

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96 280

REQUERENTE: STAMICARBON B.V., holandesa, com sede em
Mijnweg 1, 6167 AC Geleen, Holanda

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de um fenol"

INVENTORES: Wim Buijs, Leon Hubertus, Barbara Frijns e
Matthias Robert Jozef Offermanns

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.
Holanda, em 19 de Dezembro de 1989 sob o nº 8903098

71 948
6241 PT



PATENTE Nº 96 280

"Processo para a preparação de um fenol"

para que

STAMICARBON B.V., pretende obter privi-
légio de invenção em Portugal.

R E S U M O

A invenção refere-se a um processo para a preparação de um fenol por uma descarboxilação oxidativa, na fase líquida, do ácido arilcarboxílico correspondente na presença de um catalisador contendo Cu dissolvido, sendo o fenol obtido por uma etapa de hidrólise. A parte característica do processo compreende os seguintes passos de processo:

- a) oxidação catalítica a 120-190°C;
- b) um passo de redução e hidrólise a 225-270°C.

DESCRIÇÃO



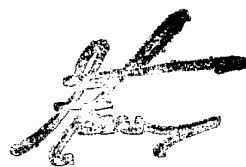
A invenção refere-se a um processo para a preparação de um fenol por descarboxilação oxidativa, na fase líquida, do ácido aril carboxílico correspondente na presença de um catalisador dissolvido contendo Cu, sendo o fenol obtido por uma etapa de hidrólise.

A preparação de um fenol por descarboxilação oxidativa é conhecida desde há longo tempo. A NL-B-90 684 já divulgou um tal processo, com oxidação, descarboxilação e hidrólise sendo todos realizados numa única etapa do processo, a uma temperatura de pelo menos 200°C e preferivelmente 230-250°C.

O chamado processo de fenol da Dow foi o assunto de algumas publicações de patentes, que visaram eliminar o inconveniente principal do processo acima, isto é, a formação de alguns subprodutos, principalmente na forma de alcatrão.

A NL-A-70.00685, por exemplo, divulga um processo em duas etapas para a preparação de um fenol a partir de um ácido benzeno monocarboxílico. Primeiro, a oxidação e a descarboxilação são simultaneamente efectuadas a uma temperatura de 230-240°C. O benzoato de fenilo, correspondente, obtido é subsequentemente hidrolisado na presença de oxigénio a uma temperatura de aproximadamente 200°C.

A NL-A-78.07199 descreve um processo para a preparação de um fenol na base de um processo em três etapas. Primeiro é realizada uma oxidação, na ausência de água, a uma temperatura de preferivelmente 120-170°C; então uma descarboxilação na ausência de oxigénio e água a uma temperatura, preferivelmente, mais baixa do que 220°C, e a terceira etapa compreende a hidrólise do benzoato de arilo obtido, realizada na ausência de oxigénio e preferivelmente a uma temperatura de aproximadamente 220°C. De acordo com a requerente da patente acima mencionada, a presença de água na descarboxilação deve ser evitada, o que é conseguido pela adição de um agente desidratante por uma destilação azeotrópica com um hidrocarboneto extra adicionado, ou por esgotamento com um gás seco, inerte.



Porém, todos os processos citados não foram capazes de realizar a formação de fenol a um alto rendimento de uma maneira economicamente perfeita.

De acordo com a NL-A-78.07199, por exemplo, é usada uma quantidade muito grande de catalisador, tal que este toma a forma de uma fase sólida, separada, ao invés de uma homogênea, com todas as consequências da mesma (inclusive uma separação difícil, da mistura de reacção, dos óxidos de metal formados). Além disso, os processos empregados para evitar a presença de água na descarboxilação são bastante onerosos e trabalhosos; os altos rendimentos citados não podem ser reproduzidos.

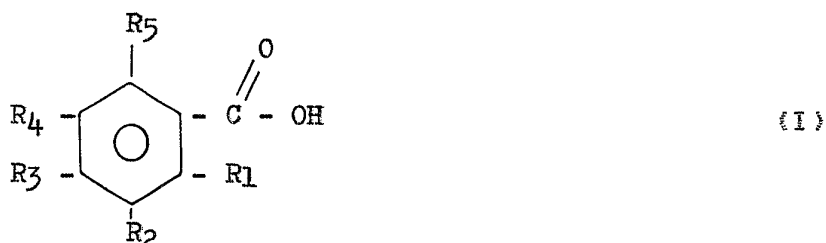
O processo de acordo com a invenção fornece um processo para a preparação de um fenol do ácido arilcarboxílico correspondente em que os inconvenientes encontrados nos processos acima mencionados são eliminados. Portanto, é obtido um processo em que são combinadas altas selectividades de preparação com uma concretização economicamente atraente. O processo de acordo com a invenção é caracterizado pelo facto de serem realizadas as seguintes etapas do processo:

- a) oxidação de catalisador a uma temperatura de 120-190°C;
- b) reacção do ácido arilcarboxílico em questão com o catalisador oxidado da etapa a), realizada na ausência de oxigénio e com a ajuda de água, a uma temperatura de 225-270°C.
- c) separação do fenol assim obtido e reciclagem do catalisador (reduzido) para a etapa a).

Por realização do processo, desta maneira, é obtido um processo em duas etapas: primeiro uma oxidação, então, formação combinada (intermediária) do carboxilato de arilarilo (a redução) e hidrólise deste éster num fenol. A combinação do éster com a hidrólise no fenol tem um efeito positivo sobre o rendimento global. Além disso, o número de etapas separadas do processo é reduzido em comparação com o processo descrito em NL-A-78.07199. Evidentemente estas etapas do processo (redução e hidrólise) de acordo com a invenção, sob as condições como

delineadas, podem também ser efectuadas separadamente (o que pode tornar possível aplicar algumas variações nas condições da reacção para a redução comparadas com aquelas para a hidrólise), mas a possibilidade de usar um reactor único para as reacções combinadas é de maior vantagem.

Aqui e abaixo, o ácido arilcarboxílico é entendido como sendo um composto que tem a seguinte estrutura:



onde R_1 a R_5 podem ser hidrogénio (com a condição de que pelo menos R_1 ou R_5 seja hidrogénio) ou os seguintes grupos, substituídos ou não, que têm uma chamada constante de Hammett entre -1 e +2. Uma descrição deste valor de Hammett ou ,que representa uma medida da influência do grupo sobre a reactividade do ácido arilcarboxílico, pode ser encontrada em J. March, Advanced Organic Chemistry 1989, páginas 242-250; é feita referência em particular à tabela 4 na página 224. Os grupos que podem ser usados, portanto, são: alquilo C_1 - C_4 , cicloalquilo, arilo, arilalquilo, amino, halogénico, nitro.

Sais, ésteres e anidridos de (I) são também adequados, enquanto os grupos podem também estar ligados por um sistema de anel, como é o caso por exemplo no ácido naftalenocarboxílico. De modo similar, os ácidos poliarilcarboxílicos, tais como ácido trimetílico e ácido pirometílico, podem ser usados como materiais de partida. As misturas dos ácidos arilcarboxílicos descritas acima também são apropriadas para a aplicação do processo de acordo com a invenção.

A invenção refere-se particularmente a um processo para a

conversão de ácido benzóico não substituído (R_1 a R_5 - hidrogénio) no fenol não substituído correspondente.

A oxidação do catalisador contendo Cu, com conversão de arilcarboxilato de Cu(I) em arilcarboxilato de Cu(II), é uma primeira etapa da reacção no processo. Ela provoca um aumento no grau de oxidação do cobre (de 1+ a 2+), enquanto uma parte arilcarboxilato extra é incorporada no catalisador contendo Cu. As condições do processo para isto necessitam de ser escolhidas tal que, por um lado a reacção possa ser realizada na fase líquida (isto é, acima do ponto de fusão do ácido arilcarboxílico que deve ser convertido), mas por outro lado a uma tal temperatura que as etapas a seguir (a saber redução e hidrólise) não possam ocorrer ainda. Este último requisito torna necessário evitar temperaturas acima de 190°C, e certamente aquelas acima de 210°C, na primeira etapa do processo. Para evitar ainda mais as seguintes etapas e suprimir reacções laterais, a oxidação do catalisador deve ser realizada na ausência (virtual) do fenol a ser formado. A presença do fenol (por exemplo em virtude de fluxos de reciclagem) na oxidação pode dar origem à formação de subprodutos alcatroentos que afectam adversamente a selectividade global.

A oxidação de Cu(I) a Cu(II) processa-se bem, particularmente se realizada usando um gás contendo oxigénio. Ar, seja ou não enriquecido com oxigénio, é muito adequado para isso. Um tal gás pode ser passado através do líquido contendo Cu, por exemplo em uma coluna de bolhas. A pressão aplicada não é crítica, mas em geral uma pressão elevada será escolhida de modo a acelerar o processo de oxidação. Pressões de 0,1-2,5MPa, portanto, são adequadas.

Um processo alternativo e muito adequado para provocar a conversão de Cu(I) em Cu(II) é usar o efeito de um potencial eletroquímico, em cujo caso o roubo de um electrão permite que ocorra a conversão desejada do cobre.

A requerente verificou que para a conversão de Cu(I) a Cu(II) usando um gás contendo oxigénio (ou outros dispositivos pelos quais a oxidação do Cu pode ser efectuada por um grupo

oxigénio) deve ser dada preferência ao uso de uma deficiência de oxigénio, relativamente à quantidade de Cu(I) no catalisador. Desta maneira, é garantido que nem todo o Cu está na forma de Cu(II). É particularmente desejável oxidar 30-95% do Cu(I) a Cu(II). Para a conversão electroquímica de Cu(I) a Cu(II) verificou-se que uma tal medida era desnecessária.

A quantidade de catalisador contendo Cu deve ser escolhida de modo que por um lado, é obtida uma boa actividade, mas por outro lado não deve ser tão grande de modo a dar origem à presença de uma fase separada de catalisador sólido durante todo o processo. No processo homogéneo o catalisador é dissolvido na mistura de reacção embora seja permitido algum excesso na etapa de oxidação (quando a temperatura é muito mais baixa do que na etapa seguinte). A concentração de cobre (como um metal) na etapa de oxidação é, portanto, 0,5-15% em peso, mais preferivelmente 1-10% em peso; e idealmente o processo é realizado usando uma concentração de cobre entre 1,5 e 8% em peso (todos os valores são relativos à mistura da reacção na etapa de oxidação).

Pode haver vantagem em usar um catalisador contendo um co-catalisador além de cobre. Este co-catalisador pode ser escolhido em particular entre os grupos V, VI, VII e VIII, assim como entre o grupo dos lantanídeos e actinídeos do Sistema Periódico de Elementos. Estes componentes afectam a capacidade oxidativa do Cu no catalisador. Além disso, podem ser usados promotores, sendo as substâncias adequadas, em particular, os metais alcalinos (terrosos), tais como Mg ou Li.

É especialmente preferível oxidar o catalisador contendo Cu, de acordo com qualquer um dos processos descritos acima, a uma temperatura de 150-180°C.

A segunda etapa no processo de acordo com a invenção compreende uma combinação de uma redução (produzindo o carboxilato de arilarilo) e hidrólise no fenol, com separação de dióxido de carbono (CO₂). A partir daqui o carboxilato de arilarilo é entendido como sendo um composto que tem a seguinte estrutura



onde O_1 e O_2 é um grupo arilo, substituído ou não substituído, como encontrado na estrutura (I). Quando se realiza a etapa de redução e hidrólise separadamente (como em NL-A-78.017199) primeiro são formados os ácidos o-, m- e p-arilcarboxi-arilcarboxílicos, que são os produtos de dois ácidos arilcarboxílicos acoplados um ao outro. Os produtos o- e p- são convertidos no fenol correspondente pela hidrólise subsequente. Os produtos m-, que são formados numa quantidade de 25-50% dos produtos, não podem, sob as condições de processo indicadas, ser convertidos nos fenóis correspondentes.

