

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 641**

51 Int. Cl.:

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 45/53 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010** **E 10793295 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013** **EP 2499108**

54 Título: **Proceso para la preparación de fenol a partir de cumeno**

30 Prioridad:

09.11.2009 IT MI20091956

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

03.01.2014

73 Titular/es:

VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT

72 Inventor/es:

BURATTINI, MAURO y
BAGATIN, ROBERTO

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 436 641 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

Proceso para la preparación de fenol a partir de cumeno

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de fenol a partir de cumeno.

[0002] Tal como es sabido, se puede producir fenol a partir de cumeno. El proceso de producción tiene lugar en dos fases. En la primera fase, el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno (CHP), con conversiones que van del 20 al 35% en peso, en la segunda fase el CHP se escinde por ácidos en fenol y acetona con un ácido, generalmente ácido sulfúrico. Entre la primera y la segunda fase, existe en general una etapa de concentración en la que el CHP se concentra a entre un 70 y un 90% en peso.

10 **[0003]** Al final de la reacción de escisión por ácidos, que es extremadamente exotérmica, la masa de reacción se neutraliza y a continuación el fenol se recupera por destilación.

15 **[0004]** Puesto que tanto la reacción de oxidación como la posterior reacción de escisión por ácidos vienen acompañadas por reacciones secundarias no deseadas, es necesario disponer métodos/equipos, para llevar a cabo las dos etapas operativas descritas anteriormente, los cuales puedan limitar este inconveniente. En particular, a través de las reacciones secundarias se producen subproductos como, por ejemplo, peróxido de dicumilo (DCP) y alcohol dimetil bencílico (DMBA) que, después de los tratamientos aguas abajo, se transforman selectivamente en fenol y alfa-metilestireno. Este último, después de la hidrogenación, forma cumeno y a continuación se puede reciclar.

20 **[0005]** Industrialmente, la reacción de oxidación de cumeno se efectúa por medio de reactores específicos, conocidos como reactores "air-lift", que constan sustancialmente de una estructura cilíndrica dentro de la cual está posicionado coaxialmente un segundo cilindro, abierto por los extremos, lo cual permite la recirculación interna de la masa de reacción. Dicho segundo cilindro es conocido por los expertos en la materia, con el término "bajante" ("downcomer"). En la Figura 1A se proporciona un ejemplo de un reactor de tipo *air-lift*, que ilustra los elementos esenciales del reactor que comprenden la camisa exterior, el bajante y los puntos de alimentación/descarga de los reactivos y productos de reacción, además de los orificios de ventilación de gases y vapores.

25 **[0006]** Los reactivos, cumeno y un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire, se alimentan a la base del reactor en continuo y se reciclan, nuevamente de forma continua, en el interior a través del bajante. Una fase gaseosa, que consta sustancialmente de aire residual y vapores, se descarga desde la cabeza del reactor junto con el producto de reacción, una mezcla que consta esencialmente de CHP y cumeno que no ha reaccionado, además de posibles subproductos.

30 **[0007]** