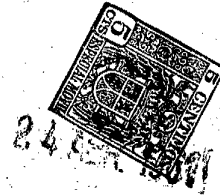


PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 375.

266840



Memoria Descriptiva

sobre:

"Método para la preparación de fenol".

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, NUEVA YORK 16, (N.Y.), EE.
UU. de A.

Esta solicitud se relaciona con un proceso para la producción de fenol y más particularmente con un proceso de oxidación de cicloexano en cicloexanol, seguido de deshidrogenación de este último en fenol.

5. El fenol es un producto químico industrial y muy

266840



importante, enfrentándose el arte con el problema de mejorar la economía y conveniencia de su fabricación.

- Los descubrimientos asociados a la invención, relacionados con la solución de los citados problemas y
5. los objetos conseguidos de acuerdo con la invención tal como aquí se describe, incluyen: la provisión de un método para la preparación de fenol, que comprende la puesta en contacto de ciclohexano con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado a una
 10. temperatura del orden de 125 a 180°C aproximadamente para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados, la separación de la ciclohexanona no reaccionada y su reintegración a la fase de oxidación, la separación del ciclohexano no reaccionado y su reintegración a la fase
 15. de oxidación, la separación de una fracción de ciclohexanona-ciclohexanol y la puesta en contacto de esta fracción en la fase vaporosa con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura del orden de 225 a 375°C para producir una mezcla que comprende fenol, ciclohexanona, ciclohexanol e
 20. hidrógeno, la separación del hidrógeno de la misma, la separación de fenol y el nuevo ciclo del residuo en la fase de deshidrogenación; la provisión de tal proceso, que incluye la hidrogenación de benceno para producir ciclohexano, la puesta en contacto de ciclohexano con oxígeno molecular
 25. en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado a una temperatura del orden de 125 a 180°C. aproximadamente para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados, la separación de la ciclohexanona no reaccionada y su reintegración a la fase de oxidación, la
 30. separación, la separación de dicha mezcla de una fracción

21
266840



- de ciclohexanona-ciclohexanol, la puesta en contacto de dicha fracción en la fase vaporosa con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura del orden de 225 a 375°C. para producir hidrógeno y una mezcla que comprende fenol,
5. benceno, ciclohexanona y ciclohexanol, la separación de dicho hidrógeno y su nuevo ciclo en la fase de hidrogenación, la separación de fenol de dicha mezcla, la separación de benceno de la mezcla, efectuando su nuevo ciclo en la fase de hidrogenación y la realización de nuevo ciclo del
10. residuo en la fase de deshidrogenación; la provisión de tales procesos, en los que el catalizador de deshidrogenación comprenda platino o carbono; la provisión de tales procesos en los que el ciclohexanol y ciclohexanona sean puestos en contacto con el catalizador de deshidrogenación en una
15. zona mantenida a una temperatura del orden de 225 a 375°C y a una velocidad espacial horaria de 0,8 a 1,25 aproximadamente; la provisión de tales procesos en los que la conversión por paso de ciclohexanona y ciclohexanol a fenol es del orden del 50 a 100% aproximadamente por paso; la
20. provisión de tales procesos en los que una porción menor de la fracción que contiene ciclohexano es sometida a nuevo ciclo en la fase de hidrogenación; la provisión de tales procesos en los que la porción menor es del 1 al 5% aproximadamente; y otros objetos que resultarán evidentes como detalles o versiones de la invención, se exponen más
25. adelante, así como en el dibujo.

La figura 1 es una ilustración esquemática de una versión preferida de la invención.

30. Para indicar de un modo más completo la naturaleza de la presente invención, se expone el siguiente ejemplo



de un procedimiento típico, en el que las partes y porcentajes son por peso, entendiéndose que este ejemplo se presenta solamente como ilustrativo y en modo alguno como limitativo del ámbito de la invención.

5.

Ejemplo I.

Con referencia a la figura I, se introduce ciclohexano en la zona de oxidación 15 que contiene un catalizador de oxidación y se halla a 210°C, añadiéndose aire a través del conducto 16. Opcionalmente puede introducirse benceno por el conducto 11 a la zona de hidrogenación 12 que contiene un catalizador de hidrogenación de níquel y se halla a unos 150°C aproximadamente y se suministra hidrógeno a través del conducto 13. El producto ciclohexano sale de la zona de hidrogenación 12 a través del conducto 14.

10.

15.

El producto de la zona de oxidación, y aceite, es conducido a través de conducto 17 a la zona de fraccionamiento 18, en la que se separan ciclohexano y benceno (si lo hay) a través del conducto 21 y se reintegran para su nuevo ciclo a la zona de oxidación a través del conducto 22.

20.

Para impedir la acumulación de benceno en la zona de oxidación (si se emplea como material de alimentación un ciclohexano que contenga benceno), se retira por el conducto 22 una corriente de purga de la mezcla ciclohexano-benceno y se lleva para su nuevo ciclo a la zona de hidrogenación 12 a través del conducto 23. Como variante, la acumulación de benceno puede impedirse separando el benceno del ciclohexano o descargando la corriente de purga del sistema.

25.

30.



- La fracción que comprende ciclohexanona-ciclohexanol es retirada de la zona de fraccionamiento 18 a través del conducto 24 y el residuo del aceite se retira a través del conducto 25. La mezcla de ciclohexanona-ciclohexanol es
5. llevada a través del conducto 24 a la zona de deshidrogenación 26, donde es puesta en contacto, en la fase vaporosa, con un catalizador de platino sobre carbono para producir un efluente de la zona de deshidrogenación, que comprende fenol, benceno, ciclohexanona, ciclohexanol y ciclohexano,
10. que se lleva a través del conducto 21 a la zona de fraccionamiento 32. Se retira hidrógeno de la zona de deshidrogenación 26 y se reintegra para su nuevo ciclo a través del conducto 33 a la zona de hidrogenación 12. Cualquier incorporación necesaria de hidrógeno se añade a
15. través del conducto 34. Se reitira fenol de la zona de fraccionamiento 32 como producto a través del conducto 35. Se retira una fracción de ciclohexanona-ciclohexanol y enviado por el conducto 36 a la zona de deshidrogenación 26 para su nuevo ciclo. La fracción que contiene benceno y
20. ciclohexeno es retirada y enviada por el conducto 37 a la zona de hidrogenación 12 para su nuevo ciclo.

Se obtiene una muy buena conversión de la ciclohexanona en fenol sin una indebida producción de subproductos.

- La opcional hidrogenación de benceno puede llevarse
25. a cabo usando un catalizador de cobre en presencia de un material activador del cobre tal como el níquel y en ausencia de impurezas tales como plomo, bismuto y cadmio. La presencia de estas impurezas tiende a desactivar al catalizador de cobre-níquel, de manera que se obtienen
30. deficientes hidrogenaciones de benceno.

266840



- También pueden efectuarse deseables hidrogenaciones de benceno utilizando vestigios de óxido de cromo como activador del cobre. La actividad del catalizador mezclado depende del activador y su cantidad en la mezcla catalizadora. Otros activadores que producen efectivos resultados en la actividad de catalizador de hidrogenación son óxidos de cerio, aluminio, torio y cromo, así como óxidos de uranio, manganeso, zinc y hierro.
5. Se obtienen deseables resultados cuando la hidrogenación del benceno en ciclohexano se lleva a cabo a temperaturas inferiores a unos 400°C. A elevadas temperaturas se produce fraccionamiento y reajuste, ocasionando una amplia variedad de productos. A temperaturas bajas, tales como la ambiente, el benceno puede reducirse sobre platino, paladio y catalizadores similares, preferiblemente utilizando un disolvente ácido. A temperaturas superiores la hidrogenación se lleva a cabo con catalizadores tales como níquel, cobre y cobalto de elevada pureza, como anteriormente se ha indicado.
10. La fase de hidrogenación del benceno se lleva a cabo a una temperatura del orden de 100 a 400°C, deseablemente 150 a 300°C y preferiblemente 195 a 225°C usando un catalizador de níquel, a una presión de 1000 a 1500 libras por pulgada cuadrada aproximadamente, empleando una relación entre benceno e hidrógeno de 1 a 9 aproximadamente, a ser posible de 1 a 6 y mejor aún de 1 a 4, a una velocidad espacial horaria aproximada de 200 a 30, preferiblemente de 100 a 50 y deseablemente de 60 a 75.
15. La fase de oxidación se lleva a cabo en fase líquida y en presencia de un catalizador de naftenato de
- 20.
- 25.
- 30.

