

415422

10



P.- 54.443

RTD/54/EP
Case CG. 3293

Int. Cl.²: CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

F. C. 7-6-75

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

A nombre de BP CHEMICALS INTERNATIONAL LIMITED

entidad británica

establecida en Britannic House, Moor Lane, Londres,
EC2Y 9BU, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE FENOL"

(Clase Internacional CO7c)

25.6.73

- 1 -

415422



La presente invención se refiere a un procedimiento para mejorar la pureza del fenol producido por la descomposición de hidroperóxido de cumeno.

5 La producción de fenol por oxidación de cumeno y desdoblamiento del hidroperóxido resultante en presencia de un catalizador ácido es bien conocida. El producto de desdoblamiento contiene fenol y acetona como productos principales, junto con pequeñas cantidades de subproductos. La destilación fraccionada del
10 producto da como resultado fenol de suficiente pureza para la mayoría de los fines. No obstante, la preparación de ciertos productos, p.ej. difenilolpropano y policarbonatos, ha creado cierta demanda de fenol de pureza excepcionalmente alta.

15 En general, la pureza del fenol se determina en ensayos coloreados basados en la sulfonación y la cloración del fenol, ensayos que son excepcionalmente sensibles a las impurezas formadoras de color. Un fenol se considera como muy puro cuando no produce prácticamente color alguno en estos ensayos. Si bien la
20 purificación del fenol ha llevado consigo generalmente etapas sucesivas de destilación fraccionada, ha sido siempre necesario incluir una etapa especial para separar las impurezas formadoras de color. Los tratamientos que se han utilizado incluyen el tratamiento con
25

415422



un agente de condensación sólido, tal como sílice/alú
mina o resinas de intercambio de ion. Tales tratamien
tos no han resultado nunca totalmente satisfactorios
debido a su elevado coste, a la dificultad de regene-
5 ración y a la eliminación incompleta de las impurezas.

Se ha encontrado ahora que las impurezas for
madores de color así como otras impurezas detectables
por cromatografía de gases se pueden separar del fenol
por destilación en ciertas condiciones para dar un pro
10 ducto de fenol final que cumple satisfactoriamente los
ensayos más rigurosos para color debido a sulfonación
y cloración.

Así, de acuerdo con la presente invención,
se proporciona un procedimiento para la purificación
15 de fenol obtenido a partir del desdoblamiento ácido
del hidroperóxido de cumeno y que contiene impurezas
formadoras de color y solubles en agua que hierven en
tre 152° y 182°C, que comprende someter el fenol, que
se ha liberado de acetona, agua, óxido de mesitilo,
20 cumeno y metil-estireno, a una destilación en la que
las impurezas formadoras de color solubles en agua se
mantienen dentro de una parte sustancialmente anhidra
de la columna en condiciones de destilación durante
un período de tiempo tal que se concentren las impure
25 zas y se descompongan al menos parcialmente en produc

415422 10



tos de descomposición que contengan óxido de mesitilo, separar un producto de fondo que comprende fenol libre de impurezas formadoras de color y solubles en agua que hierve entre 152° y 182°C, y una fracción de cabezas que contiene productos de descomposición que hierven a temperatura inferior en presencia o ausencia de dichas impurezas, y separar después de ello el fenol de los productos de descomposición y desdoblamiento que hierven a temperatura más alta.

10 En una realización preferida de la invención, la destilación del fenol que contiene impurezas formadoras de color y solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C para concentrar y descomponer las impurezas se puede efectuar simultáneamente en una parte anhidra de una columna de destilación que opera continuamente destilando fenol bruto, u otra columna con salida de cabezas, provista de una sección ampliada de arrastre con vapor de agua para proporcionar un tiempo mayor de permanencia en la columna. Por columna de destilación con sección ampliada de arrastre con vapor de agua, dentro del contexto de la presente solicitud de patente, se entiende una columna que lleva incorporada una sección de arrastre con vapor de agua provista de más platos que los requeridos para desempeñar su función normal. Así, en una columna que opera continuamente

415422

10



te separando fenol de acetona, agua, cumeno, óxido de metisilo y metil-estireno, la sección de arrastre con vapor de agua de la columna está provista con placas adicionales además y por encima de las necesarias para
5 realizar la separación antes mencionada. La alimentación a esta columna puede ser, por ejemplo, el producto de desdoblamiento lavado y puede contener acetona, agua, óxido de mesitilo, cumeno y metil-estirenc. En la columna, estos componentes se separan en la frac-
10 ción de cabezas dejando solamente fenol y productos de desdoblamiento que hierven a temperatura más alta, que contienen impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C, en una parte anhidra de la columna. El fenol, exento de impurezas
15 formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C, se recupera por el fondo de la columna y se purifica adicionalmente por separación de las im-
purezas que hierven a temperatura superior. Los productos de descomposición que hierven a temperaturas más
20 bajas en ausencia sustancial de dichas impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C, se separan en la fracción de cabezas.

