

PATENTE DE INVENCION

Ref: SC 3129.

*Memoria Descriptiva* 29  
*sobre:*



"Procedimiento de purificación del fenol".

*Solicitante:* RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en 22,  
Avenue Montaigne, Paris-8e, Francia.

La presente invención se refiere a un procedimiento de purificación del fenol preparado por escisión del hidropéroxido de isopropilbenceno, en presencia de catalizadores ácidos.

5. Ya es sabido que durante la fabricación del fe



- nol a partir del hidropéroxido de isopropilbenceno, se forman diversas impurezas entre las cuales las más volátiles son eliminadas mediante destilación fraccionada. El fenol obtenido de este modo, si presenta una pureza suficiente para determinados usos, contiene sin embargo aún diversas impurezas que impiden su uso para la fabricación de ciertos derivados. Resulta así, que durante la sulfonación por ácido sulfúrico, estas impurezas, que serán denominadas "impurezas cromógenas" en lo sucesivo, provocan la aparición de una coloración indeseable en el producto de sulfonación. En el caso particular de derivados de ácidos fenol-sulfónicos, empleados como agentes cargantes auxiliares, estas coloraciones son particularmente perjudiciales para las calidades de los productos obtenidos.
- 5.
- 10.
- 15.

- La aparición de coloraciones durante la sulfonación resulta, al menos parcialmente, explicada por la presencia en el fenol de uno o más benzofuranos que reaccionan proporcionando compuestos fuertemente coloreados. La eliminación de estos compuestos benzofuránicos, que puede hacerse de un modo relativamente fácil mediante arrastre con vapor de agua, no constituye por sí sola una medida que permita evitar la aparición de coloración durante la sulfonación. En efecto, se ha encontrado que la presencia de compuestos benzofuránicos en el fenol es debida a la reacción de condensación de este último, con diferentes impurezas que contiene y en especial las hidroxicetonas, como el acetol y la acetoina. Estos dos compuestos dan origen al metil-2 y al dimetil-2,3 benzofurano.
- 20.
- 25.
- 30.



Otros productos de condensación derivados de la hidroxiacetona, de la acetoina, y del óxido de mesitilo son igualmente considerados como impurezas cromógenas. Así pues, resulta particularmente importante eliminar del fenol los compuestos hidroxicetonicos generadores de estos productos de condensación; pero estos compuestos son difíciles de separar del fenol por destilación.

Se han propuesto diversos procedimientos de purificación del fenol que tienen por objeto eliminar los precursores de las impurezas cromógenas. Un método particularmente utilizado consiste en favorecer la condensación de estos precursores con el fenol, en presencia de catalizadores, de modo a formar estas impurezas cromógenas y en especial los benzofuranos, que se eliminan a continuación por destilación extractiva con vapor de agua.

Así, en la patente francesa 1 231 070 se ha propuesto tratar el fenol por calentamiento a 100-400°C en presencia de catalizadores tales como alúmina activada, un silicato de aluminio activado, resinas intercambiadoras de iones ácidas o básicas y ácidos minerales u orgánicos fuertes.

En la patente inglesa 883 746 se ha descrito un procedimiento de purificación que consiste en calentar el fenol a una temperatura comprendida entre 50 y 125°C, en presencia de una cantidad de una base suficiente para obtener un pH de, al menos, 6. Como base, se ha propuesto emplear los hidróxidos o carbonatos alcalinos, las aminas y las bases heterocíclicas. Estos procedimientos



29 MAY, 1968

tos no conducen a una mejora de la pureza del fenol, más que después de pasado un tiempo de contacto que les quitan todo interés industrial.

5. Ahora se ha encontrado, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, que sometiendo el fenol a un tratamiento por oxígeno o por una mezcla gaseosa contentiva de oxígeno (aire por ejemplo), en caliente y a un pH al menos igual a 7, y después destilando el fenol así tratado, se obtiene un producto que desarrolla solamente una débil coloración durante la sulfonación.

10. El fenol tratado por el procedimiento de la invención, puede ser el producto bruto que resulta de la escisión del hidropéroxido de isopropilbenceno, pero resulta preferible emplear un fenol destilado, del cual se ha eliminado la mayor parte de los subproductos de bajo punto de ebullición, como la acetona, el isopropilbenceno, el alfa metil estireno, y los productos de alto punto de ebullición tales como la acetofenona y el fenildimetilcarbinol.

15. La temperatura de la reacción puede estar comprendida entre 40 y 250°C y con preferencia entre 70 y 180°C.

20. Generalmente, se conduce el tratamiento a presión atmosférica pero igualmente puede operarse bajo presión, sin salir del marco de la presente invención. El caudal de introducción del gas en el fenol a tratar, no es crítico y puede, por consiguiente, variar entre amplios límites.

25. La duración del tratamiento depende de la tempe



29 MAY 1968

- ratura y de la proporción en impurezas del fenol de partida. Aunque esta duración puede variar entre amplios límites, no es necesario recurrir a duraciones de tratamiento superiores a 5 horas. En la mayoría de los casos es suficiente con una duración comprendida entre 1 a 3 horas.
- 5.

- Para llevar el pH del fenol a, como mínimo, 7, se añade una cantidad suficiente de una base mineral u orgánica, tal como hidróxido de sodio, potasio, litio, bario o calcio, los carbonatos alcalinos, el amoníaco, las aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, las hidroxialquilaminas como la monoetanolamina y las bases heterocíclicas. La cantidad de base introducida en el fenol puede ser tal que el pH sobrepase un valor de 9, pero ello no es indispensable. Generalmente, un pH de 7 a 9 es suficiente para obtener un grado de purificación elevado. Las bases empleadas pueden ponerse en práctica en forma anhidra o en solución acuosa. Asimismo pueden emplearse las mezclas de bases orgánicas o minerales.
- 10.
- 15.
- 20.

El fenol que resulta del tratamiento según la invención, es sometido a las operaciones usuales de destilación.

- Antes y después del tratamiento, el fenol es sometido a un ensayo de coloración a la sulfonación que permite apreciar la coloración que se desarrolla durante esta reacción por referencia a una escala de coloración obtenida a partir de soluciones de yodo de concentración creciente. Este ensayo se conduce del modo siguiente: en un tubo de ensayo de 1,5 cm de diámetro, se
- 25.
- 30.



5. introducen 1 g de fenol llevado a 50°C, y después 10 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico de densidad 1,83, exento de NO<sub>2</sub> y de NO<sub>3</sub>; se homogeneiza la mezcla y se mantiene el contenido del tubo de ensayo 10 minutos a 50°C, y después se compara la coloración de la muestra con las de una escala de referencia constituida por soluciones acuosas de yodo. Generalmente se estima que una coloración inferior a la de una solución de yodo N/15 000 (es decir de 1/15 000 de átomo de yodo por litro) es muy satisfactoria. Para ciertos usos es preciso coloraciones igualmente poco coloreadas como las de yodo N/20 000 a yodo N/30 000.

El procedimiento según la invención es en especial conveniente para una puesta en práctica continua.

15. Los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como ésta puede realizarse.

EJEMPLO 1 -

20. El aparato empleado se constituye por un cilindro de vidrio de 600 mm de altura y 35 mm de diámetro interior, cuya base cónica está cerrada por una placa de vidrio fritado (Nº 2, dimensiones de los poros 40 a 90 μ). La base del reactor se une por mediación de una tubuladura a una fuente de aire. La parte cilíndrica del reactor comprende una doble envoltura para circulación de un fluido caliente. El reactor está además equipado de un refrigerante ascendente.

25. En este aparato se cargan, haciendo pasar a la vez una ligera corriente de aire, 387 g de fenol procedente de la escisión del hidróperóxido de isopropilben-
- 30.



ceno y destilado a fin de eliminar las impurezas ligeras y desalquitranado para eliminar los productos pesados. Este fenol presenta al ensayo de coloración sulfúrica, una coloración correspondiente a yodo N/1 000.

