del aceite producido después de lavado con so-
lución diluída acuosa de carbonato sódico dió como resul-
tado la recuperación de 90% del fenol y 90.4% de la aceto-
na calculados sobre el peróxido alimentado.

15

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

20 1ª. - Un procedimiento para la producción
de fenoles y cetonas, que comprende tratar los peróxidos
de derivados bencénicos, en los cuales los sustituyentes
son uno o más grupos alcohol, al menos uno de los cuales



194816

tiene un átomo de carbono terciario en la posición alfa con respecto al anillo bencénico, con ácidos para descomponer los peróxidos, y recuperar los compuestos fenólicos y carbonílicos así producidos.

5 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, en el cual los peróxidos se preparan por la oxidación en la fase líquida de dichos alcohol bencenos, siendo efectuada la oxidación solo en tal medida que la mezcla de reacción resultante contenga una cantidad sustancial de alcohol benceno inalterado.

10 3º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º, en el cual la oxidación de los alcohol bencenos se efectúa hasta que aproximadamente desde el 10 al 50% de dichos alcohol bencenos se haya convertido en el

15 peróxido correspondiente.

4º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual los peróxidos se tratan con ácidos acuosos, minerales u orgánicos.

20 5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual los peróxidos son puestos en contacto con un material de permutación del ión hidrógeno, tal como resinas sulfonadas de fenol formaldehído.

25 6º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 4º, en el cual los peróxidos se calientan con una solución acuosa de un ácido hasta que los peróxidos estén descompuestos prácticamente por completo, separando



la fase ácida acuosa de la fase oleosa que contiene alcohol benceno inalterado y la mayor parte de los compuestos fenólicos, recuperando dichos compuestos fenólicos de la fase oleosa y usando la fase ácida acuosa para la ulterior descomposición del peróxido.

5

7º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 6º, en el cual los compuestos fenólicos son recuperados de la fase oleosa por destilación, con preferencia con vapor vivo en presencia de agua.

10

8º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º a 4º, aplicado al tratamiento de hidroperóxidos, en el cual los hidroperóxidos se tratan con ácido sulfúrico de una concentración desde 9% hasta 65% en peso.

15

9º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 8º, en el cual los hidroperóxidos se tratan con ácido sulfúrico de una concentración desde 9% hasta 45% en peso a una temperatura dentro de la gama de 40 a 80°C.

20

10º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 8º, en el cual los hidroperóxidos se tratan con ácido sulfúrico de una concentración desde 45% hasta 65% en peso a una temperatura dentro de la gama de 0°C hasta 40°C.

25

11º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 8º a 10º, en el cual los hidroperóxidos se disuelven en un disolvente inmiscible con agua y se hacen reaccionar con el ácido.

12º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 11º, en el cual la relación volumétrica de la



194816

fase ácida acuosa con la fase oleosa está en la gama desde 0,5:1 hasta 10:1.

5 13^a. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 11^a e 12^a, en el cual la fase oleosa no acuosa de la mezcla de reacción se separa de la fase ácida acuosa tan pronto como la descomposición del hidroperóxido al fenol y la cetona está virtualmente terminada.

10 14^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 11^a a 13^a, en el cual la descomposición se lleva a cabo de un modo continuo, que comprende separar de la fase ácida acuosa la fase oleosa en parte o completamente después de que se ha conseguido en ella la magnitud deseada de descomposición, recuperar de la cantidad separada de la fase oleosa el fenol y la cetona conte-
15 nidos en ella y añadir solución nueva de peróxido a la parte restante de la mezcla de reacción sin retirar de ella la cetona disuelta en ella.

20 15^a. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 11^a a 13^a, en el cual la descomposición se efectúa de modo continuo en más de una etapa, siendo continuamente pasada a un separador una parte de la mezcla de reacción, de cuyo separador el ácido acuoso es devuelto al reactor, al paso que la fase oleosa es retirada de modo continuo en una proporción igual a
25 aquélla a la cual la solución nueva de peróxido es introducida en el reactor, y se hace pasar a uno o más recipientes de reacción ulteriores y se trata de nuevo con ácido acu-

194816



so.

16ª. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el peróxido es hidroperóxido de isopropil benceno.

5

17ª. - Un procedimiento, en esencia como se ha descrito en cualquiera de los ejemplos 1 a 18.

18ª. - Un procedimiento para la producción de fenoles y cetonas.

10

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

Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas por una sola cara.

Madrid, - 4 OCT. 1950

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder