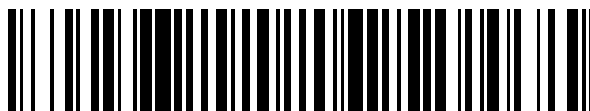


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 184**

51 Int. Cl.:

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 409/08 (2006.01)

C07C 409/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2008** **E 08844392 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013** **EP 2215057**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno**

30 Prioridad:

01.11.2007 JP 2007284855

14.07.2008 JP 2008182398

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.10.2013

73 Titular/es:

SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(100.0%)

27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU

TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:

YOSHII, MASAYUKI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 425 184 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno. Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno a partir de un alquilbenceno como material de partida mediante la oxidación del alquilbenceno con un gas que contiene oxígeno, lo cual resulta beneficioso para proporcionar la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno de forma económica y con un alto rendimiento.

Antecedentes de la técnica

Los procedimientos que producen un hidroperóxido de alquilbenceno a partir de un alquilbenceno como material de partida y mediante la oxidación del alquilbenceno con un gas que contiene oxígeno son conocidos. Sin embargo, es sabido que los fenoles presentes en un alquilbenceno actúan como inhibidores de la oxidación, impidiendo, de este modo un progreso eficaz de la reacción de oxidación. Por consiguiente, para obtener un hidroperóxido de alquilbenceno deseado, este problema se ha resuelto habitualmente mediante el aumento de la temperatura de reacción o aumentando el tiempo de reacción.

En el Documento Patente 1 se describen varios procedimientos en los que se hace disminuir la concentración de los fenoles en un alquilbenceno y el alquilbenceno con la concentración disminuida de fenoles se oxida con un gas que contiene oxígeno. Los procedimientos, descritos en el documento anterior, de disminución de la concentración de fenoles son: dejar que los fenoles se eliminen del sistema mediante destilación; un lavado alcalino o similares, convertir los fenoles en otros compuestos mediante una reacción adecuada; y hacer disminuir la concentración de fenoles utilizando un adsorbente o similar. Estos procedimientos, sin embargo, requieren un equipamiento adicional, como una columna de destilación, un contenedor de lavado, un reactor o una columna de adsorción, y son problemáticos en el sentido en que no resultan satisfactorios desde el punto de vista de una producción económica y de alto rendimiento de hidroperóxidos de alquilbenceno.

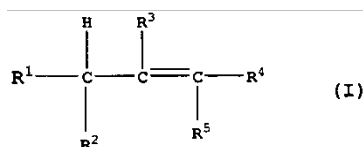
[Documento Patente 1] JP 2001-270880 A

Descripción de la invenciónProblema que debe ser resuelto con la invención

Bajo estas condiciones, un objetivo de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno a partir de un alquilbenceno como material de partida mediante la oxidación del alquilbenceno con un gas que contiene oxígeno, lo que resulta beneficioso para proporcionar una producción económica y de alto rendimiento de un hidroperóxido de alquilbenceno.

Medios para solucionar el problema

Específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno a partir de una solución de alquilbenceno que contiene de 0,01 a 10 mmol/kg en fenoles, sometiendo la solución a una oxidación con un gas que contiene oxígeno, en el que un compuesto representado por la fórmula (I) está presente en la solución de alquilbenceno:



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo y se pueden combinar entre ellos para formar un anillo no aromático, y en la que la proporción molar del compuesto representado por la fórmula (I) en relación a los fenoles en la solución de alquilbenceno es de 0,4 mol/mol o superior.

Efectos beneficiosos de la invención

Por consiguiente, la presente invención puede proporcionar un procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno a partir de un alquilbenceno como material de partida mediante la oxidación del alquilbenceno con un gas que contiene oxígeno, lo que resulta beneficioso para proporcionar una producción económica y con un alto rendimiento de un hidroperóxido de alquilbenceno.