5. Contiene 93 % de fenol, 5,5 % de agua, 0,2 % de acetofenona, 0,1 % de dimetilfenilcarbinol, 0,35 % de metil estireno, 0,08 % de productos pesados y trazas de alfa hidroxiacetona, de óxido de mesitilo y de metil-2 benzo furano.
10. El caudal de aire se regula a un valor correspondiente a 5 l/h en condiciones normales de presión y temperatura después de haber llevado la temperatura del fenol a 90°C mediante paso de glicol en la doble envoltura. Se introducen entonces 12 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa al 10 % de sosa. El pH del medio reaccional es también igual a 7,8. Se continúa el tratamiento durante 2 horas, en estas condiciones. La mezcla reaccional que inicialmente era incolora, vira al amarillo claro, al naranja y después al marrón, y por último al negro.
15. Esta mezcla es a continuación tratada de la forma siguiente: en un matraz de vidrio de 1 litro, equipado de una columna de destilación de una altura de 2 m y de un diámetro interior de 4 cm, que comprende un relleno de acero inoxidable, se cargan 250 g/h de agua destilada que se lleva a ebullición. Cuando el vapor de agua llega a la cabeza de la columna, se hace llegar progresivamente 375 g del fenol tratado anteriormente, efectuándose se la alimentación en un punto de la columna situado a 20 cm de la cúspide, con un caudal de 200 g/hora.
20. Simultáneamente, se recoge en la cabeza de la columna una
- 25.
- 30.



mezcla agua-fenol (al 6,5 % de fenol) que contiene una parte de las impurezas. Cuando todo el fenol ha sido cargado se continúa la destilación del agua hasta que la temperatura en el matraz alcance 140°C. De esta forma, se recoge una fracción acuosa de 239 g que contiene 15,4 g de fenol.

El contenido del matraz se refrigera a 100°C y se procede a la destilación bajo presión reducida a 60 mm de mercurio. De esta forma, se recogen 3 fracciones y un resto de 144 g, que se somete a una destilación en una columna de varillas, de 30 cm de altura, que equipara un matraz de vidrio de 250 cm<sup>3</sup>. De este modo, se obtiene una cuarta fracción y un residuo de 20 g. El ensayo de coloración sulfúrica efectuado en cada una de las fracciones así aisladas da los resultados consignados en el cuadro siguiente:

Fracciones	Peso	Coloración sulfúrica
1	61 g	yodo N/15 000
2	85 g	- N/25 000
3	25 g	- N/ 25 000
4	124 g	- N/15 000

EJEMPLO 2 -

En el aparato empleado en el ejemplo 1, se cargan 450 g de fenol destilado y desalquitranado con una titulación del 88 % de fenol puro y cuyo ensayo de coloración sulfúrica indica una coloración que corresponde a yodo N/1 000. Operando como en el ejemplo 1 se añaden 9 g de una solución acuosa de amoníaco al 20 %, lo



que lleva el pH del medio a 8,2. El caudal de aire es de 5 l/h en las condiciones normales de presión y temperatura, y la temperatura de tratamiento de 90°C. Estas condiciones se mantienen durante 2 horas. 831 g de la mezcla fenólica que resulta de este tratamiento, son a continuación sometidos a las operaciones de arrastre con vapor de agua y de destilación, como en el ejemplo 1.

10. Durante el tratamiento con vapor de agua, se recogen 322 g de fracción acuosa que contiene 41 g de fenol, y durante la destilación 5 fracciones de fenol. El residuo es de 5 g y la retención en la columna se eleva a 58 g. En ensayo de coloración sulfurica efectuado sobre las 5 fracciones fenólicas, da los valores consignados en el cuadro siguiente:

Fracciones	Peso	Coloración sulfurica
1	44 g	yodo N/1 000
2	106 g	- N/20 000
3	109 g	- N/25 000
4	142 g	- N/25 000
5	220 g	- N/15 000

15. EJEMPLOS 3 a 8 -

Sobre un fenol que presenta al ensayo sulfurico una coloración correspondiente a yodo N/1 000, se procede a una purificación operando como en el ejemplo 1, pero haciendo variar cierto número de factores como se indica en el cuadro posterior. El producto tratado se

20.



