

576340

PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 573-Spain.



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de un fenol":

=====

Solicitante: SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York 16, New York,
E.E.UU. de A.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de fenol y, más especialmente, a un procedimiento para convertir un volumen o fracción de ciclohexano impuro y oxigenado, en fenol puro con rendimientos elevados, mediante deshidrogenación

5.

276340



catalítica y destilación, y especialmente a un procedimiento de esta naturaleza, en el que al material introducido, se le somete a un tratamiento alcalino antes de ponerse en contacto con el catalizador.

5. El fenol, un producto químico industrial muy importante, puede prepararse por deshidrogenación catalítica del ciclohexanol o de la ciclohexanona. Sin embargo, se tropieza con dificultades para conservar la duración del catalizador. Las provisiones o materiales de partida impuros, se ha comprobado que desactivan el catalizador de deshidrogenación durante el empleo. En tal caso es preciso interrumpir el funcionamiento de la instalación, para retirar el catalizador y regenerarlo, volviendo a cargarlo a continuación. La técnica se enfrenta con el problema de proporcionar procedimientos para la obtención de fenol puro, de modo económico, especialmente partiendo de material de ciclohexano impuro, oxigenado.
- 10.
- 15.
20. Los descubrimientos asociados con este invento y relativos a la solución del problema anterior, y a los objetos logrados de acuerdo con este invento, tal como se describe en esta memoria, comprenden el suministro de: Un procedimiento para preparar fenol o un fenol sustituido con alquilos inferiores, partiendo de un producto crudo correspondiente a una fracción oxigenada de ciclohexano que contenga por lo menos un elemento del grupo constituido por ciclohexanona y ciclohexanol, vaporizando la fracción y diluyéndola con hidrógeno en una
- 25.
- 30.



276340

- proporción del orden de 1 a 15 moles de hidrógeno por mol de ciclohexanona y ciclohexanol total en aquella, y poniendo en contacto la mezcla resultante con un catalizador de deshidrogenación, a una temperatura
5. del orden de 250° a 425°C con una velocidad espacial horaria del líquido del orden de 0,3 a 2,5 por hora y recuperando el fenol del producto de la reacción, y que contiene el perfeccionamiento de lavar la fracción con un material alcalino antes de ponerlo
 10. en contacto con el catalizador de deshidrogenación; un procedimiento en el que el catalizador está constituido por platino sobre carbón y la fracción se pone en contacto con un material alcalino acuoso para eliminar los materiales acídicos y otros componentes perjudiciales para el catalizador de hidrogenación;
 15. un procedimiento en el que la temperatura de tratamiento es del orden de la temperatura de congelación del sistema a la temperatura de ebullición del mismo; un procedimiento en el que el material alcalino es cáustico y acuoso y, después del contacto, la fracción se lava con agua hasta que los líquidos de lavado están exentos de material alcalino; un procedimiento en el que la fracción últimamente utilizada, como material de
 20. partida hieve entre 73°C a 34 mm de mercurio y 205°C a 6 mm de mercurio; un procedimiento en el que la cantidad de hidrogeno es del orden de 0,08 a 0,16 g. por gramo de fracción; y otros objetos que resultaran evidentes como detalles o características de este invento se describen más ade-
 - 25.
 - 30.



276340

lante.

Con objeto de indicar más completamente aún la naturaleza de este invento, se facilitan los ejemplos siguientes de procesos típicos en los que las partes y porcentajes son ponderales, respectivamente, de no indicarse lo contrario, debiendo tenerse presente que estos ejemplos se ofrecen solamente como aclaratorios y no se destinan a limitar el alcance del invento.

10. Ejemplo - 1.

El ciclohexano se somete a una oxidación en aire a 150°C y a presión super-atmosférica, en presencia de un catalizador de naftenato de cobalto, para obtener una mezcla de reacción en la que se oxida alrededor de 10% del ciclohexano. Después de eliminar el ciclohexano sin reaccionar, la mezcla de reacción se destila en vacío y se obtiene una fracción como material de carga para la deshidrogenación: Esta fracción contiene alrededor del 85% de ciclohexanona más ciclohexanol. La deshidrogenación se realiza utilizando un 2% de catalizador de platino sobre carbón, para obtener un fenol bruto, del que se obtiene fenol puro, por destilación.

25. El aparato de destilación utilizado en este ejemplo, es una columna de vidrio de 20 placas en total (Oldershaw) de 25 mm de diámetro, con envoltura de vacío, equipada con un cabezal de condensación de separador de reflujo magnético, accionado por interruptor de tipo convencional, un receptáculo



de destilado, con revestimiento, un depósito de masas y una envoltura de caldeo, así como una bomba de vacío/^y un manómetro de mercurio en forma de tubo en U.

5. Al empezar la destilación del ciclohexano oxigenado, la presión en la parte superior de la columna se reduce a unos 34 mm de mercurio y el recipiente se calienta de 73°C (el cabezal se haya a 60°C) la relación de reflujo es de 1 a 10. Estas condiciones se cambian en pequeños incrementos
10. hasta que la presión absoluta es de 20 mm de mercurio, la temperatura del recipiente es de 125°C (la temperatura del cabezal es de 71°C) y la relación de reflujo es de 1 a 20 (reflujo a producto).
15. Se realiza una mezcla energética de la fracción de alimentación destilada con una solución acuosa saturada de sulfito sódico, de 10% de hidróxido sódico. Esto tiende a eliminar las impurezas y a neutralizar los ácidos orgánicos presentes. Se separa la capa orgánica y se seca por destilación azeotrópica, con tolueno, y luego se destila rápidamente.
- 20.

- La etapa de deshidrogenación, se lleva a cabo con el material de partida en fase de vapor,
- 25, utilizando un catalizador de deshidrogenación de 2% de platino sobre el carbón activado. El material de partida se diluye con hidrógeno añadido (0,08 a 0,16 g de hidrógeno por gramo de material de partida). La mezcla se pone en contacto con el catalizador a 375°C
30. a una velocidad espacial horaria de 0,7 por hora

276346



Esto proporciona 87,4 partes de producto por 85 partes de ciclohexanona y ciclohexanol en la carga de material de partida, y este producto contiene el 88,6% de fenol.

5. El fenol puro (excediendo el punto de congelación de la especificación de la farmacopea norteamericana) se obtiene del producto antes citado por destilación en una columna de 30 placas del tipo antes descrito, equipada con una alimentación de condensación con un tubo decantador
10. (Dean-Stark), utilizando una relación de reflujo de 33 a 1, una temperatura del recipiente de unos 113°C y una temperatura del cabezal de 99°C. Los rendimientos corresponden a los análisis antes citados.
- 15.

EJEMPLO COMPARATIVO A.

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1, excepto que la carga de material de partida no se somete a tratamiento alcalino. La conversión des-
20. ciende desde alrededor del 95%, a menos del 20%, después de 69 horas de operación. La conversión es también baja para una mezcla de 1:1 de ciclohexanona y ciclohexanol puros en el material de
25. partida que a continuación se hace pasar por la capa de catalizador en estas mismas condiciones de trabajo, indicando claramente lo riguroso del tratamiento.

- Se obtienen resultados comparables con los anteriores, con distintas modificaciones entre
30. ellas las siguientes. Puede sustituirse cualquier

