

319006

P - 30.538

U. S. 245.848



9 OCT 1965

9

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 28 de Octubre de 1.965, con el núm. 319.006

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años.

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

UN PROCEDIMIENTO PARA LA CONVERSION DE UN FENOL MONOALCOHILADO"

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrodeshidratación térmica de un fenol monoalcoholado, tal como los cresoles, para obtener fenol.

5                    Los hidrocarburos alcohilaromáticos, tales como tolueno, se pueden desalcoholar a aromáticos más ligeros, tales como benceno, sometiendo dicho alcohilaromático a alta temperatura y presión elevada, durante un período controlado de tiempo, en presencia de hidrógeno pero en ausencia de catalizadores.            Como resultado de tales condicio-

10

319006

9 D



nes de reacción, el grupo alcoholilo es escindido del alcoholaromático, y se combina con el hidrógeno presente, formando un hidrocarburo alifático saturado. El aromático deseado se puede separar de cualquier manera conveniente del hidrocarburo alifático saturado y alcoholaromático sin reaccionar, si hay.

Cuando se somete de forma análoga un fenol monoalcoholado, tal como un cresol, a hidrodeshidratación térmica, no solo se separa el sustituyente alcoholilo y se obtienen los mismos resultados antes indicados, sino que hay también tendencia a que se escinda del anillo aromático el grupo hidróxilo, y sea reemplazado por hidrógeno. El grupo hidróxilo así preparado se combina con otro hidrógeno, formando agua. Por tanto, un fenol monoalcoholado se convertirá bajo tales circunstancias en benceno en vez de fenol, y se formará gran cantidad de metano y agua.

Según la presente invención, se ha hallado que un fenol monoalcoholado, tal como un cresol, se puede desalcoholar, y se puede obtener la máxima selectividad a fenol, convirtiendo no más de aproximadamente 88 a aproximadamente 92% en moles, preferiblemente no más de aproximadamente 90% en moles del fenol monoalcoholado sometido a la hidrodeshidratación térmica. Se puede convertir cualquier cantidad de fenol monoalcoholado por debajo de la cantidad definida, y se producirá la máxima selectividad a fenol cuando el fenol monoalcoholado se calienta a las altas temperaturas aquí definidas en presencia de hidrógeno, pero, para fines económicos, se prefiere convertir como mínimo de aproximadamente 25 a aproximadamente 35% en moles de la carga de fenol monoalcoholado.



El producto de reacción obtenido al final del periodo de conversión contendrá predominantemente benceno monoalcoholado, tal como tolueno, fenol, benceno, metano, agua y fenol monoalcoholado e hidrógeno sin reaccionar. Una realización de la presente invención abarcala la separación de fenol, benceno, metano, agua y fenol monoalcoholado e hidrógeno sin reaccionar, del producto de reacción. El benceno monoalcoholado restante, tal como tolueno, se puede someter después a hidrodeshidratación térmica, como se ha expuesto antes, para obtener benceno adicional.

Para efectuar la reacción, la carga, por ejemplo cresol (orto, meta o para, o cualquier combinación de los mismos) e hidrógeno, juntos o por separado, se precalientan primero a la temperatura de reacción, de cualquier forma adecuada, por ejemplo haciéndolos pasar por un miembro tubular, en contacto indirecto con elementos productores de calor, tales como quemadores. La cantidad de hidrógeno que ha de estar presente en la carga debe estar suficiente para reemplazar la cadena alcohólica y grupo hidróxilo escindidos del anillo aromático a la elevada temperatura de reacción, y también para combinarse con la cadena alcohólica y grupo hidroxilo así recuperados, para formar un hidrocarburo alifático saturado y agua, respectivamente. En general, aunque la relación molar entre hidrógeno y fenol monoalcoholado puede variar en un amplio intervalo, se emplea una relación molar de 1 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

Se puede emplear cualquier tipo de reactor, pero preferiblemente un reactor tubular, calentado, por ejemplo, de la misma forma que el precalentador antes descrito. Las

319006



paredes del reactor deben estar exentas de material que catalice el método de desalcoholación térmica aquí definido, y el interior del reactor debe estar igualmente exento de material catalítico. Si se desea, el reactor se puede llenar con un material no catalítico, tal como trozos de cuarzo, para efectuar mejor mezclado y reducir los gradientes de temperatura en él.