29 MAR 1966

destila en cada caso como en el ejemplo 1, y las diferentes fracciones son sometidas al ensayo de coloración sulfúrica. El cuadro que se da a continuación, para cada ensayo, indica el valor medio de las coloraciones desarrolladas por el conjunto de las fracciones recogidas durante su control en el ensayo sulfúrico y la coloración desarrollada por la mejor fracción.

5.

Ej	Condiciones operatorias						Coloración sulfúrica	
	agente alcalino		pH	Temperatura °C	duración	caudal de aire	media	de la mejor fracción
	naturalidad	cantidad en % en peso con respecto al fenol						
3	NaOH	0,25 %	7,6	90	4 h	130 l/h	N/20 000	N/25 000
4	d°	d°	d°	d°	2 h	d°	N/20 000	N/25 000
5	d°	0,5 %	8,7	110	2 h	7 l/h	N/23 000	N/25 000
6	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,4 %	7,8	90	3h 30	5 l/h	N/27 000	N/30 000
7	KOH	0,4 %	d°	d°	d°	d°	N/19 000	N/20 000
8	mono-etanol amina	0,4 %	7,2	90	2 h	d°	N/28 000	N/30 000

EJEMPLO 9 -

Los ensayos comparativos efectuados a partir de un fenol dan en la prueba sulfúrica una coloración comparable a la de una solución de yodo N/800, operando en las condiciones precisadas en el cuadro que se indica a continuación, mostrando la necesidad del uso conjunto

10.



de oxígeno y agente alcalino, para obtener un fenol de excelente calidad.

En- sa- yos	agente al- calino		Condiciones operatorias					Coloración sulfurica	
	naturaleza	%	pH	Tempe- ratura °C	Dura- ción	aire o nitro- geno	Cau- dal l/h	media	mejor fracción
A	-	0	4,5	90	2 h	aire	5	yodo N/1100	yodo N/1800
B	sosa	0,4	7,8	90	2 h	nada	0	yodo N/1800	yodo N/2000
C	sosa	0,4	7,8	90	2 h	nitro- geno	5	yodo N/900	yodo N/1000
D	sosa	0,4	7,8	90	2 h	aire	5	yodo N/26000	yodo N/28000

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del inven-  
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, de-  
be hacerse constar que las disposiciones anteriormente  
indicadas, son susceptibles de modificaciones de deta-  
lle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tam-  
bién se hace constar que el invento corresponde a una  
Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha  
29 de mayo de 1967, bajo el número PV. 108.248; acogién-  
dose por lo tanto a los beneficios que conceden los Con-  
venios Internacionales en vigor, siendo lo que constitu-  
ye la esencia del referido invento y por lo que se soli-  
cita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
"PROCEDIMIENTO DE PURIFICACION DEL FENOL"; caracterizán-  
dose por lo siguiente:



5. 1a.- "Procedimiento de purificación del fenol",  
resultante de la escisión del hidropéroxido de isopropilbenceno, caracterizado porque en una primera etapa, el fenol se trata, en caliente, con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, a un pH de, al menos, 7 y, en una segunda etapa, se destila.

10. 2a.- Procedimiento según la reivindicación 1a, caracterizado porque el fenol se trata a una temperatura comprendida entre 40 y 250°C, preferentemente entre 70 y 180°C.

15. 3a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el pH del fenol se lleva a, como mínimo, 7, mediante adición de una base tal como la sosa, potasa, carbonatos alcalinos, amoníaco y aminas.

4a.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el tratamiento se lleva a cabo a una presión superior a la atmosférica.

20. 5a.- "Procedimiento de purificación del fenol", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

29 MAY. 1968

Madrid

25.

RHONAL-POULENC S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MODEI  
p. n. Firmador: F. Hernández Ruiz