266840



- cerio, manganeso y/o cobalto a una temperatura mantenida en el orden aproximado de 125 a 180°C, deseablemente 125 a 150°C, y preferiblemente 130°C. La presión debe ser suficiente para mantener una fase líquida y de manera que
5. la presión parcial del oxígeno sea por lo menos de media atmósfera. En algunos casos pueden emplearse presiones superiores y la presión parcial del oxígeno en la mezcla puede ser hasta de 200 libras por pulgada aproximadamente. Las proporciones de alimentación del gas conteniendo
10. oxígeno o aire están regidas en parte por lo menos por la configuración geométrica de la particular zona de reacción utilizada, Naturalmente, no debe ser tan grande que cause el rebosamiento o indeseado arrastre del material que se esté oxidando.
15. La conversión del cicloexano puede ser del orden del 3 al 16% aproximadamente, deseablemente del 7 al 13% y preferiblemente del 10% aproximadamente. Si la conversión del cicloexano es inferior al 3-5% aproximadamente, se tropieza con dificultades en la fase de separación del cicloexano
20. del aceite. Las conversiones superiores al 16% no son deseables porque, en general, al aumentar la conversión descende la relativa producción de cicloexanona y cicloexanol, basada en la cicloexanona convertida, aumentando la relativa producción de indeseables subproductos.
25. La fase de deshidrogenación se lleva a cabo con el material de alimentación en fase vaporosa, usando un catalizador de deshidrogenación tal como platino (2%) sobre carbono. Se ponen en contacto el cicloexanol y la cicloexanona con el catalizador de deshidrogenación en una
30. zona mantenida a una temperatura del orden de 225 a 375°C



aproximadamente, deseablemente 250 a 350°C y preferiblemente a 300°C, a una velocidad espacial horaria por peso de 0,6 a 1,25 aproximadamente, deseablemente 0,65 a 1 y preferiblemente 0,7 a 0,8.

5. La presión utilizada es aproximadamente del valor atmosférico a 100 libras por pulgada cuadrada y preferiblemente atmosférico. La conversión de ciclohexanona y ciclohexanol en fenol se mantiene en el orden del 50 al 100% aproximadamente y preferiblemente del 75 al 85% por paso.
10. Preferiblemente, en la preparación de fenol a partir de benceno como anteriormente se describe, aproximadamente del 1 al 5% de la fracción conteniendo ciclohexano no reaccionado es enviado para su nuevo ciclo a la fase de hidrogenación.
15. La fase de deshidrogenación puede llevarse a cabo en presencia de hidrógeno (añadido), con el material de alimentación en fase vaporosa, usando un catalizador de deshidrogenación tal como platino (2%) sobre carbono. La mezcla de hidrógeno, ciclohexanol y ciclohexanona es puesta en contacto con el catalizador de deshidrogenación en una zona mantenida a una temperatura del orden de 250 a 425°C, preferiblemente 325 a 400°C y mejor aún 375°C, a una velocidad espacial horaria por peso de 0,6 a 2,5, deseablemente 0,65 a 1 y preferiblemente 0,7 a 0,8. Las proporciones gramomoleculares del hidrógeno se encuentran en el orden de 2 a 8 moléculas-gramo de hidrógeno por molécula-gramo de ciclohexanol y ciclohexanona total. Bajo estas condiciones, hay poca o ninguna producción de benceno o ciclohexeno.
20. Se obtiene una conversión total muy buena de material de alimentación de hidrocarburo en fenol, sin la
- 25.
- 30.