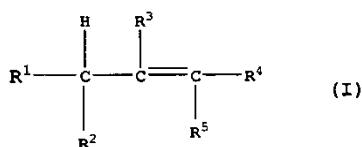
El alquilbenceno utilizado en la presente invención incluye, por ejemplo, etilbenceno, isopropilbenceno, sec-butilbenceno, isopropilmetilbenceno, y diisopropilbenceno. Se pueden utilizar por separado o en combinaciones de dos o más. La oxidación de los alquilbencenos se lleva a cabo mediante auto-oxidación que utiliza un gas que contiene oxígeno como aire o aire enriquecido con oxígeno. La oxidación se puede llevar a cabo en presencia de una solución alcalina acuosa. Se puede utilizar cualquier solución alcalina acuosa. Por ejemplo, se pueden utilizar soluciones alcalinas acuosas frescas, soluciones acuosas recuperadas a partir de las que se utilizan en el proceso de oxidación, o las mezclas de una solución acuosa recuperada de las que se utilizan en el procedimiento de oxidación y una solución alcalina acuosa fresca. Los ejemplos de soluciones alcalinas acuosas frescas incluyen: soluciones preparadas mediante la disolución, en agua, de un compuesto metal alcalino como NaOH y KOH; un compuesto de metal alcalinotérreo; un carbonato de metal alcalino como Na₂CO₃ y NaHCO₃; amoníaco, (NH₄)₂CO₃, o un carbonato de amonio de un metal alcalino. Se puede utilizar una de las soluciones alcalinas acuosas recuperadas de las utilizadas en el proceso de oxidación; sin embargo, se suele utilizar una fase acuosa que se obtiene mediante la separación de una fase líquida obtenida del reactor de oxidación en una fase oleosa y una fase acuosa. La temperatura de reacción se sitúa en un intervalo comprendido entre 50 a 200°C y la presión de reacción está generalmente entre la presión atmosférica y 5 MPa.

Los fenoles contenidos en el alquilbenceno utilizado en la presente invención pueden ser uno de los fenoles. Los ejemplos de estos fenoles incluyen: fenol, dihidroxibenceno, y alquilfenoles como cresol, etilfenol, isopropilfenol y butilfenol.

La concentración de los fenoles en el alquilbenceno utilizado en la presente invención pueden ser de 0,01 a 10 mmol/kg, preferentemente de 0,1 a 5 mmol/kg. Cuando la concentración de los fenoles es demasiado elevada, a veces el rendimiento del hidroperóxido de alquilbenceno no es satisfactoriamente elevado. Cuando la concentración de los fenoles es demasiado baja, a veces es necesario realizar una etapa de purificación del alquilbenceno, lo que no resultaría económico.

Las soluciones de alquilbenceno utilizadas en la presente invención, que contienen de 0,01 a 10 mmol/kg de fenoles, incluyen: por ejemplo, el isopropilbenceno que no ha reaccionado y que se recupera en el procedimiento en el que se obtiene hidroperóxido de isopropilbenceno mediante la oxidación del isopropilbenceno con un gas que contiene oxígeno se pone en contacto con un catalizador ácido para obtener fenol o acetona. También incluyen: por ejemplo, etilbenceno que no ha reaccionado y que se recupera en el procedimiento en el que el hidroperóxido de etilbenceno obtenido mediante la oxidación del etilbenceno con un gas que contiene oxígeno reacciona con propileno en presencia de un catalizador de epoxidación para obtener óxido de propileno; y el isopropilbenceno que no ha reaccionado que se recupera en el procedimiento en el que el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido mediante la oxidación del isopropilbenceno con un gas que contiene oxígeno reacciona con propileno en presencia de un catalizador de epoxidación para obtener óxido de propileno.

En la presente invención, el procedimiento incluye la presencia de un compuesto representado por la fórmula (I) en una solución de alquilbenceno:



en la que R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo o un grupo arilo y se pueden combinar entre ellos para formar un anillo no aromático.

Los compuestos utilizados en la presente invención, que están representados por la fórmula (I), pueden ser un compuesto siempre y cuando presenten la estructura representada por la fórmula (I). En la fórmula, R¹, R², R³, R⁴ y R⁵ representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo y se pueden combinar, especialmente dos de ellos, para formar un anillo no aromático.

Los ejemplos de compuestos utilizados en la presente invención, que están representados por la fórmula (I), incluyen: alquenos como propileno, buteno, penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, ciclohexeno, metilciclohexeno, etilciclohexeno, etenilciclohexeno, isopropilciclohexeno, isopropenilciclohexeno, diisopropilciclohexeno, diisopropenilciclohexeno, α-metilestireno, β-metilestireno y diisopropilbenceno.

La proporción molar del compuesto representado por la fórmula (I) en relación con los fenoles en la solución de alquilbenceno según la presente invención debería ser de 0,4 mol/mol o superior. Preferentemente, se sitúa en un intervalo comprendido entre 0,4 a 20 mol/mol. Cuando la proporción es demasiado baja, a veces el rendimiento del hidroperóxido de alquilbenceno no es satisfactoriamente elevado debido a la fuerte inhibición de la oxidación. Cuando la proporción es demasiado elevada, a veces el rendimiento del hidroperóxido de alquilbenceno no es satisfactoriamente elevado debido a la inhibición de la oxidación causada por los subproductos del compuesto

representado por la fórmula (I).

La concentración del compuesto representado por la fórmula (I) según la presente invención en una solución de alquilbenceno es preferentemente de entre 0,1 a 20 mmol/kg y más preferentemente de 0,2 a 10 mmol/kg. Si la concentración es demasiado baja, la oxidación se puede inhibir fuertemente de modo que a veces no se puede obtener el hidroperóxido de alquilbenceno con un rendimiento satisfactoriamente elevado. Si la concentración es demasiado elevada, el rendimiento del hidroperóxido de alquilbenceno a veces no es satisfactoriamente elevado debido a la inhibición de la oxidación provocada por el subproducto del compuesto representado por la fórmula (I).

En la presente invención, se puede utilizar un procedimiento, siempre y cuando incluya la presencia de un compuesto representado por la fórmula (I) en una solución de alquilbenceno que contiene fenoles para obtener una solución de alquilbenceno que contiene un compuesto representado por la fórmula (I). Los ejemplos de estos procedimientos incluyen: la adición de un compuesto representado por la fórmula (I) a una solución de alquilbenceno que contiene fenoles; la mezcla de una solución de alquilbenceno que contiene un compuesto representado por la fórmula (I) con una solución de alquilbenceno que contiene fenoles.

El hidroperóxido de alquilbenceno obtenido en la presente invención se puede utilizar como material de partida para la producción de fenoles y acetona. Por ejemplo, el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido se pone en contacto con un catalizador ácido para producir una mezcla que contiene fenol y acetona, y la mezcla se separa y se purifica para extraer fenol y acetona. Los ejemplos de catalizadores ácidos incluyen: ácido sulfúrico, ácido perclórico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico, resinas de intercambio de iones y sílice-aluminio.

El hidroperóxido de alquilbenceno obtenido en la presente invención se puede utilizar como material de partida para la producción de un óxido de alquileo. Por ejemplo, el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido se hace reaccionar con el propileno en presencia de un catalizador que contiene titanio para producir una mezcla de óxido de propileno y alcohol cumínico. Después la mezcla se separa, el alcohol cumínico se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenólisis para producir isopropilbenceno, y el isopropilbenceno se recicla como material de partida para el procedimiento de oxidación. Además, el alcohol cumínico se convierte en α -metilestireno en presencia de un catalizador de deshidratación, el α -metilestireno se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir isopropilbenceno, y el isopropilbenceno se puede reciclar como material de partida para el procedimiento de oxidación. En otro ejemplo, el hidroperóxido de etilbenceno obtenido se hace reaccionar con propileno en presencia de un catalizador que contiene titanio o molibdeno para producir una mezcla de óxido de propileno y 1-feniletanol. Después la mezcla se separa, el 1-feniletanol se deshidrata en presencia de un catalizador de deshidratación para producir estireno.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle en base a varios ejemplos; sin embargo, estos ejemplos no deben ser considerados como limitativos de la presente invención.

Ejemplo 1

Como reactor, se utilizó una unidad de reactor de flujo continuo con un recipiente de vidrio para autoclave de 1 l. En el reactor, se introdujeron 280 g de solución de isopropilbenceno que contiene hidroperóxido de isopropilbenceno (hidroperóxido de isopropilbenceno: 9,0% en peso) y 7,0 g de solución acuosa que contiene carbonato sódico. Se introdujo en el reactor una solución de isopropilbenceno que contenía o-isopropilfenol y 1-isopropil-1-ciclohexeno (o-isopropilfenol: 0,51 mmol/kg, 1-isopropil-1-ciclohexeno: 4,0 mmol/kg, 1-isopropil-1-ciclohexeno/o-isopropilfenol: 7,8 mol/mol), una solución acuosa que contiene carbonato sódico, y aire a una velocidad de introducción de 207 g/h, 6,0 g/h y 260 Nml/minuto, respectivamente. La mezcla resultante en el reactor se sometió a una reacción de flujo continuo durante 6,0 horas a 0,65 MPa-G y a una temperatura de 120°C. La concentración de oxígeno en el gas agotado cuando la reacción estaba en la fase estable fue de n 3% en volumen. Y el análisis de la capa oleosa de la solución recuperada, de la que se tomó una muestra entre 5 y 6 horas después del comienzo de la reacción, mostró que la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en la fase oleosa era de un 9,6% en peso.

Ejemplo 2

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se introdujo en el reactor una solución de isopropilbenceno que contiene o-isopropilfenol y 1-isopropil-1-ciclohexeno (o-isopropilfenol: 0,55 mmol/kg, 1-isopropil-1-ciclohexeno: 0,48 mmol/kg, 1-isopropil-1-ciclohexeno/o-isopropilfenol: 0,9 mol/mol), una solución acuosa que contiene carbonato sódico, y aire a una velocidad de alimentación de 205 g/h, 6,3 g/h y 260 Nml/minuto, respectivamente y se sometió a una reacción de flujo continuo durante 6,1 horas a 0,65 MPa-G y una temperatura de 119°C. La concentración de oxígeno en el gas agotado cuando la reacción estaba en la fase estable fue de 3% en volumen. Y el análisis de la capa oleosa de la solución recuperada, de la que se tomó una muestra entre 5 y 6,1 horas después del comienzo de la reacción, mostró que la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en la fase oleosa era de un 8,5% en peso.

Ejemplo 3

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se introdujo en el reactor una solución de isopropilbenceno que contiene o-isopropilfenol y α -metilestireno (o-isopropilfenol: 0,56 mmol/kg, α -metilestireno: 4,5 mmol/kg, α -metilestireno/o-isopropilfenol: 8,0 mol/mol), una solución acuosa que contiene carbonato sódico, y aire a una velocidad de alimentación de 206 g/h, 6,4 g/h y 260 Nml/minuto, respectivamente y se sometió a una reacción de flujo continuo durante 6,0 horas a 0,65 MPa-G y a una temperatura de 118°C. La concentración de oxígeno en el gas agotado cuando la reacción estaba en la fase estable fue de 2% en volumen. Y el análisis de la capa oleosa de la solución recuperada, de la que se tomó una muestra entre 5 y 6 horas después del comienzo de la reacción, mostró que la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en la fase oleosa era de un 8,7% en peso.