En una segunda realización preferida de la invención, se eliminan las impurezas formadoras de co-
25 lor solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C

415422



llevando a cabo una destilación fraccionada a fondo de una fracción que contiene fenol, de la que se han eliminado ya agua, acetona, óxido de mesitilo, cumeno y metil-estireno. Por destilación fraccionada a fondo se entiende una etapa de destilación en la cual se se-
5 paran como productos de fondo fenol purificado que contiene solamente productos de descomposición y de desdoblamiento que hierven a temperatura más alta, y las impurezas formadoras de color solubles en agua que
10 hierven entre 152° y 182°C a la presión normal y sus productos de descomposición que hierven a temperatura inferior, junto con una cantidad sustancial de fenol, se separan como una fracción de cabezas en condiciones sustancialmente anhidras. En esta destilación fraccio-
15 nada a fondo, el fenol que se ha liberado de acetona, agua, óxido de mesitilo, cumeno y metil-estireno, se somete a una destilación en la cual las impurezas for- madoras de color solubles en agua se mantienen dentro de la columna en condiciones de destilación durante
20 un período de tiempo tal que se concentren las impure- zas y se descompongan al menos en parte las mismas en productos de descomposición que contienen óxido de me- sitilo. Esta etapa se puede introducir en cualquier punto adecuado de la secuencia de destilación conven-
25 cional. La cantidad exacta de fenol separado en la

415422

10



fracción de cabezas dependerá de los parámetros de la columna empleada en particular. Así, con una columna que tenga quince platos de arrastre con vapor de agua y diez platos de rectificación, y con una proporción de reflujo a alimentación de aproximadamente dos, se separará como destilado un máximo de aproximadamente 10% en peso del fenol contenido en la alimentación. Puntos adecuados incluyen una etapa inmediatamente posterior a la destilación que separa la acetona bruta del fenol bruto, o inmediatamente anterior a la destilación final de colas del fenol, dependiendo la elección de la localización de los aspectos económicos de la secuencia que se considere en particular. Las impurezas contenidas en el fenol y sus productos de descomposición que hierven a temperatura más baja se concentran en la fracción de cabezas, mientras que el fenol, exento de impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C, se recupera por el fondo y se purifica por separación de las impurezas que hierven a temperatura superior.

Con objeto, adicionalmente, de descomponer las impurezas contenidas en la fracción de cabezas procedente de la etapa de destilación fraccionada a fondo y de recuperar el fenol contenido en aquélla, se prefiere recircular al procedimiento la fracción

415422



de cabezas de tal modo que no lleguen a acumularse por
concentración las impurezas indeseables. Esto puede
lograrse adecuadamente por reciclo de la fracción de
cabezas hasta un punto tal de la secuencia de destila
5 ción en el que las impurezas tenderán a concentrarse
en condiciones de temperatura relativamente alta y en
ausencia de agua. En estas condiciones, las impurezas
formadoras de color condensan o se descomponen en im-
purezas que hierven a temperatura superior y a tempera
10 tura inferior, las cuales se pueden separar sin difi-
cultad, y así no se acumulan indefinidamente en un pro-
cedimiento que opere de manera continua, esto es, que
aquéllas alcanzan una concentración "estacionaria" en
la que la velocidad de descomposición es igual a la
15 velocidad con que entran las impurezas en el sistema.
Un punto muy conveniente en la secuencia de destila-
ción en el que se puede introducir la fracción de ca-
bezas procedente de la etapa de destilación fracciona-
da a fondo es la columna de operación continua que se
20 para fenol de acetona, agua, cumeno, óxido de mesitilo,
y metil-estireno y que tiene una zona anhidra en la
sección de arrastre con vapor de agua, por debajo del
punto de alimentación. Es ventajoso, adicionalmente,
introducir un ácido, p.ej., ácido cítrico, o un álca-
25 li, p.ej. fenato de sodio, para catalizar la descompo

415422



1973

sición de las impurezas contenidas en la fracción de cabezas de la etapa de destilación fraccionada a fondo. Alternativamente, la fracción de cabezas se puede separar como producto de fenol de calidad inferior y puede utilizarse como tal.