La temperatura necesaria para efectuar la hidrodesalcoholación puede ser de aproximadamente 482 a aproximadamente 871°C, preferiblemente de aproximadamente 538 a aproximadamente 732°C. Aunque la presión no es crítica, y puede ser mayor de aproximadamente 7 kg/cm<sup>2</sup> manom., se prefiere emplear una presión comprendida entre aproximadamente 14 y aproximadamente 70 kg/cm<sup>2</sup> manom. Se puede usar una velocidad espacial de al menos aproximadamente 0,2 preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,5 (volumen total de fenol monoalcoholado por volumen libre del reactor por hora).

La reacción se continúa, y luego se termina, como se ha indicado antes, cuando se ha convertido no más de aproximadamente 88 a 92% en moles del fenol monoalcoholado. Para terminar la reacción, la mezcla de reacción se enfría rápidamente hasta una temperatura a la que la reacción cesa esencialmente, que puede ser de aproximadamente 27 a aproximadamente 427°C, de cualquier manera adecuada, por ejemplo por contacto directo con producto enfriado previamente formado.

La máxima selectividad de fenol monoalcoholado a fenol se ha obtenido en el producto así recuperado. El producto obtenido consiste esencialmente en fenol; benceno



monoalcoholado, tal como tolueno; benceno; fenol monoalcoholado e hidrógeno sin reaccionar; metano; agua; y algún material pesado que se cree que es fenol conjugado, tolueno y derivados del benceno. Para recuperar el fenol se puede  
5 tratar este producto de cualquier forma adecuada para eliminar el agua del mismo, por ejemplo haciéndolo pasar a través de tamices moleculares Linde 44, u otro material adsorbente que tenga una especificidad mayor para el agua que para los hidrocarburos o fenol. El producto restante, para fines  
10 de recuperación, se puede separar en sus componentes individuales o combinaciones seleccionadas de los mismos, por cualquier medio adecuado, por destilación fraccionada a presión subatmosférica, atmosférica o superatmosférica, por ejemplo a temperatura de aproximadamente 77 a aproximadamente 232°C  
15 y presión atmosférica.

Una característica muy atractiva de este procedimiento es que al tiempo que se puede hacer funcionar el procedimiento de manera que se obtenga la máxima selectividad a fenol, el benceno monoalcoholado producido se puede seguir  
20 tratando para producir benceno adicional. Así, una fracción del producto de reacción que contenga únicamente un benceno monoalcoholado, tal como tolueno, o en combinación con benceno, junto con aproximadamente de 1 a 10 moles de hidrógeno, se puede someter, en el mismo reactor o en uno similar  
25 al reactor empleado para convertir el fenol monoalcoholado en fenol, a una temperatura de aproximadamente 566 a aproximadamente 732°C y presión de aproximadamente 17,5 a aproximadamente a 84 kg/cm<sup>2</sup> manom., empleando una velocidad espacial de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3,0. Como resultado  
30 de ello, el benceno monoalcoholado, tal como tolueno, se

319006



convertirá en benceno, y se obtendrá metano, de la forma antes descrita. El producto se puede enfriar rápidamente a una temperatura a la que cese esencialmente la reacción, que puede estar comprendida entre aproximadamente 27 y aproximadamente 427°C, de cualquier forma adecuada, y se puede recuperar el benceno del mismo por destilación fraccionada a presiones subatmosféricas, atmosféricas o superatmosféricas, por ejemplo a 116°C y presión atmosférica.

El procedimiento de la presente invención se puede ilustrar más por referencia a lo que sigue. Se hicieron experiencias de hidrodeshidratación térmica, usando como carga para las mismas o-, m- y p-cresoles, en un reactor que tenía una longitud de 10 cm y un diámetro interior de 2,5 cm, lleno de un material no catalítico, trozos de cuarzo, para efectuar mejor mezclado y reducir los gradientes de temperatura. Cada uno de los materiales de carga se mezcló con hidrógeno antes del precalentamiento. La temperatura media del reactor se determinó por varias medidas de la temperatura, hechas dentro del reactor con un termopar móvil de cromel/alumel. Las presiones y temperaturas se mantuvieron en los valores fijados mediante instrumentos de control automático. La unidad se hizo funcionar durante 2 horas en vacío para permitir la estabilización de las condiciones del procedimiento. Después se hizo un período de producción de 2 a 4 horas, durante el cual se recogió producto y se mantuvieron constantes las condiciones del procedimiento. Los resultados obtenidos se tabulan a continuación en la Tabla I.