266840

carga de indeseables subproductos.

En vista de las exposiciones precedentes, serán evidentes para los especializados en el arte determinadas variaciones y modificaciones en las mismas, que se

5. considerarán incluídas en la invención, excepto en el caso en que no entren en el ámbito de las adjuntas reivindicaciones.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del

10. 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 sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Norteamérica nº Ser. 24.855, de 26 de abril de 1960, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales, en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de invención en
15. España por veinte años de "METODO PARA LA PREPARACION DE FENOL"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.

1ª.- Método para la preparación de fenol, caracterizado porque comprende la puesta en contacto de ciclohexano con oxígeno molecular en presencia de un

25. catalizador de oxidación metálico pesado a una temperatura del orden de 125 a 180°C aproximadamente para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados, la separación de ciclohexano no reaccionado y su reintegración a la fase de oxidación, la separación de dicha mezcla de una fracción de ciclohexanona-ciclohexanol, la puesta en

30.



5. contacto de dicha fracción en fase vaporosa con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura del orden de 225 a 375°C para producir una mezcla que comprende fenol, ciclohexanona, ciclohexanol e hidrógeno, la separación de dicho hidrógeno de la referida mezcla, la separación de fenol de la citada mezcla y la sujeción a nuevo ciclo del residuo en la fase de deshidrogenación.

10. 2ª.- Método, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el catalizador de deshidrogenación, comprende platino sobre carbono.

15. 3ª.- Método, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el ciclohexanol y la ciclohexanona, son puestos en contacto con el canalizador de deshidrogenación en una zona mantenida a una temperatura del orden de 225 a 375°C, y a una velocidad espacial horaria de 0,6 a 1,25 aproximadamente.

20. 4ª.- Método, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la conversión de ciclohexanona y ciclohexanol, en fenol, es del orden del 50 a 100% por paso aproximadamente.

25. 5ª.- Método, según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende la hidrogenación de benceno, para producir ciclohexano, la puesta en contacto del ciclohexano con oxígeno molecular en presencia de un catalizador de oxidación metálico pesado a una temperatura del orden de 125 a 180°C, para producir una mezcla de ciclohexanona, ciclohexanol y productos oxigenados, la separación de ciclohexano no reaccionado y su reintegración a la fase de oxidación, la separación de dicha mezcla de una fracción
30. de ciclohexanona-ciclohexanol, la puesta en contacto de dicha



- fracción en fase vaporosa con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura del orden de 225 a 375°C, para producir hidrógeno y una mezcla que comprende fenol, benceno ciclohexanona y ciclohexanol, la separación de dicho hidrógeno y su recicló a la fase de hidrogenación, la separación de fenol de dicha mezcla, la separación de benceno de la mezcla y el recicló del mismo a la citada fase de hidrogenación, y el recicló del residuo a la fase de deshidrogenación.
5. 6ª.- Método, según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el catalizador de deshidrogenación comprende platino sobre carbono.
10. 7ª.- Método, según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el ciclohexanol y la ciclohexanona, son puestos en contacto con el catalizador de deshidrogenación en una zona mantenida a una temperatura del orden de los 125 a 375°C, y a una velocidad espacial horaria de 0,6 a 1,25 aproximadamente.
15. 8ª.- Método según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la conversión de ciclohexanona y ciclohexanol en fenol es del orden del 50 a 100% por paso, aproximadamente.
20. 9ª.- Método según la reivindicación 5ª, caracterizado porque una porción menor de la fracción que contiene ciclohexano sin reaccionar, es pasada para nuevo ciclo a la fase de hidrogenación.
25. 10ª.- Método según la reivindicación 9ª, caracterizado porque la citada porción menor es del 1 al 5% aproximadamente.
30. 11ª.- METODO PARA LA PREPARACION DE FENOL, tal tal y como queda substancialmente descrito en la presente

- 12 -

21
266840



Memoria e ilustrado con los dibujos que se acompañan.