Parece provável que a escolha das condições do processo na segunda etapa de acordo com a invenção resulte numa forte supressão da formação dos produtos m- e p-. O produto o- é imediatamente, sob as condições do processo da invenção, convertido no fenol correspondente. Se não for aplicada água na dita redução, são formados produtos secundários indesejáveis que não podem ser convertidos ao fenol correspondente.

Em contraste com o que é afirmado em NL-A-78.07199, foi, desse modo, provado ser essencial na segunda etapa do processo de acordo com a invenção que água esteja presente na etapa de redução. Isto torna possível combinar esta redução, numa etapa do processo, com a etapa de hidrólise subsequente, em que água deve necessariamente estar presente. Isto pode ser feito particularmente bem porque a temperatura a qual é realizada esta redução é mais alta do que aquela preferida em NL-A-78.07199 (que cita uma temperatura $\leq 220^\circ\text{C}$; de acordo com a invenção $225-270^\circ\text{C}$). Foi verificado que o uso de uma temperatura de $225-270^\circ\text{C}$, e preferivelmente uma temperatura de $230-250^\circ\text{C}$, dá origem a um melhoramento da selectividade global.

De acordo com a invenção a etapa de hidrólise que produz o fenol deveria também ocorrer a uma temperatura de $225-270^\circ\text{C}$ e preferivelmente de $235-250^\circ\text{C}$. Esta temperatura é significativa-

71 948

6241 PT



-8-

mente mais alta do que aquela aplicada para a hidrólise em NL-A-70.00685, a saber aproximadamente 200°C.

Tanto a redução como a hidrólise ocorre na ausência de oxigénio, isto em contraste com o processo divulgado em NL-A-70.00685. Estando o oxigénio ausente, reoxidação do catalisador contendo Cu, nesta etapa do processo, é evitada de modo que não pode haver reacções desvantajosas entre o fenol ou intermediários do mesmo, e o catalisador oxidado, o que daria origem à formação de sub-produtos que diminuem a selectividade (tal como alcatrão).

Antes de alimentar a mistura de reacção proveniente da primeira etapa (a etapa de oxidação) para a segunda etapa do processo (a etapa de redução e hidrólise) é vantajoso liberar a mistura da reacção de parte do ácido arilcarboxílico nela contido. O grau até ao qual isto é possível é determinado pela solubilidade do catalisador contendo cobre na mistura da reacção sob as condições do processo da segunda etapa. Evaporação parcial, (por exemplo por destilação) é um dos processos pelo qual uma quantidade de ácido arilcarboxílico pode ser removido; este ácido arilcarboxílico pode, dependendo de sua qualidade, ser passado para a secção de aumento de graduação (sobre o que se falará mais tarde) ou alimentado directamente para a etapa de oxidação.

É vantajoso usar uma quantidade de água tal, na segunda etapa do processo de acordo com a invenção, de modo a conseguir equimolaridade virtual relativa à quantidade de carboxilato de arilarilo. Como resultado, o produto da reacção obtido, após completada a hidrólise, é quase isento de água, o que é uma vantagem adicional na concentração até fenol puro, do produto da reacção assim obtido.

A pressão sob a qual é realizada a segunda etapa do processo não é crítica, mas a vantagem de aumentar a pressão acima do nível atmosférico consiste num efeito favorável sobre a cinética da reacção e na redução da volatilidade do produto da reacção. A pressão a ser aplicada estará geralmente entre 0,1 e 2,5 MPa; pressões mais altas, embora permissíveis, não produzem melhora-



mentos substanciais do processo.