319006

319006

5

TABLA I  
=====

Experiencia nº	←-----o-cresol-----→									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Carga	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Duración del período de producción, horas	687	54,3	621	677	732	623	621	686	678	677
Condiciones										
Temperatura, °C	54,3	54,3	54,3	54,3	54,3	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
Presión, kg/cm <sup>2</sup> manom.	0,97	0,93	0,80	1,1	2,0	1,6	2,1	2,0	2,6	0,9
Velocidad espacial, vol/vol/hora	3,3	3,2	4,0	4,8	3,6	4,8	4,8	4,8	4,8	4,0
Hidrógeno/cresol, moles/mol	97,7	96,7	28,7	76,1	96,1	39,2	33,3	73,4	81,4	94,6
Conversión, % en moles	21,1	1,6	85,0	45,6	18,8	55,1	43,6	49,9	56,2	48,0
Selectividad, % en moles Fenol	63,0	87,7	15,0	28,1	62,7	7,0	4,7	21,4	16,2	32,5
Benceno	13,4	0,7	0,0	17,1	5,9	35,5	49,3	18,5	15,1	14,0
Tolueno	97,5	90,0	100,0	90,8	87,4	97,6	97,6	89,8	87,5	94,5
Selectividad total, % en moles										

10

15

20

25

319006

319006



90

TAHLA I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
	← o-cresol →		← m-cresol →		← p-cresol →		← p-cresol →		← p-cresol →		← p-cresol →	
foto de	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
C	687	735	621	677	732	623	621	686	678	677	597	597
2 manom.	54,3	54,3	54,3	54,3	54,3	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
cial, vol/vol/nom- 0,97	0,93	0,93	0,80	1,1	2,0	1,6	2,1	2,0	2,6	0,9	1,9	1,9
ol, moles/mol	3,3	3,2	4,0	4,8	3,6	4,8	4,8	4,8	4,8	4,0	4,8	4,8
moles	97,7	96,7	28,7	76,1	96,1	39,2	33,3	73,4	81,4	94,6	31,6	31,6
en moles	21,1	1,6	85,0	45,6	18,8	55,1	43,6	49,9	56,2	48,0	52,2	52,2
	63,0	87,7	15,0	28,1	62,7	7,0	4,7	21,4	16,2	32,5	3,7	3,7
	13,4	6,7	0,0	17,1	5,9	35,5	49,3	18,5	15,1	14,0	41,4	41,4
al, % en	97,5	90,0	100,0	90,8	87,4	97,6	97,6	89,8	87,5	94,5	97,3	97,3

319006

5

TABLA I

Experiencia nº	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Carga	←-----o-cresol----->		←-----m-cresol----->	
Duración del período de producción, horas	2	2	2	2
Condiciones				
Temperatura, °C	687	735	621	677
Presión, kg/cm <sup>2</sup> manom.	54,3	54,3	54,3	54,3
Velocidad espacial, vol/vol/hora	0,97	0,93	0,80	1,1
Hidrógeno/cresol, moles/mol	3,3	3,2	4,0	4,8
Conversión, % en moles	97,7	96,7	28,7	76,1
Selectividad, % en moles				
Fenol	21,1	1,6	85,0	45,6
Benceno	63,0	87,7	15,0	28,1
Tolueno	13,4	0,7	0,0	17,1
Selectividad total, % en moles	97,5	90,0	100,0	90,8

25

319006

TABLA I

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
1	→	←	← m-cresol →		← p-cresol →			
	2	2	2	2	2	2	2	2
	735	621	677	732	623	621	686	678
	54,3	54,3	54,3	54,3	52,5	52,5	52,5	52,5
	0,93	0,80	1,1	2,0	1,6	2,1	2,0	2,6
	3,2	4,0	4,8	3,6	4,8	4,8	4,8	4,8
	96,7	28,7	76,1	96,1	39,2	33,3	73,4	81,4
	1,6	85,0	45,6	18,8	55,1	43,6	49,9	56,2
	87,7	15,0	28,1	62,7	7,0	4,7	21,4	16,2
	0,7	0,0	17,1	5,9	35,5	49,3	18,5	15,1
	90,0	100,0	90,8	87,4	97,6	97,6	89,8	87,5