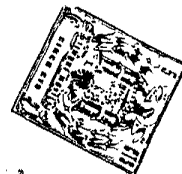
73346



- material básico tal como hidróxido potásico o carbonato sódico o similar, en lugar del hidróxido sódico en el material de partida, preferentemente en forma de un líquido de baja solubilidad en este último. La
5. concentración del material básico empleado en estas etapas, puede variar también en alto grado. En general, puede usarse una cantidad de material básico, superior a la precisa para neutralizar las impurezas acídicas del material de partida. Puede emplearse
10. una cantidad de material básico inferior a la cantidad necesaria para la neutralización completa de las impurezas acídicas, pero su eficacia es menor. En lugar de los materiales alcalinos anteriormente indicados, puede usarse una solución acuosa de otras
15. sustancias caracterizadas en general como susceptibles de reaccionar con ácidos orgánicos, tales como por ejemplo NaHCO_3 , Na_2CO_3 , etanolamina, trietanolamina, piridina, hidróxidos alkil-amonónicos cuaternarios, y similares. Las soluciones que con-
20. tengan cualquiera de estas sustancias añadidas, se denominan aquí soluciones alcalinas aunque pueden tener un pH de hasta 6. La solución acuosa, debe contener por lo menos 0,01% del soluto alcalino, y sus concentraciones superiores solo se limitan por
25. la conveniencia de manejo. Pueden acoplarse otros solutos (inertes) por ejemplo para reducir la solubilidad en el material oleaginoso tratado.
30. El tratamiento de acuerdo con este invento es igualmente aplicable cuando se utilizan otros catalizadores de deshidrogenación de metal alcohol,



- sostenidos en carbón o análogos, comprendiendo el paladio, el rutenio, el rodio, el níquel, el cobalto y similares. Los catalizadores pueden usarse para convertir el ciclohexanol y la ciclohexanona en fenol, o
5. análogamente para deshidrogenar el metil ciclohexanol y la metilciclohexanona al estado de cresoles, y en general los alquil-ciclohexanoles, y alquil-ciclohexanona, a los alquil fenoles correspondientes. Con preferencia, cada alquilo contiene uno o dos átomos de
10. carbono, y pueden admitirse alquilos de hasta 6 átomos de carbono. El tratamiento elimina las impurezas indeseables que afectan la duración del catalizador, y a este respecto, el tratamiento elimina los materiales acídicos; sin embargo, este último puede
15. no ser necesariamente el factor de control. El tratamiento puede aplicarse al efluente de la oxidación de ciclohexano, al residuo (después de separar el ciclohexano) o al destilado obtenido del residuo.
20. Como se indicó, la etapa de deshidrogenación se lleva a cabo en presencia de hidrógeno (añadido), con el material de partida en fase de vapor, utilizando un catalizador de deshidrogenación, tal como platino sobre carbón. La mezcla de hidrógeno, ciclohexanol y ciclohexanona, se pone en contacto con un
25. catalizador de deshidrogenación tal como de 0,5 a 5% de platino sobre carbón o material equivalente, en una zona mantenida a una temperatura del orden de aproximadamente 250° a 425°C, deseablemente de 325°
30. a 400°C y con preferencia de 340° a 385°C, a una velo-



275340

5. ciedad espacial horaria del líquido de, aproximadamente, alrededor de 0,3 a 2,5 deseablemente de 0,6 a 1 y, con preferencia, de 0,7 a 0,8. La relación ponderal de hidrógeno es del orden de 0,02 a 0,30 y deseablemente de 0,08 a 0,16 g. de hidrógeno por gramo de material de partida que contenga aproximadamente de 80 a 100% de ciclohexanol y/o ciclohexanona. En estas condiciones existe poca o ninguna producción de benceno o ciclohexeno.
10. La etapa de oxidación del ciclohexano se realiza en fase líquida y entre los límites aproximados de 125° a 180°C, con preferencia, 130°C. La presión ha de ser suficiente para mantener una fase líquida y, para ello, la presión parcial del oxígeno es de 0,07 a 2,1 kg/cm², absoluta. Pueden usarse presiones más elevadas en algunos casos, y la presión parcial del oxígeno en la mezcla puede ser tan elevada como alrededor de 14 kg/cm². La proporción en que se introduce el aire o gas que
15. contiene oxígeno, se rige en parte por lo menos, por la forma geométrica de la zona de reacción empleada. Desde luego, no debe ser tan grande que produzca la inundación o arrastre indeseado del material que se oxida.
20. La conversión de ciclohexano, puede ser del orden de aproximadamente 3 a 16, deseablemente de 7 a 13 y, con preferencia alrededor de 10%. Si la conversión de ciclohexano es inferior a 3-5% aproximadamente, la etapa de separación de ciclohexano del aceite, es antieconómica. Las conversiones
25. 30.