Esta memoria consta de doce páginas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

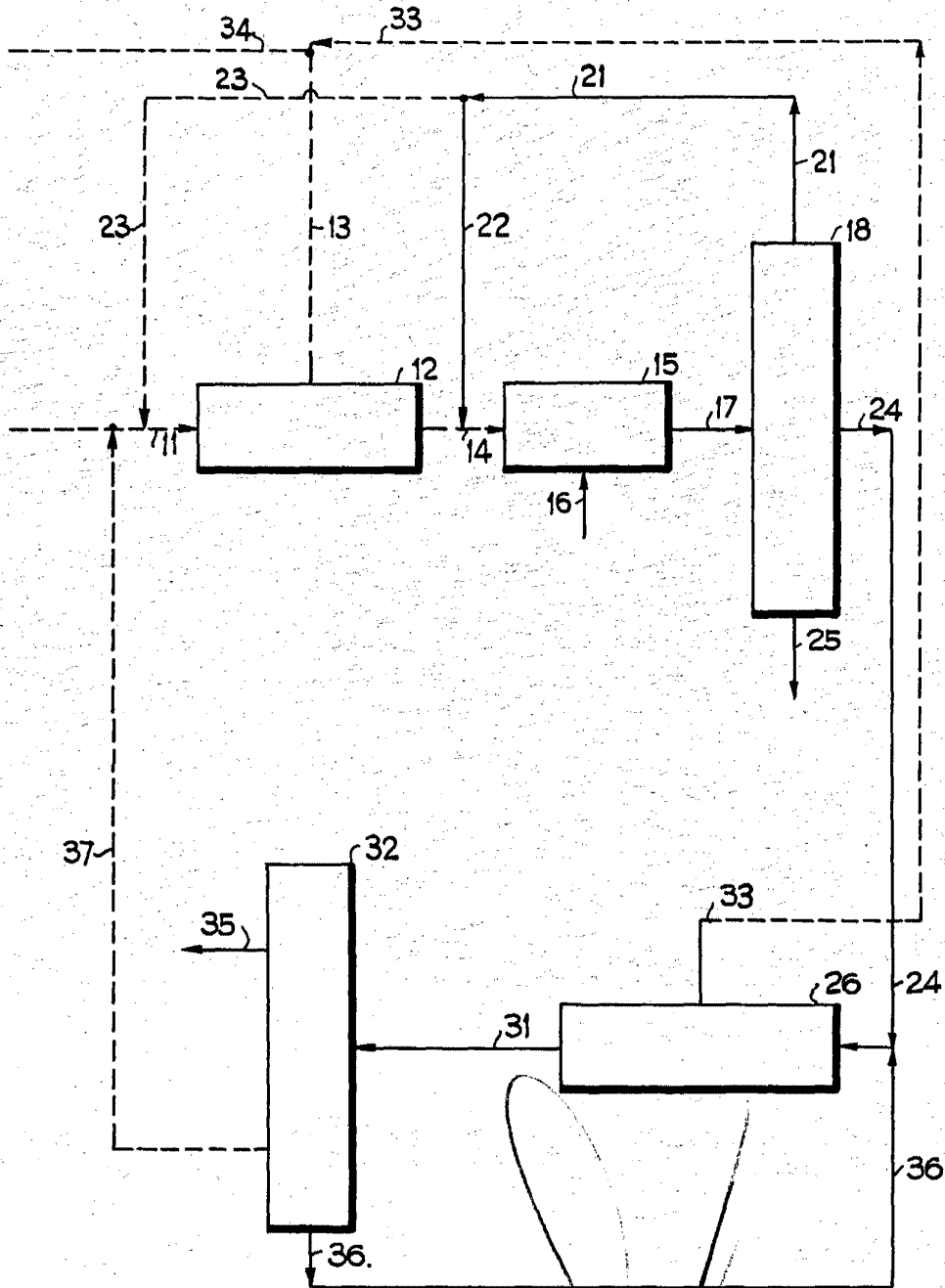
24 ABR 1961

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MÓDER

P. P.

266840



MADRID, DE 24 MAR 1961.
SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.

J. GOMEZ ACEBO Y MOYER
P. O.