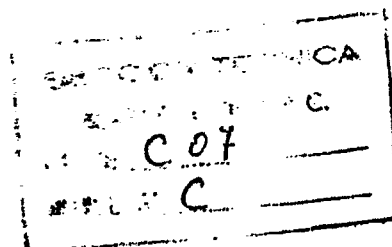


362290

19



MP/.



## memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO una Patente de Invención, por veinte años en España,

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE Phenolchemie Gesellschaft mit beschränkter Haftung (sociedad alemana)

RESIDENCIA Y DOMICILIO Gladbeck (Alemania)  
Dechenstrasse, 3

OBJETO "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FENOLES PUROS".

-----

INVENTORES: Heinrich Sodomann, Bruno Hauschulz, Josef Mertmann y  
Gerhard Rasner, todos de nacionalidad alemana.

-----

PRIORIDAD: Solicitud Patente alemana P 43.818 IVb/12g. del día 13 de  
Enero de 1968.

-----



1                   La preparación de fenol por disociación de cumolhidro  
peróxido, en presencia de ácidos, es fundamentalmente conocida.  
La mezcla de reacción, obtenida en la disociación, en general,  
5 a continuación de una neutralización, se somete a una destila-  
ción fraccionada. En esta destilación se separa por destilación  
6 primeramente acetona, como el primer producto principal. Des-  
pués de ello, al proseguir la destilación, se obtienen además  
isopropilbenzol, alfa-metilestírol existentes, y agua, como ul-  
10 terior fracción.

10                   Como segundo producto principal se separa por desti-  
lación, después de ello, fenol en bruto por la cabeza, en lo  
que en el sumidero de esta columna de fenol todavía quedan una  
mezcla de fenol, acetofenona, dimetilfenilcarbinol y p-cumil-  
15 fenol y una serie de productos de condensación y polimerización.

15                   Se ha comprobado que el fenol resultante contiene im-  
purezas, que dificultan el empleo para la ulterior elaboración  
y para la preparación de diferentes productos sucesivos o por  
lo menos le trastorna sensiblemente. En estas impurezas se tra-  
20 ta especialmente de cetonas, como por ejemplo, mesitilóxido,  
isomesitilóxido, metilisobutilcetona, hidroxiacetona y aceto-  
fenona. Estas impurezas, así como otras materias todavía desco-  
nocidas, no pueden separarse totalmente del fenol destilativa-  
mente, en parte porque se destilan aceotrópicamente con fenol,  
25 respectivamente porque forman compuestos moleculares con fenol.

25                   Es conocido purificar fenoles, que han sido obteni-  
dos por descomposición de cumolhidroperóxido, porque se calien-  
ta el fenol en bruto gaseoso o líquido durante tanto tiempo a  
una temperatura de un mínimo de 40°C, pero especialmente a tem-  
30



1 peraturas de 100 - 400°C, en presencia de catalizadores actuan-  
tes para condensar, hasta que a partir de las impurezas conte-  
nidas en el fenol, como compuestos alifáticos de alfa-oxicar-  
bonilo, se han producido benzofuranos. Seguidamente se separa  
5 el fenol de estos benzofuranos por destilación extractiva en  
presencia de agua. Este procedimiento no es económico, ya que  
es muy costosa la destilación hidroextractiva, que sucede a la  
reacción química de las impurezas.

10 Como continuación de este procedimiento se había tra-  
tado el fenol en bruto líquido con compuestos de hierro disuel-  
tos con un valor pH entre 4,5 y 7,5.

15 Según otro procedimiento conocido se ejecuta la puri-  
ficación de fenol por destilación en presencia de líquidos auxi-  
liares. Estos líquidos auxiliares deben tener un punto de ebu-  
llición más alto que el fenol mismo. En estas condiciones pue-  
den extraerse las impurezas del fenol en la cabeza de una co-  
luna previa. Del residuo, que al lado del fenol contiene los  
líquidos auxiliares de más alto punto de ebullición, puede ob-  
20 tenerse el fenol puro en la cabeza de la columna principal. Tam-  
bién este procedimiento conocido, en que se utilizan como lí-  
quido auxiliar, por ejemplo, dietilenglicol, respectivamente -  
dietilenglicolmonobutiléter, respectivamente dietilenglicoléter  
o dipropilenglicol o mezclas de estos compuestos, requiere un  
considerable gasto técnico. Además resultan pérdidas de estos  
25 líquidos auxiliares relativamente costosos, por lo que queda -  
afectada la rentabilidad de todo el procedimiento.

30 En su explotación ha dado buenos resultados un proce-  
dimiento, en el que el fenol se trata con ácidos inorgánicos o



1  
  
  
  
5  
  
  
10  
  
  
15  
  
  
20  
  
  
25  
  
  
30

fuertes ácidos orgánicos. Estos ácidos orgánicos líquidos, especialmente los ácidos fenolsulfónicos, que se forman por la adición de ácido sulfúrico concentrado al fenol, permanecen en solución en el fenol. Después de efectuada la neutralización, tienen que extraerse de la mezcla de reacción en una fase de trabajo adicional.

El procedimiento del invento para la obtención de fenoles puros, en ulterior desarrollo del procedimiento, descrito en la patente alemana 1.126.887, consiste en conducir los fenoles en bruto líquidos a temperaturas superiores a 45°C, por encima de catalizadores, dispuestos fijamente, que contienen grupos sulfónicos o semejantes grupos ácidos activos.

Estos catalizadores han sido desarrollados como intercambiadores de iones macroreticulares. Se componen, por ejemplo, de un copolímero de estírol-divinilbenzol como base y SO<sub>3</sub> como grupo activo. Se trata en parte de materiales porosos fuertemente ácidos, que en general se emplean en forma de bolitas.

Tales intercambiadores de iones macroreticulares se conocen, por ejemplo, bajo los nombres comerciales de "Amberlyst 15", "Amberlite 200" respectivamente "Lewatit SP 120" y se destinan especialmente para el empleo en soluciones no acuosas. Se ha comprobado que también pueden emplearse para catalizar reacciones orgánicas en soluciones no acuosas. Su estabilidad química en hidrocarburos alifáticos y aromáticos y en todos los demás disolventes usuales es extraordinariamente grande. Se habla en general de insolubilidad.

Ahora se ha encontrado que estos catalizadores de lecho sólido son técnicamente más adecuados para la purificación



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

de fenoles en bruto, que se obtienen en la disociación de hidroperóxidos de hidrocarburos alquilaromáticos en presencia de ácidos, como por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado o fuertes ácidos orgánicos, especialmente ácidos sulfónicos en forma líquida. Frente a la utilización de ácidos líquidos, el empleo de estos catalizadores de lecho sólido tiene la ventaja, de que son recorridos por el fenol sin que partes esenciales de este catalizador se arrastren simultáneamente con la corriente de fenol. Por esta razón, en general, no se necesita ninguna neutralización posterior. Por ello se suprime también el proceso adicional de trabajo, tal como es necesario en ácidos sulfónicos líquidos.

Si se disolviesen desprendiéndose ciertas porciones reducidas del catalizador del lecho sólido y descendiese por ello el valor del pH por debajo del valor del pH del fenol en bruto, se suministran adecuadamente pequeñas porciones de materias, actuantes alcalinamente, a este fenol en bruto, para elevar el valor del pH al valor original del pH del fenol en bruto. En lugar de la adición de materias actuantes alcalinamente la neutralización también puede ejecutarse con intercambiadores de aniones. Estas resinas de intercambio tienen que presentar naturalmente una resistencia estable contra materias orgánicas, como fenol. En casos especiales puede ser ventajoso ajustar el fenol en bruto a un valor de pH de 7 ó incluso por encima.

En la así llamada columna de fenol en bruto, el así llamado fenol en bruto se separa destilativamente de un residuo. Este así llamado fenol en bruto, al lado de numerosas impurezas ya mencionadas, contiene todavía cantidades mayores de

1 alfa-metilestírol. En una destilación extractiva de agua se ale  
ja del fenol en bruto por la cabeza, practicamente la totali-  
dad del alfa-metilestírol. En ello también pueden separarse ade  
5 más pequeñas porciones de otras impurezas del así llamado fenol  
en bruto. En el sumidero de esta columna permanece un fenol en  
bruto mejorado, que todavía contiene impurezas en el orden de  
valores de aproximadamente 3000 ppm. Estas impurezas, que en  
esencia se componen de cetona y especialmente contienen mayores  
10 porciones de mesitilóxido, no pueden separarse destilativamen-  
te. Por el contrario, si se conducen tales fenoles en bruto, a  
temperaturas entre 45°C y 200°C, preferentemente a 80 - 150°C,  
en forma líquida, por encima de tales catalizadores dispuestos  
fijamente, las impurezas se transforman químicamente en la su-  
15 perficie del catalizador. En general se producen productos de  
condensación más elevados, que son separables destilativamente  
del fenol puro. También pudo observarse que se producen peque-  
ñas proporciones de productos, que hierven fácilmente, También  
estos son fáciles de separar destilativamente.

20 Aunque ha resultado que adecuadamente el fenol debe  
conducirse adecuadamente en forma líquida por encima del catali-  
zador del lecho sólido, pudo comprobarse que también puede con-  
seguirse una buena eficacia cuando el fenol fluye en forma de  
gas por encima del catalizador del lecho sólido. En ello se tra-  
25 baja ventajosamente con presión reducida.

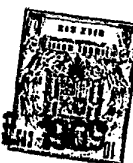
El efecto purificador de tales catalizadores del le-  
cho sólido depende especialmente de la temperatura y del tiem-  
po de permanencia del fenol líquido. A temperaturas más bajas  
la eficacia es menor que a temperaturas más altas. Por modifi-



1 cación del tiempo de permanencia del fenol líquido, es decir  
por variación de la velocidad de flujo, puede variarse el efec-  
to de purificación. Por combinación de un tiempo de permanencia  
5 medio y de una temperatura media pueden conseguirse efectos óp-  
timos de purificación, debiendo incluirse al mismo tiempo la -  
duración de vida del catalizador. Se ha descubierto, que deben  
utilizarse adecuadamente temperaturas entre 80°C y 150°C. va-  
riándose en los tiempos de permanencia del fenol en bruto en  
10 el catalizador entre 5 y 60 minutos. A temperaturas más altas,  
como por ejemplo 180°C, puede abreviarse fuertemente el tiempo  
de permanencia en el catalizador, siendo posibles tiempos de  
permanencia por debajo de un minuto. Por otra parte pueden ser  
necesarios tiempos de permanencia de más de un minuto para con-  
15 seguir el necesario efecto de purificación.

Puede trabajarse según el procedimiento del invento,  
conduciendo el fenol líquido, respectivamente en forma de va-  
por, solamente en cada caso por encima de uno de estos catali-  
zadores de lecho sólido.

20 Sin embargo, también es posible utilizar estos cata-  
lizadores en combinación, conduciendo, por ejemplo, el fenol  
en bruto, primeramente por encima de un "Amberlite" como cata-  
lizador de lecho sólido y a continuación de ello, adicional-  
mente por encima de un "Amberlyst" como catalizador del lecho  
25 sólido. Naturalmente que también pueden utilizarse combinacio-  
nes de otros catalizadores del lecho sólido. De ello pueden  
resultar ciertas ventajas para todo el efecto de purificación  
y esto porque la eficacia de los distintos catalizadores es  
30 en parte diferenciada. La purificación del fenol en bruto,



1 sin embargo, también puede ejecutarse de tal forma que se eje-  
 cuta en presencia de cantidades mínimas de ácidos líquidos, una  
 purificación previa y después este fenol en bruto, previamente  
 5 tratado, se conduce por encima de los catalizadores, dispuestos  
 fijamente. Las cantidades de ácido, que se emplean en ello, es-  
 tán situadas por debajo de 0,05% de peso. En general, en tal  
 método de trabajo combinado son suficientes cantidades de áci-  
 do en forma líquida de aproximadamente 0,01% de peso y por de-  
 10 bajo.

También es posible efectuar la purificación del fenol  
 en bruto de tal forma que se tratan los fenoles en bruto condu-  
 ciéndoles primeramente por encima de uno o también de varios ca-  
 talizadores de lecho sólido y a continuación de ello se trata  
 15 adicionalmente con ácidos líquidos en cantidades por debajo de  
 0,05%, preferentemente cantidades por debajo de 0,01%.

Como ya se ha expuesto, representa un gran papel la  
 temperatura de reacción respecto a la eficacia de los cataliza-  
 dores. Para la consecución de eficacias óptimas en la utiliza-  
 ción de una combinación de catalizadores, es posible emplear tem-  
 20 peraturas diferenciales. Esto significa que el fenol en crudo,  
 en el tratamiento previo con pequeñas cantidades de ácidos lí-  
 quidos, puede presentar una temperatura diferente a la de la  
 conducción sucesiva por encima de un catalizador de lecho sólido.  
 25 En general se elegirán las temperaturas, de tal modo que se  
 consigan efectos purificadores óptimos.

El producto de reacción, resultante después de la pu-  
 rificación, se elabora de manera usual para obtener fenol puro,  
 alejando los productos, que hierven fácilmente, en una columna  
 30



1  
5  
5  
previa de fenol puro y el fenol puro mismo se destila a conti-  
nuación de ello, por la cabeza de la columna de fenol puro. En  
el sumidero de esta columna de fenol puro permanecen los pro-  
ductos de punto de ebullición más alto, producidos durante la  
acción catalítica de los catalizadores de lecho sólido sobre  
las impurezas del fenol en bruto.

10  
El procedimiento según el invento no solo puede apli-  
carse en la purificación de fenol, que se obtiene en la diso-  
ciación de isopropilbenzolhidroperóxido, sino de igual manera  
también en fenoles, que han sido obtenidos en la disociación de  
hidroperóxidos de otros hidrocarburos alquilaromáticos, por -  
ejemplo, diisopropilbenzol, metilisopropilbenzol o isopropilnaf-  
talina.

#### 15 Ejemplo 1

15  
20  
25  
30  
1 kg del fenol, obtenido en la disociación de isopro-  
pilbenzolhidroperóxido en presencia de ácido, del que se sepa-  
raron por destilación las impurezas, de punto de ebullición in-  
ferior al del fenol, hasta donde se dejan separar por destila-  
ción y que después de ello contenía todavía 2800 mg de cetonas,  
calculadas como mesitilóxido, y una cantidad de otras impurezas  
en pequeña cantidad, se condujo por encima de un catalizador -  
del lecho sólido, que se componía del producto ya descrito con  
el nombre comercial de Amberlyst 15. La temperatura de reacción  
importó 120°C y el tiempo de permanencia del fenol con el cata-  
lizador del lecho sólido estuvo situada aproximadamente a 60  
minutos. Después de abandonar el catalizador del lecho sólido,  
el fenol se neutralizó con una pequeña cantidad de carbonato  
sódico pulverizado y después de ello se destiló. Primeramente



1 se desprende una cantidad previa de aproximadamente 5% y des-  
pués se obtiene hasta el final de la destilación, un fenol con  
muy buena solubilidad y con un contenido total de cetonas infe-  
rior a 10 mg/kg., calculado como mesitilóxido. Este fenol corres-  
5 ponde a las exigencias de pureza para los indicados objetos es-  
peciales.

Ejemplo 2

1 kg de un fenol en bruto, que fué obtenido de la ma-  
nera descrita en el Ejemplo 1 y que todavía contenía aproxima-  
10 damente 3300 mg de cetonas, calculadas como mesitilóxido, y una  
cantidad de otras impurezas en menor cantidad, se condujo por  
encima de un catalizador del lecho sólido, que se componía del  
producto ya descrito con el nombre comercial de Amberlite 200.  
La temperatura de reacción estuvo situada en 145°C y el tiempo  
15 de permanencia del fenol en el catalizador del lecho sólido im-  
portó aproximadamente 15 minutos. Después de la neutralización  
con lejía sódica acuosa, el producto de reacción se sometió a  
una destilación fraccionada. Después del desprendimiento de una  
20 cantidad previa de 5%, se obtuvo un fenol, que contenía aproxi-  
madamente 100 mg/kg de cetonas, calculadas como óxido de mesiti-  
lo.

Ejemplo 3

1 kg de un fenol en bruto, que había sido obtenido de  
la manera descrita en el Ejemplo 1 y que todavía contenía apro-  
25 ximadamente 2200 mg de cetonas, calculadas como óxido de mesi-  
tilo, y otras impurezas, se trató primeramente con ácido sulfú-  
rico concentrado, en una cantidad de 0,01%, durante dos horas  
a una temperatura de 120°C. Este fenol en bruto así tratado, se



1 condujo después por encima de un catalizador del lecho, que es-  
2 taba compuesto de Amberlyst 15. Después de un tiempo de perma-  
3 nencia de aproximadamente 5 minutos, el fenol en bruto ácido,  
4 que abandonó el catalizador del lecho sólido, se neutralizó con  
5 lejía sódica acuosa. Después de desprender una cantidad previa  
6 de 5%, pudo destilarse un fenol puro, que presentaba aproxima-  
7 damente 50 mg/kg de cetonas, calculadas como mesitilóxido.

#### Ejemplo 4

10 1 kg de un fenol en bruto, que había sido obtenido de  
11 la manera descrita en el Ejemplo 1 y que todavía contenía apro-  
12 ximadamente 3000 mg de cetonas, calculadas como mesitilóxido,  
13 y otras impurezas, se condujo a una temperatura de 130°C por  
14 encima de Amberlite 200, como catalizador de lecho sólido. El  
15 tiempo de permanencia del fenol en bruto en el catalizador del  
16 lecho sólido importó 10 minutos. Después de esto, este fenol  
17 en bruto se mezcló a la misma temperatura con 0,01% de ácido  
18 sulfúrico concentrado. Después de 2 horas se neutralizó con car-  
19 bonato sódico sólido. Después de desprender una cantidad pre-  
20 via de menos de 5%, hasta el final de la destilación se obtuvo  
21 un fenol puro, que contenía menos de 50 mg/kg de cetonas, cal-  
22 culadas como mesitilóxido.

#### Ejemplo 5

25 1 kg de fenol en bruto, que había sido obtenido de  
26 la forma descrita en el Ejemplo 1 y que todavía contenía apro-  
27 ximadamente 2500 mg de cetonas, determinadas como mesitilóxido,  
28 y otras impurezas, se destiló aproximadamente a 100 Torr. a  
29 través de una columna de cuerpos de relleno de una altura de  
30 50 cm., provista de una envuelta de vacío, rellena con una

1  
  
5  
  
10  
  
15  
  
20  
  
25  
  
30

mezcla de espirales de Brunswick y Amberlyst 15. Después de des-  
prender una cantidad previa de 5% aproximadamente, se obtuvo un  
fenol puro, que contenía por debajo de 100 mg/kg de cetonas, -  
calculadas como mesitilóxido.

N O T A  
=====

La presente patente de invención, comprende las si-  
guientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la preparación de fenoles pu-  
ros, que están casi libres de mesitilóxido, a partir de fenoles  
en bruto, obtenidos en la disociación de hidroperóxidos de hi-  
drocarburos alquilaromáticos, en presencia de ácidos, caracteri-  
zado porque los fenoles en bruto, líquidos o en forma de va-  
por, a temperaturas entre 45°C hasta 200°C, con preferencia a  
temperaturas entre 80°C y 150°C, se conducen por encima de ca-  
talizadores de lecho sólido, que se componen de intercambiado-  
res de iones macroreticulares, y que contienen grupos activos  
de ácidos sulfónicos o semejantes grupos ácidos activos, y la  
mezcla de reacción se destila seguidamente.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque el fenol en bruto, antes o después del trata-  
miento con catalizadores de lecho sólido, se trata con ácidos  
líquidos, especialmente ácido sulfúrico, en cantidades por de-  
bajo de 0,05%.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,  
caracterizado porque antes de la ejecución de la destilación,



- 9 ENE. 1969

- 12 -

1

se neutraliza la mezcla de reacción.

4.- Procedimiento para la preparación de fenoles puros.

5

Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Consta dicha memoria de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, - 9 ENE. 1969

10

CARLOS ROEB  
P.P.

15

20

25

30