Alternativamente, o en adición a las dos realizaciones de la invención anteriormente descritas, las impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C se pueden eliminar en una columna de deshidratación de fenol manteniéndolas dentro de una parte sustancialmente anhidra de la columna durante un período de tiempo tal que se concentren las impurezas y se descompongan al menos en parte las mismas en productos de descomposición que contienen óxido de mesitilo, y separando una corriente lateral fenólica que contiene impurezas no descompuestas en un punto en el que la concentración de agua es inferior a aproximadamente 10%. Por el fondo de la columna se separa fenol libre de impurezas formadoras de color solubles en agua pero que contiene productos de descomposición que hierven a temperatura más alta y otros sub-productos que hierven a temperatura más alta, y después de ello purifica adicionalmente por separación de los compuestos que hierven a temperatura más alta. Por cabeza se separan los productos de descomposición



415422

que hierven a temperatura más baja. La corriente lateral se puede recircular a la columna que opera continuamente separando el fenol de acetona, agua, cumeno, óxido de mesitilo y metil-estireno para la descomposición ulterior de las impurezas en la zona anhidra de la sección de arrastre con vapor de agua de la columna. La separación de una corriente lateral fenólica elimina también ventajosamente otras impurezas tales como ácidos orgánicos, p.ej., los ácidos fórmico y acético.

El producto base que comprende fenol exento de impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152° y 182°C, se puede separar como corriente lateral procedente de la columna de destilación, y puede separarse bien en forma de líquido o de vapor.

El tipo de impurezas separadas del fenol en el procedimiento de la invención son aquéllas que tienen una volatilidad relativa demasiado próxima a la del fenol para que puedan separarse en una columna de destilación que separe óxido de mesitilo, cumeno y metil-estireno de fenol en condiciones anhidras, y demasiado solubles en agua para que puedan ser separadas por destilación hidroextractiva. Tales compuestos incluyen diacetona-alcohol y muchos carbonilos, en particular compuestos de α -dicarbonilo y α -hidroxi-carbo

415422

76



nilo y otros de estructura desconocida, todos los cuales son formadores de colores indeseables en los ensayos de cloración y sulfonación.

El Ejemplo que sigue ilustra la invención.

5 En dicho Ejemplo, se utilizaron los procedimientos siguientes para los ensayos coloreados de sulfonación y cloración:

El Ensayo de Sulfonación

10 Una porción de fenol fundido de 20 ml se pipetea en el interior de una rama de un recipiente de reacción en forma de cruz y se mantiene durante 10 minutos a 45°C, después de lo cual se pipetea 20 ml de ácido sulfúrico concentrado de calidad de reactivo para análisis en el interior de otra rama, y se hace el vacío en el recipiente de reacción. Se mezclan rápidamente los dos líquidos por vertido hacia adelante y hacia atrás entre las dos ramas, y se deja que la temperatura se eleve espontáneamente. Al cabo de 4 minutos, se quita el vacío y la mezcla se agita lentamente durante 1 minuto para contribuir al escape de las burbujas de aire. Se continúa la agitación durante 5 minutos en un baño de refrigeración a 20°C. Se transfiere la mezcla a una cubeta de espectroscopio de 20 mm y se mide la densidad óptica contra agua como patrón, 25 a 532 nm. Los resultados se expresan en porcentaje de

415422

10



transmisión.

El Ensayo de Cloración

Se pesa una muestra de 10 g de fenol en un tubo de absorbedor y se calienta a 45°C. Se introduce cloro gaseoso hasta que se han absorbido 3,6 g de cloro. Se mide la densidad óptica de la solución utilizando una cubeta de 10 mm contra ciclohexano a longitudes de onda comprendidas entre 550 y 490 nm en escalones de 5 nm. El resultado se expresa como densidad óptica en el máximo, dando la longitud de onda del máximo.

Ejemplo

Un fenol anhidro purificado parcialmente, procedente del desdoblamiento ácido de hidroperóxido de cumeno y liberado de óxido de mesitilo, cumeno, metil-benzofurano y metil-estireno por destilación hidro extractiva convencional seguida por deshidratación, y exento también de hidroxiacetona pero conteniendo productos de desdoblamiento que hierven a temperatura más alta y cantidades traza de impurezas formadoras de color espontáneo solubles en agua que hervían a temperaturas próximas al punto de ebullición del fenol, se dividió en dos porciones, una de las cuales se sometió directamente a una destilación convencional de separación de cabezas y colas en la que la alimentación se introduce en el 5º plato de una columna que trabaja

415422



continualmente a presión inferior a la atmosférica y que está provista de un re-hervidor en el fondo, el fenol producido se separa como una corriente lateral líquida 25 platos por encima del fondo, estando coronada la salida de la corriente lateral por una sección
5 de pasteurización de 5 platos que operan a reflujo casi total, purgándose del destilado un máximo de aproximadamente 5% (basado en el fenol de alimentación) de fenol e impurezas que hierven a temperatura baja, que
10 se recircula para recuperación de fenol a partir de dicho 5%. Por el fondo de la columna se separan fenol e impurezas que hierven a temperatura elevada por otra corriente de purga, y se recirculan para la recuperación del contenido de fenol.

15 La alimentación a la columna es aproximadamente de 13000 kg/h; el producto líquido separado del plato 25 asciende a 12000 kg/h; 34000 kg/h de vapores se retiran por cabeza de la columna, se condensan y retornan como reflujo, del cual se recircula una purga de aproximadamente 500 kg/h para recuperación de fe
20 nol y se separa una purga de aproximadamente 500 kg/h por el fondo de la columna que se recircula para recuperación del fenol.

25 La otra porción se sometió a una destilación fraccionada a fondo introduciéndola como alimentación

415422



en una columna que trabaja continuamente, constituida
 por 20 platos de arrastre con vapor de agua y 5 platos
 de rectificación, que trabajaba con una proporción de
 reflujo de 20:1, y con una extracción por cabeza de 5%
 5 a 10% de la alimentación, y el producto de fondo de es-
 ta operación se sometió luego a la misma destilación
 convencional de separación de cabezas y colas como por-
 ción principal, para dar un destilado de fenol de pro-
 piedades mejoradas como producto final. El destilado
 10 procedente de la columna de destilación fraccionada se
 recicló a la columna de destilación convencional que
 trabajaba continuamente que separaba acetona, agua,
 cumeno, metil-estireno, y óxido de mesitilo del fenol
 y componentes que hervían a temperatura elevada del
 15 producto de desdoblamiento con condiciones anhidras en
 la zona de arrastre con vapor de agua, es decir, por
 debajo del punto de entrada de la alimentación.

20	Color de Sulfo- nación % de Transmisión a 532 nm	Color de Clora- ción Densidad Optica a 495 nm
	Fenol obtenido como pro- ducto final, sin desti- lación fraccionada a fon- do	88 0,78
25	Fenol obtenido como pro- ducto final, con desti- lación fraccionada a fon- do	96,5 0,13

25.6.73

- 14 -

415422



Los resultados muestran que se obtiene fenol de gran pureza cuando el fenol que se ha liberado de acetona, agua, óxido de mesitilo, cumeno y metil-estireno se somete, además de una destilación convencional de separación de colas, a una destilación fraccionada a fondo en la que las impurezas formadoras de color solubles en agua se mantienen en el interior de la columna en condiciones de destilación durante un período de tiempo tal que se concentren las impurezas y se descompongan al menos en parte las mismas en productos de descomposición que contienen óxido de mesitilo, separándose las impurezas residuales y sus productos de descomposición que hierven a temperatura inferior en la fracción de cabezas. La operación continua a lo largo de varios meses no ocasionó empeoramiento alguno en la pureza del fenol producido, lo que era una indicación de que dichas impurezas formadoras de color solubles en agua, recirculadas con el destilado purgado de la columna de fraccionamiento a fondo del fenol, no se acumulaban indefinidamente.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña el 1 de Junio de 1.972, bajo el Número 25598/72, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25.6.73

415422



1973

REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la purificación de fenol obtenido a partir del desdoblamiento ácido del hidroperóxido de cumeno y que contiene impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152º y 182ºC, que comprende someter el fenol que se ha liberado de acetona, agua, óxido de mesitilo, cumeno
15 y metil-estireno a una destilación en la que las impurezas formadoras de color solubles en agua se mantienen dentro de una parte sustancialmente anhidra de la columna en condiciones de destilación durante un período de tiempo tal que se concentren las impurezas y se
20 descompongan al menos en parte las mismas en productos de descomposición que contienen óxido de mesitilo, se parar un producto de fondo que comprende fenol libre de impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152º y 182ºC y una fracción de cabezas
25 que contiene productos de descomposición que hierven

25.6.73

- 16 -

415422

10 JUL.



a temperatura inferior en presencia o ausencia de dichas impurezas, y después de ello separar el fenol de los productos de descomposición y de desdoblamiento que hierven a temperatura superior.