Após a segunda etapa a mistura da reacção é sujeita a uma operação de aumento de graduação ("upgrading") para separar e recuperar o fenol obtido. Isto pode ser feito de maneira por si conhecida, por exemplo, por destilação. Certamente quando quase nenhuma água for deixada na mistura da reacção (em contraste com o processo descrito em NL-B-90.684, que é também referido como "via-húmida"), não há mais necessidade de usar um material auxiliar na destilação (tal como tolueno para romper o azeótropo fenol-água). O escoamento da base da destilação, contendo ácido arilcarboxílico não convertido e o catalisador contendo Cu, pode ser reciclado para a etapa de oxidação, opcionalmente após uma etapa de purificação.

O processo de acordo com a invenção é particularmente adequado para a preparação de fenol não substituído a partir de ácido benzóico não substituído. Este fenol pode ser usado, p.e., como um material básico para resinas fenol-formaldeído e para a preparação de caprolactama, a matéria-prima do nylon-6.

A invenção será elucidada nos exemplos seguintes. Porém, estes exemplos não devem ser considerados como limitativos da invenção.

Os exemplos a seguir foram todos conduzidos num reactor de paredes duplas, aquecido a óleo, tendo um volume eficaz de 0,5 litro. Este reactor era dotado de um agitador, entrada de gás, entrada de vapor d'água, saída de gás e um sistema de destilação. Foi feito uso de um cilindro de gás cheio com um gás de composição calibrada (azoto com 4,8% em volume de oxigénio), para alimentar o gás ao reactor. Após arrefecimento dos produtos condensáveis, o gás de saída foi analisado quanto ao oxigénio e ao dióxido de carbono. Em todas as experiências, que foram realizadas em descontinuo, foi feito uso de 350 g de massa reaccional, consistindo nas quantidades desejadas de catalisador, co-catalisador e promotor, com ácido arilcarboxílico adicionado até ao peso total. Durante a experiência não foram feitos fornecimentos de reposição à massa reaccional. O catalisador,



co-catalisador e promotor foram fornecidos como o óxido de metal ou como o arilcarboxilato de metal com resultados idênticos em ambos os casos.

Após completada a reacção, o produto da reacção obtido e a massa reaccional foram sujeitos a análise por HPLC (Cromatografia Líquida a Alta Pressão). Os resultados apresentados na Tabela 1 foram obtidos como a seguir:

a) o rendimento em fenol (ΣF) é expresso como o número de moles obtidas de fenol + carboxilato de arilarilo + ácido p-arilcarbóxi-arilcarboxílico + ácido p-hidroxiarilcarboxílico;

b) o rendimento de produto m- (Σ produto m-) é expresso como o número de moles obtidos de ácido m-arilcarbóxi-arilcarboxílico + ácido m-hidroxiarilcarboxílico;

c) o rendimento de produtos totais (Σ produtos) é expresso como $\Sigma F + \Sigma$ produtos m-;

d) a selectividade em relação ao fenol (SF) é expressa como

$$\frac{\Sigma F}{\Sigma \text{ produtos}} \times 100\%$$

Em nenhuma das experiências foi observada formação de produtos alcatroentos, enquanto na reciclagem dos Exemplos V e VI não era observada nenhuma desativação do catalisador. Para todos os exemplos, a massa, anel aromático, balanços de CO_2 e O_2 tinham um valor entre 99% e 101%.

Experiência I

O gás foi passado através da massa reaccional na base de 1,0% em peso de Cu(I) em ácido benzóico a um caudal de 30 Nl/h durante 18 minutos, sendo a temperatura de 180°C e a pressão 0,1 MPa. Pelo balanço ao gás e da absorção de oxigénio derivado desse balanço, verificou-se que a conversão de Cu(I) em Cu(II) foi de 95%.

Exemplo II

A Experiência I foi repetida, sendo agora usado 3,0% em peso

71 948

6241 PT

-11-

de Cu(II). Após a oxidação foi realizada uma redução e hidrólise combinadas (segunda etapa).

Para esta finalidade foram fornecidos 30 g/h de água; a reacção foi realizada a uma temperatura de 230°C e a uma pressão de 0,1 MPa.