319006

<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
←-----p-cresol-----→						
2	2	2	2	2	2	2
732	623	621	686	678	677	597
54,3	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5
2,0	1,6	2,1	2,0	2,6	0,9	1,9
3,6	4,8	4,8	4,8	4,8	4,0	4,8
96,1	39,2	33,3	73,4	81,4	94,6	31,6
18,8	55,1	43,6	49,9	56,2	48,0	52,2
62,7	7,0	4,7	21,4	16,2	32,5	3,7
5,9	35,5	49,3	18,5	15,1	14,0	41,4
87,4	97,6	97,6	89,8	87,5	94,5	97,3

06



<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>
-p-cresol----->			
2	2	2	2
6	678	677	597
2,5	52,5	52,5	52,5
2,0	2,6	0,9	1,9
4,8	4,8	4,0	4,8
3,4	81,4	94,6	31,6
9,9	56,2	48,0	52,2
1,4	16,2	32,5	3,7
3,5	15,1	14,0	41,4
9,8	87,5	94,5	97,3

319006



Los datos de la Tabla I se representan gráficamente en la fig. 1. Con la excepción de la selectividad de m-cresol a fenol, igual al 85% en moles, que sería muy conveniente, a un nivel de conversión de 28,7% en moles todos los datos obtenidos se ajustan razonablemente bien a una correlación única. En la fig. 1, se muestra que al selectividad de fenol a partir del cresol, particularmente del p-cresol, fué de aproximadamente 53% en moles en todo el intervalo de conversiones estudiado. Esta selectividad constante proporciona evidencia de que el fenol se produce por descomposición primaria de cresoles, y que no experimenta descomposición secundaria hasta que la conversión de algún cresol es mayor de aproximadamente 88 a aproximadamente 92% en moles inicialmente, la selectividad fué alta a tolueno, pero fué baja a benceno. Sin embargo, al aumentar la conversión disminuyó mucho la selectividad a tolueno, evidentemente debido a conversión secundaria a benceno. La evidencia de una descomposición secundaria del tolueno se basa en el hecho de que la selectividad a benceno aumentó proporcionalmente a la desaparición de tolueno.

Este resultado es una característica muy atractiva de la presente invención, en la que se convierte cresol en fenol, y el resto del producto convertido es deseado como benceno en vez de como tolueno. La selectividad del cresol a fenol sigue siendo la máxima en todo el período de reacción. Al mismo tiempo, aumenta la conversión de tolueno en benceno. Al final del período de reacción, el tolueno que queda se puede recuperar y desalcoholar de la forma dicha. De esta manera, la carga de cresol se puede convertir casi exclusivamente en fenol y benceno, y en las



cantidades máximas de cada uno.

El hidrógeno empleado en el procedimiento de hidrodesealcoholación térmica aquí definido no necesita ser puro, sino que puede estar presente en una corriente gaseosa que también contenga materiales que no afectan de modo adverso a la reacción deseada. Por ejemplo, el gas de coquería se puede emplear ventajosamente para los fines de suministrar hidrógeno para la reacción. La composición del gas de coquería, en tanto por ciento en moles, es la siguiente: 53,1% de hidrógeno, 26,2% en metano, 5,3% de etano y etileno, 0,4% de hidrocarburos más pesados, 5,8% de monóxido de carbono, 2,8% de dióxido de carbono, 0,5% de sulfuro de hidrógeno, y 5,9% de nitrógeno. Dado que el hidrógeno de tal corriente es consumido en el procedimiento y se forma un hidrocarburo alifático saturado, tal como metano, el gas resultante contendrá más hidrocarburo alifático saturado y menos hidrógeno que el gas de carga. Puesto que, en volumen, el hidrocarburo alifático saturado tiene mayor valor calorífico que el hidrógeno, el gas resultante tendrá un valor calorífico reforzado. Por tal razón, en algunos casos es conveniente una corriente de hidrógeno impuro como fuente de hidrógeno.

319006



5

N C T A  
=====

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

15

1.- Un procedimiento para la conversión de un fenol monoalcoholado, caracterizado por hacer reaccionar un fenol monoalcoholado con al menos aproximadamente un mol de hidrógeno por mol del mismo a una temperatura de aproximadamente 482° a aproximadamente 871°C, terminar dicha reacción cuando no se ha convertido más que aproximadamente 88 a aproximadamente 92% en moles de dicho fenol monoalcoholado y recuperar después fenol desde el producto de reacción.

20

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha reacción es terminada cuando no se ha convertido más que aproximadamente 90% en moles de dicho fenol monoalcoholado.

25

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 para la conversión de un cresol, caracterizado porque el fenol monoalcoholado hecho reaccionar con el hidrógeno es dicho cresol.

30

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2 para la conversión de orto cresol, caracterizado porque el fenol monoalcoholado hecho reaccionar con hidrógeno es ortocresol.

319006

9 D



5.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 para la conversión de metacresol, caracterizado porque el fenol monoalcoholado hecho reaccionar con hidrógeno es metacresol.

5 6.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 para la conversión de paracresol, caracterizado porque el fenol monoalcoholado hecho reaccionar con el hidrógeno es paracresol.

10 7.- Un procedimiento según la reivindicación 3 para la conversión de un cresol, caracterizado porque se obtiene un producto que contiene fenol, tolueno y benceno y dicho tolueno es hecho reaccionar después con al menos aproximadamente 1 mol de hidrógeno por mol del mismo a una temperatura de aproximadamente 566° a aproximadamente 732°C.  
15 para convertir dicho tolueno en benceno.

8.- Un procedimiento para la conversión de un fenol monoalcoholado.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

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

Madrid,

9 DIC. 1965

P. A.

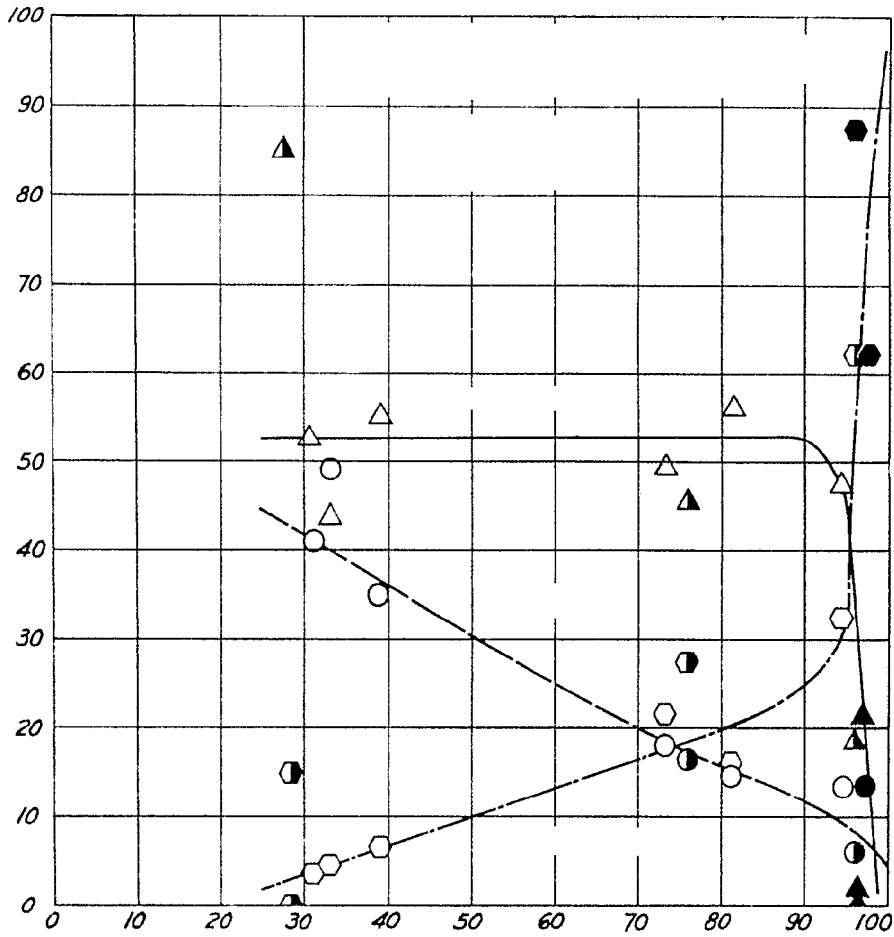
Alberto de Eizaburu  
Por Poder,

ESCALA VARIABLE

319006



319006



*Alberto de Elizaburu*  
Fiz. Podex