

387330

24



P - 46.843

2248 S/VNF

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C07
SUBCLASE C

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de STAMICARBON N.V.

entidad holandesa

con domicilio en van der Maesenstraat 2, Heerlen, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN FENOL
A PARTIR DE UN ACIDO BENCENOMONOCARBOXILICO"

(Clase Internacional C07c)

22.5.73

- 1 -

POOR
QUALITY

387330

27 FEB 1954



Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un fenol por oxidación de un ácido bencenomonocarboxílico, p. ej., ácido benzoico o un ácido benzoico sustituido, o sales, ésteres o anhídridos de dichos ácidos en la fase líquida a una temperatura elevada, con un gas que contiene oxígeno en presencia de compuestos de cobre y, posiblemente, de compuestos de magnesio disueltos en la fase líquida, seguida por hidrólisis de los ésteres resultantes.

10 Tales materiales de partida aromáticos se denominan más adelante en esta memoria "ácido bencenomonocarboxílico", debiendo considerarse que en dicho término están incluidos sales, ésteres y anhídridos de dicho ácido.

15 Sabido es que en la oxidación y descarboxilación pirolítica de un ácido bencenomonocarboxílico, se forman ésteres de fenol y se libera fenol de los mismos por hidrólisis.

20 Durante dicha reacción se producen reacciones secundarias de los ésteres, que dan por resultado la formación de productos alquitranosos. Para que una operación continua de síntesis de fenol esté justificada económicamente, el ácido bencenomonocarboxílico y la sal o sales metálicas se recuperan de la mezcla de productos finales y se reciclan a la zona de reacción, y mientras tanto los productos alquitranosos se separan y se retiran del sistema.

30 Se ha propuesto hidrolizar el éster formado en la zona de oxidación poniendo en contacto bien sea la mezcla total de reacción o el éster separado de dicha

24.2.71.



mezcla con una solución acuosa de un ácido o base. Una desventaja de un tal procedimiento es que el fenol se obtiene luego en la forma de una solución acuosa que está contaminada con otras sustancias.

5 Se ha propuesto también efectuar la hidrólisis haciendo pasar vapor de agua a través de la mezcla de reacción, bien sea durante la oxidación o en un reactor de hidrólisis separado después de la reacción de oxidación. En el último procedimiento, sin embargo, se registra la precipitación de cobre y compuestos de cobre en el reactor de hidrólisis como resultado de lo cual el reactor se ve sometido a un rápido atascamiento y se retira de la corriente de procedimiento una cierta cantidad del valioso metal cobre. Una posible solución a este problema por la separación intermedia del cobre a partir de la mezcla de reacción antes que la mezcla de reacción entre en el reactor de hidrólisis es demasiado costosa, ya que tal separación tendría lugar a una temperatura que es sustancialmente menor que la temperatura que prevalece en las zonas de oxidación e hidrólisis, por lo que se requeriría proveer medios adicionales de enfriamiento y calentamiento.

15 De acuerdo con la invención, se prepara un fenol llevando a cabo la oxidación y descarboxilación pirolítica de un ácido bencenomonocarboxílico como se describe anteriormente en esta memoria, siendo introducido el producto de la reacción de pirólisis en la zona de hidrólisis a través de la cual se hace pasar vapor de agua sobrecalentado, p.ej. a una temperatura de aproximadamente 200°C, y a través de la cual se hace pasar también un

20

25

30

24.2.71.

387330

27 FEB 1971



gas que contiene oxígeno en cantidad suficiente a fin de que el cobre presente en la zona de hidrólisis se convierta a una condición bivalente, y/o se mantenga en ésta.

5 En tales condiciones, los ésteres presentes en la mezcla de reacción se hidrolizan rápidamente sin precipitación de cobre o de compuestos de cobre. La cantidad requerida de oxígeno para controlar la valencia del cobre de acuerdo con la invención depende de la cantidad de cobre contenida en la mezcla de reacción y de la temperatura. Generalmente, será suficiente de 1 a 25% en volumen de la cantidad de mezcla de gas que contiene oxígeno (preferiblemente aire) que se utiliza en la zona de reacción. El fenol liberado durante la hidrólisis puede, no obstante, reaccionar con la sal cúprica del ácido benzenomonocarboxílico utilizado, como consecuencia de lo cual se desprenden sub-productos indeseables que a su vez pueden polimerizarse en productos alquitranosos. Por ejemplo, el fenol reacciona con el benzoato cúprico, produciendo ácido fenoxi-benzoico. Manteniendo la temperatura en la zona de hidrólisis a aproximadamente 200°C, se consigue una condición óptima a la cual la reacción de hidrólisis transcurre con rapidez y las reacciones secundarias están suprimidas prácticamente.

10

15

20

25 En las condiciones reinantes, el fenol puesto en libertad durante la hidrólisis se halla en estado de vapor y abandona la zona de hidrólisis junto con el resto del vapor de agua y una parte del ácido carboxílico no convertido. El fenol puede recuperarse fácilmente de esta mezcla de vapores de modo conocido, por ejemplo por destilación. El ácido carboxílico no convertido,

30

24.2.71.



las sales metálicas y los productos alquitranosos quedan retenidos en la zona de hidrólisis. Este residuo se puede descargar periódicamente, o se puede tratar continuamente para proporcionar productos valiosos, tales como por ejemplo el ácido bencenomonocarboxílico y la sal o sales metálicas, los cuales pueden recuperarse; y el alquitrán se separa y se elimina del sistema. Tanto la oxidación como la hidrólisis pueden llevarse a cabo a la presión atmosférica o a presión elevada.

10 Si se desea, la mezcla de reacción puede hacerse pasar a través de un evaporador antes de su entrada en la zona de hidrólisis, separándose en dicho evaporador una parte del ácido bencenomonocarboxílico no convertido de la mezcla de reacción en forma de vapor. De este modo se reduce el volumen de la mezcla de reacción a hidrolizar, con lo que se hace menor la cantidad de ácido bencenomonocarboxílico que es necesario separar cuando se trata el residuo.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de fenol presenta varias ventajas sobre un procedimiento "húmedo" en el que se hacen pasar simultáneamente aire y vapor de agua a través de un reactor combinado de oxidación e hidrólisis, lo cual requiere un gran reactor debido a la introducción simultánea de aire y vapor de agua, dando por resultado una alta carga de gas. En el procedimiento "húmedo", el consumo de vapor de agua es grande debido a que no sólo se requiere vapor de agua para la reacción de hidrólisis, sino también para separar rápidamente el fenol formado de la mezcla de reacción, y también para asegurarse de

30
24.2.71.

387330

27



que la mezcla de reacción total entra en contacto con el vapor de agua. En el procedimiento "seco" de acuerdo con la invención, será suficiente un reactor de oxidación más pequeño debido a la menor carga de gas, y la cantidad de vapor de agua requerida en la zona de hidrólisis es menor debido a que el vapor de agua es sólo necesario para la hidrólisis. Además, construyendo la zona de hidrólisis como una columna, p.ej. una columna de platos, o como una cascada de pequeños reactores, es suficiente una cantidad relativamente pequeña de vapor de agua para que ésta se ponga en contacto con la totalidad de la mezcla de reacción a hidrolizar.

La construcción de la zona de hidrólisis como una cascada de pequeños reactores en la que se insufla vapor de agua en cada uno de los reactores, tiene además la ventaja de que escapa fenol en forma de vapor de cada reactor, por lo que no se produce la acumulación de una concentración de fenol relativamente alta, como puede ocurrir en la sección superior de una zona de hidrólisis en forma de columna.

Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención la velocidad de reacción en la zona de la reacción de oxidación es mayor que la velocidad correspondiente al procedimiento "húmedo" que se ha descrito anteriormente en esta memoria, como resultado de lo cual son posibles tiempos de permanencia más cortos en la zona de reacción y por consiguiente un reactor más pequeño. En la zona de la reacción de oxidación, puede utilizarse preferiblemente una concentración de cobre de aproximadamente 0,5% en peso y una concentración de magnesio comprendi

30
24.2.71.



da entre 1 y 4% en peso basada en el ácido bencenomonocarboxílico.

5 A continuación se describe e ilustra una realización de la invención en el dibujo que se adjunta, el cual es una representación esquemática del aparato utilizado.

10 Con referencia al dibujo, el ácido benzoico fundido y las sales de cobre y magnesio disueltas en el mismo se introducen por la tubería 1 en el reactor de oxidación A, y se introduce aire en éste por la tubería 2. En el reactor de oxidación, que se mantiene a una temperatura comprendida entre 230 y 240°C, se produce algo de hidrólisis del benzoato de fenilo primeramente formado a fenol debido a la acción del agua desprendida durante la reacción de oxidación. A la temperatura reinante y a la presión de reacción de 2,5 atmósferas, el fenol se encuentra en forma de vapor y sale del reactor por la tubería 4 junto con gases residuales, algo de vapor de agua y ácido benzoico. La mezcla líquida de reacción se descarga continuamente por la tubería 3 al evaporador B, y se hace pasar por la tubería 5 que contiene un refrigerante K, a la columna de hidrólisis C, mantenida a una temperatura de 200°C y a la presión atmosférica. Una pequeña cantidad de aire y vapor de agua se suministra a la misma por las tuberías 2a y 7, respectivamente. El fenol liberado por hidrólisis sale de la columna C por la tubería 6, el evaporador B y la tubería 4a. Una mezcla de vapores de fenol, ácido benzoico, benzoato de fenilo, agua y gases residuales se alimenta a la columna D por las tuberías 4 y 4a, y la mezcla se separa en gases residuales que se

30
24.2.71.

387330

27 FEB 1971



5 descargan por cabeza mediante la tubería 9 y fenol, que se hace pasar por la tubería 10 a una sección de purificación y almacenamiento (no representada). Un producto de colas de ácido benzoico con algo de benzoato de fenilo se hace volver al reactor de oxidación A por la tubería 11.

10 Desde la columna de hidrólisis C, un producto de colas que comprende ácido benzoico, sal o sales de cobre y magnesio, y alquitrán, se descarga continuamente por la tubería 8 a la sección de tratamiento de residuo, R, en la que se separa por ejemplo por extracción con agua o disolventes orgánicos y por separación y purificación subsiguientes, en ácido benzoico, que se recicla por las tuberías 12 y 11 al reactor A, en sales metálicas que pueden reciclarse al reactor A por la tubería 13, y
15 en alquitrán, que se descarga del sistema por la tubería 14. Por combustión de dicho alquitrán, se produce calor, que puede utilizarse para generación de vapor de agua.

20 Se da el siguiente Ejemplo de la invención, utilizando el aparato a que se hace referencia en el dibujo que se adjunta.

Un reactor de oxidación contenía 1000 kg de ácido benzoico, 10 kg de magnesio presentes en forma de compuestos y 8 kg de cobre presentes en forma de compuestos a una temperatura de 230-234°C. Se hicieron pasar
25 a su través 125 metros cúbicos normales/hora de aire, y se introdujo en el reactor una alimentación de reacción de 544,5 kg de ácido benzoico, 39,8 kg de benzoato de magnesio, 13,7 kg de benzoato cúprico y 13,9 kg de benzoato de fenilo.

24.2.71.

387330



Se obtuvo un producto de reacción en estado de vapor, que comprendía por hora 55 kg de dióxido de carbono, 10,7 kg de agua, 13,3 kg de benzoato de fenilo, 51 kg de fenol y 140 kg de ácido benzoico, y 362 kg/hora de mezcla de reacción se retiraron del reactor de oxidación y se enviaron a la columna de hidrólisis. En la columna de hidrólisis, mantenida a una temperatura de 200°C, se introdujeron 3,2 kg de aire y 22,9 kg de vapor de agua por hora, y se retiraron por cabeza 14,4 kg de agua, 49 kg de fenol y 193 kg de ácido benzoico por hora del reactor de hidrólisis, en forma de vapores. Como producto de colas se descargó por hora una mezcla de 13,7 kg de benzoato cúprico, 39,8 kg de benzoato magnésico, 1,0 kg de benzoato de fenilo, 58,1 kg de ácido benzoico, y 15,7 kg de alquitrán.

Se convirtieron 152,8 kg/hora de ácido benzoico, y se produjeron 106,5 kg/hora de fenol (calculado como fenol libre más fenol combinado como benzoato de fenilo), lo que correspondía a una eficiencia en fenol basada en el ácido benzoico, del 90%.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 17 de Enero de 1970, bajo el No 70 00 685, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que
24.2.71.

POOR
QUALITY

387330



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para la preparación
5 de un fenol a partir de un ácido bencenomonocarboxílico por oxidación y descarboxilación pirolíticas en fase líquida de tal ácido bencenomonocarboxílico, de un éster, sal o anhídrido del mismo con un gas que contiene oxígeno en presencia de compuestos de cobre y posiblemente
10 de magnesio disueltos, que comprende hidrolizar los ésteres así formados en una zona de hidrólisis mantenida a una temperatura elevada, a través de la cual se hace pasar vapor de agua sobrecalentado junto con una proporción de gas que contiene oxígeno suficiente para mantener el
15 cobre presente en la zona de hidrólisis en una condición bivalente.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gas que contiene oxígeno utilizando en la zona de reacción y en la zona de hidrólisis es aire, y la proporción de aire utilizada en la
20 zona de hidrólisis está comprendida entre el 1 y el 2,5% en volumen del aire utilizado en la zona de oxidación.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que al menos una parte del ácido
25 bencenomonocarboxílico o derivado del mismo se retira de

A large, stylized handwritten signature or scribble in black ink, located at the bottom left of the page. It consists of several overlapping loops and curves, characteristic of a cursive signature.

387330



la mezcla de reacción antes de introducir la mezcla de reacción en la zona de hidrólisis.

4.- Un procedimiento para la preparación de un fenol a partir de un ácido bencenomonocarboxílico.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

24 MAYO 1973

Madrid,

P. A.

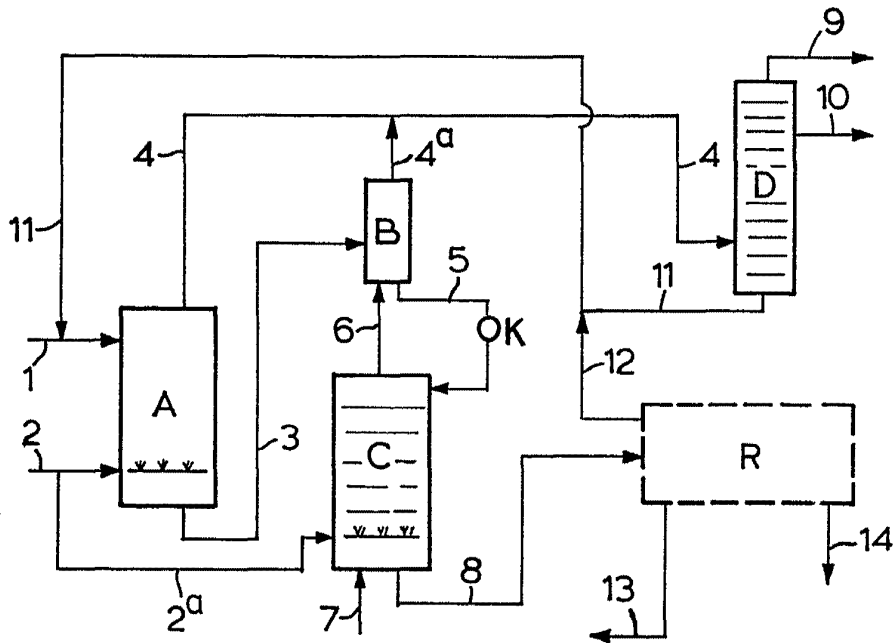
Alfonso de...
Por...

22.5.73

BPD/.

387330

27 FEB 1971
SIS 01



ALBERT C. DE KROMM
P.O. Postbus