275340



superiores al 16% no son deseables dado que, en general al aumentar la conversión, desciende el rendimiento relativo de ciclohexanona y ciclohexanol sobre la base de ciclohexano convertido, y aumenta el rendimiento

5. relativo de productos secundarios indeseables.

El aislamiento del material de deshidrogenación, puede realizarse después de separar el ciclohexano sin reaccionar, por cualquier medio conveniente.

10. La presión de deshidrogenación utilizada es aproximadamente desde la atmosférica a 7 kg/cm², y con preferencia la primera. La conversión de ciclohexanona y ciclohexanol en fenol, se mantiene en la proporción de 50 a 100% aproximadamente y con pre-

15. ferencia de 75 por lo menos, por pasada. Después de la separación del fenol, el residuo puede someterse de nuevo a la etapa de deshidrogenación.

El procedimiento de este invento es adecuado para usarse en relación con el proceso completo para la preparación de fenol partiendo de ciclohexano o benceno, por ejemplo como se indica más detalladamente en la solicitud de patente norteamericana de Alfred Saffer y Rex E. Lidov, nº de serie 29.816 presentada el 18 de mayo de 1960 o la destilación

25. de fenol puede realizarse en dos etapas; el fenol y el material de bajo punto de ebullición se separan del material de punto de ebullición elevado, en la primera etapa, y el material de bajo punto de ebul-

30. llición se separa del fenol, en la segunda, como se indica más completamente en la solicitud de patente



276340

norteamericana de Jack B. Feder y Joseph L. Russell, nº de serie 35.127, presentada el 10 de junio de 1960.

5. Teniendo en cuenta la descripción anterior, los peritos en la materia comprenderán las variaciones y modificaciones susceptibles de introducirse, que se trata de que queden comprendidos dentro de este invento, todas ellas excepto cuando no están comprendidas de las reivindicaciones siguientes.

10.

N O T A

- 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. También se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Ncrteamerica con fecha 11 de abril de 1961 nº Ser. 111.122, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España: " PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UN FENOL"; caracterizándose por lo siguiente:
25. 1º.- Procedimiento de obtención de un fenol, caracterizado por partirse de una fracción de ciclohexano bruto y oxigenado, que contiene por lo menos un elemento del grupo constituido por ciclohexanona y ciclohexanol, y derivados de
30. los mismos sustituidos con anillos alquílicos inferiores,



278340

- y por vaporizar dicha fracción y diluirla con hidrógeno en una proporción del orden de 0,02 a 0,3 de hidrógeno por gramo de ciclohexanona y ciclohexanol totales en la misma, y por poner en contacto la
5. mezcla resistente con un catalizador de deshidrogenación a una temperatura del orden de 250° a 425°C, a una velocidad espacial horaria del líquido del orden de 0,3 a 2,5 y recuperando el fenol del producto de reacción, y que comprende la mejora de lavar la mencionada fracción con una solución alcalina antes de su contacto con el catalizador.
- 10.

- 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque se prepara el fenol, y el catalizador es platino sobre carbón, y la fracción se pone en contacto con material alcalino acuoso, y se lava.
- 15.

- 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizado porque la temperatura de tratamiento está comprendida entre la temperatura de congelación del sistema y la de ebullición del mismo.
- 20.

- 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el material alcalino es cáustico acuoso, y la fracción se lava a continuación hasta que los líquidos de lavado son neutros, y la fracción lavada se destila rápidamente.
- 25.

- 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la porción hierve entre 73°C a 34 mm de mercurio y 205°C
- 30.



276340

a 6 mm de mercurio.

5. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5ª, caracterizado porque la cantidad de hidrógeno es del orden de 0,08 a 0,16 por gramo de fracción.

7ª.- Procedimiento de obtención de un fenol; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

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

Madrid,

SCIENTIFIC DESIGN COMPANY, INC.,

J. GARCÍA GÓMEZ Y CAÑA