Exemplo III

Neste exemplo as condições do Exemplo II foram mantidas excepto que a temperatura da segunda etapa agora era 240°C.

Exemplo IV

Neste exemplo a massa reaccional contida, além de ácido benzóico, 3,0% em peso de Cu(II) e 3,5% em peso de Mg(II), sendo as outras condições do processo como as do Exemplo II.

Exemplo V

O Exemplo II foi repetido, e após completado foi adicionado ácido benzóico fresco à massa reaccional obtida que foi então sujeita a uma etapa de oxidação, na qual se fez passar 30 Nl/h de gás durante 18 minutos, a uma temperatura de 170°C, a seguir foi realizada a segunda etapa novamente. Isto foi repetido 3 vezes.

Exemplo VI

O Exemplo IV foi repetido, e após completado foi adicionado ácido benzóico fresco à massa reaccional obtida, que foi então sujeita durante 18 minutos a uma etapa de oxidação a uma temperatura de 180°C. Fez-se passar 30 Nl/h de ar. Após isto, a segunda etapa foi realizada novamente. Isto foi repetido 5 vezes.

Exemplo VII

A massa reaccional do Exemplo V foi sujeita a uma reacção suplementar de hidrólise durante 20 horas alimentando 30 g/h de água a 230°C e uma pressão de 0,1 MPa para verificar se seria possível conversão adicional dos produtos m-, ainda presentes, em fenol.

Os resultados das experiências e os exemplos são resumidos

71 948
6241 PT

-12-

na Tabela I a seguir.

Tabela I

Resultados

<u>Núme</u> <u>ro</u>	<u>Tempo</u> <u>h</u>	<u>Tempera</u> <u>tura °C</u>	<u>Pressão</u> <u>10⁵ Pa</u>	<u>Σ F</u> <u>mmol</u>	<u>Σ produto m-</u> <u>mmol</u>	<u>SF</u> <u>%</u>
I	0,3	180	1,0	0	0	0
II	4,0	230	1,0	73	9	89,0
III	4,0	240	1,0	75	7	91,5
IV	4,0	230	1,0	83	≤ 1	≥ 99
V	0,3	170	1,0	208	15	93,3
	4,0	230				
VI	0,3	180	1,0	408	≤ 1	≥ 99
	4,0	230				
VII	20	230	1,0	208	15	93,3

Experiência Comparativa A

O Exemplo I de NL-A-78.07199 foi repetido a uma temperatura de 218°C e durante um período experimental de 1 hora, sendo a concentração de Cu(II), para obter uma aplicação de catalisador homogêneo, de 4,0% molar.

Experiência Comparativa B

A Experiência anterior, A, foi repetida, mas agora durante um período de 2 horas.

Experiência Comparativa C

A Experiência Comparativa B foi repetida, sendo feito uso também de 3,5% em peso de Mg(II).

Experiência Comparativa D

Foi feita uma tentativa para repetir o Exemplo III de NL-A-78.07199, mas sob as condições aí especificados, foi provado ser



impossível, à pressão atmosférica, obter uma temperatura acima de 150°C, de modo que não ocorre reacção de formação de fenol. Por ajuste do teor em xileno até 10% em peso relativamente à massa reccional, a temperatura podia ser elevada até 215°C. As outras condições desta Experiência Comparativa são as mesmas que as da Experiência Comparativa A.

A seguir são apresentados os resultados dos exemplos que usam os ácidos benzóicos substituídos. Em todos os casos ambas as etapas da reacção eram análogas às do Exemplo II. A concentração de Cu(II) era de 4,0% molar.

Exemplos VIII e XII

Análogos ao Exemplo II, nos exemplos foram usados o ácido m-metil benzóico e ácido m-dimetil amino benzóico, respectivamente como material de partida. Além disso, foi feito uso de 3,5% em peso de Mg(II).