Ejemplo 4

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se introdujo en el reactor una solución de isopropilbenceno que contiene o-isopropilfenol y α -metilestireno (o-isopropilfenol: 0,51 mmol/kg, α -metilestireno: 0,51 mmol/kg, α -metilestireno/o-isopropilfenol: 1,0 mol/mol), una solución acuosa que contiene carbonato sódico, y aire a una velocidad de alimentación de 206 g/h, 6,4 g/h y 260 Nml/minuto, respectivamente y se sometió a una reacción de flujo continuo durante 6,0 horas a 0,65 MPa-G y a una temperatura de 119°C. La concentración de oxígeno en el gas agotado cuando la reacción estaba en la fase estable fue de 2% en volumen. Y el análisis de la capa oleosa de la solución recuperada, de la que se tomó una muestra entre 5 y 6 horas después del comienzo de la reacción, mostró que la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en la fase oleosa era de 8,5% en peso.

Ejemplo comparativo 1

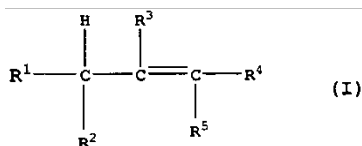
Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se introdujo en el reactor una solución de isopropilbenceno que contiene o-isopropilfenol y α -metilestireno (o-isopropilfenol: 0,51 mmol/kg, α -metilestireno: 0,17 mmol/kg, α -metilestireno/o-isopropilfenol: 0,3 mol/mol), una solución acuosa que contiene carbonato sódico, y aire a una velocidad de alimentación de 213 g/h, 6,6 g/h y 260 Nml/minuto, respectivamente y se sometió a una reacción de flujo continuo durante 5,5 horas a 0,65 MPa-G y a una temperatura de 120°C. La concentración de oxígeno en el gas agotado cuando la reacción estaba en la fase estable fue de un 2% en volumen. Y el análisis de la capa oleosa de la solución recuperada, de la que se tomó una muestra entre 4,5 y 5,5 horas después del comienzo de la reacción, mostró que la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en la fase oleosa era de un 8,1% en peso.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo 1 con la diferencia de que se introdujo en el reactor una solución de isopropilbenceno que contiene o-isopropilfenol y α -metilestireno (o-isopropilfenol: 0,51 mmol/kg, α -metilestireno: 0,17 mmol/kg, α -metilestireno/o-isopropilfenol: 0,3 mol/mol), una solución acuosa que contiene carbonato sódico, y aire a una velocidad de alimentación de 205 g/h, 6,8 g/h y 174 Nml/minuto, respectivamente y se sometió a una reacción de flujo continuo durante 6,0 horas a 0,65 MPa-G y a una temperatura de 119°C. La concentración de oxígeno en el gas agotado cuando la reacción estaba en la fase estable fue de 2% en volumen. Y el análisis de la capa oleosa de la solución recuperada, de la que se tomó una muestra entre 5,5 y 6,0 horas después del comienzo de la reacción, mostró que la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en la fase oleosa era de un 6,2% en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un hidroperóxido de alquilbenceno a partir de una solución de alquilbenceno que contiene entre 0,01 y 10 mmol/kg de fenoles, sometiendo la solución a oxidación con un gas que contiene oxígeno, en el que un compuesto representado por la fórmula (I) está presente en la solución de alquilbenceno:



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo arilo y se pueden combinar entre ellos para formar un anillo no aromático, siendo la proporción molar del compuesto representado por la fórmula (I) con respecto a los fenoles en la solución de alquilbenceno de 0,4 mol/mol o superior.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alquilbenceno es isopropilbenceno y el hidroperóxido de alquilbenceno es hidroperóxido de isopropilbenceno.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alquilbenceno es etilbenceno y el hidroperóxido de alquilbenceno es hidroperóxido de etilbenceno.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución de alquilbenceno contiene el compuesto representado por la fórmula (I) a una concentración comprendida entre 0,1 a 20 mmol/kg.