5 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1ª en el que la destilación del fenol que
contiene las impurezas formadoras de color solubles
en agua para concentrar y descomponer las impurezas se
efectúa simultáneamente en una parte anhidra de una
10 columna de destilación que opera continuamente desti-
lando fenol bruto, u otra columna con extracción por
cabeza, provista de una sección ampliada de arrastre
con vapor de agua para proporcionar un tiempo de per-
manencia aumentado en la columna.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 2ª en el que la alimentación a la columna
de destilación que destila fenol bruto u otra columna
con extracción por cabeza es el producto de desdobra-
miento lavado que contiene acetona, agua, óxido de me-
20 sitilo, cumeno y metil-estireno, compuestos que se se-
paran en la fracción de cabezas dejando sólo fenol y
productos de desdoblamiento que hierven a temperatura
superior que contienen impurezas formadoras de color
solubles en agua en una parte anhidra de la columna.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei

25.6.73

- 17 -

415422

10



vindicación 1ª en el que las impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152º y 182º C se eliminan llevando a cabo una destilación fraccionada a fondo, como se ha definido anteriormente en esta memoria, del fenol libre de acetona, agua, óxido de mesitilo, cumeno y metil-estireno.

5
10
5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª en el que la destilación fraccionada a fondo se efectúa inmediatamente antes de la destilación final de separación de colas del fenol o inmediatamente después de la destilación que separa la acetona bruta del fenol bruto.

15
6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª y 5ª en el que la fracción de cabezas procedente de la destilación fraccionada a fondo se recircula al procedimiento de tal modo que las impurezas no se acumulan por concentración.

20
7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª en el que la fracción de cabezas se recircula a un punto en la secuencia de destilación en el que las impurezas tienden a concentrarse en condiciones de temperatura relativamente alta y en ausencia de agua.

25
8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei

25.6.73

- 18 -

415422

10



73

5 vindicación 7ª, en el que la fracción de cabezas se recircula a la sección de arrastre con vapor de agua de una columna que opera continuamente separando fenol de acetona, agua, cumeno, óxido de mesitilo y metil-estireno y que tiene una zona anhidra en la sección de arrastre con vapor de agua por debajo del punto de entrada de la alimentación.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª en el que se introduce un ácido o un álcali en la columna que separa el fenol de acetona, cumeno, óxido de mesitilo y metil-estireno.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª en el que el ácido es ácido cítrico.

15 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª en el que el álcali es fenato de sodio.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4ª y 5ª en el que la fracción de cabezas de la destilación fraccionada a fondo se separa como un producto de fenol de calidad inferior.

25 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª en el que las impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152º y 182º C se eliminan en una columna de deshidratación de fenol manteniéndolas en una parte sustancialmente anhidra

25.6.73

- 19 -

415422



5 de la columna durante un período de tiempo tal que se concentren las impurezas y se descompongan al menos en parte las mismas en productos de descomposición que contienen óxido de mesitilo y separando una corriente lateral fenólica que contiene las impurezas residuales en un punto en el que el contenido de agua es inferior a aproximadamente 10% en peso.

10 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13ª en el que la corriente lateral fenólica se recircula a la sección de arrastre con vapor de agua de la columna que opera continuamente separando fenol de acetona, agua, cumeno, óxido de mesitilo y metil-estireno para la descomposición adicional de las impurezas.

15 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el producto base que comprende fenol libre de impurezas formadoras de color solubles en agua que hierven entre 152º y 182ºC se separa como corriente lateral de la columna de destilación.

20 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª en el que la corriente lateral se separa en forma de líquido o en forma de vapor.

25 17ª.- Un procedimiento para la purificación de fenol.

25.6.73

- 20 -

SM

415422



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

5

Madrid,

10 JUN 1973

P.A.

Cecilia de Elizaburu
Per. V. C. C.

MAL/25.6.73

- 21 -