Exemplos IX-XI

Nestes exemplos foram usados o ácido p-t-butil benzóico, o ácido m-Cl-benzóico e ácido m-NO₂-benzóico, respectivamente, como materiais de partida, sendo as outras condições do processo análogas às do Exemplo II.

Quando o Exemplo IX foi repetido, a presença de 3,5% em peso de Mg(II) parecia conduzir a uma diminuição da velocidade de reacção, mas não a uma selectividade diferente.

Os resultados das Experiências Comparativas A-D e Exemplos VIII-XII são apresentados na Tabela II.

Tabela II

Resultados

<u>Núme</u> <u>ro</u>	<u>Tempo</u> <u>h</u>	<u>Tempera</u> <u>tura °C</u>	<u>Pressão</u> <u>10⁵ Pa</u>	<u>Σ F</u> <u>mmol</u>	<u>Σ produto m-</u> <u>mmol</u>	<u>SF</u> <u>%</u>
A	1,0	218	1,0	46	35	56,8
B	2,0	218	1,0	47	37	56,0

71 948

6241 PT

-14-

Tabela II (continuação)

<u>Resultados</u>						
<u>Número</u>	<u>Tempo</u> <u>h</u>	<u>Temperatura</u> <u>°C</u>	<u>Pressão</u> <u>10⁵ Pa</u>	<u>Σ F</u> <u>mmol</u>	<u>Σ produto m-</u> <u>mmol</u>	<u>SF</u> <u>%</u>
C	2,0	218	1,0	100	34	74,6
D	1,0	218	1,0	100	102	49,5
VIII	1,0	230	1,0	132	<1	>99
IX	1,0	230	1,0	126	<1	>99
X	1,0	230	1,0	51	<1	>99
XI	1,0	230	1,0	106	<1	>99
XII	1,0	250	1,0	23	2	92,0

Por esta tabela pode ser concluído que:

- *) sob as condições do processo de NL-A-78.07199 é formada uma grande quantidade de produto m-, de modo que a selectividade em relação ao produto desejado seja baixa;
- *) os ácidos benzóicos substituídos, também podem, de acordo com a invenção, ser convertidos nos fenóis correspondentes a altas selectividades.



REIVINDICAÇÕES

1 - Processo para a preparação de um fenol por descarboxilação oxidativa, na fase líquida, do ácido arilcarboxílico correspondente na presença de um catalisador contendo Cu dissolvido, sendo o fenol obtido por um passo de hidrólise, caracterizado por se realizarem os seguintes passos de processo:

a) oxidação catalítica a uma temperatura de 120-190°C;

b) reacção do ácido arilcarboxílico em questão com o catalisador oxidado do passo a), realizada na ausência de oxigénio e com a ajuda de água, a uma temperatura de 225-270°C;

c) separação do fenol, assim obtido, e reciclagem do catalisador (reduzido) para o passo a).

2 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se usar um gás contendo oxigénio para a oxidação catalítica.

3 - Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por se realizar a oxidação usando uma deficiência em oxigénio relativamente à quantidade de Cu no catalisador.

4 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por, para a oxidação catalítica, se fazer uso do efeito de um potencial electroquímico.

5 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado por o catalisador contendo Cu também conter um co-catalisador.

6 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado por o passo a) ser realizado a uma temperatura de 150-180°C.

7 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, caracterizado por a concentração de cobre (como um metal e relativa à mistura reaccional) no passo de oxidação ser de 1-10% em peso.

8 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado por o passo b) ser realizado usando uma

71 948
6241 PT

-16-

quantidade de água que é virtualmente equimolar relativamente à quantidade de arilcarboxilato de arilo.

9 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado por a mistura reaccional do passo a) ser parcialmente libertada do ácido arilcarboxílico antes de ser fornecida ao passo b).

10 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-9, caracterizado por o passo b) ser realizado a uma temperatura de 230-250°C.

11 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizado por se usar ácido benzóico não substituído como ácido arilcarboxílico.

Lisboa, 12. MAR. 1971

Por STAMICARBON B.V.

- O AGENTE OFICIAL -

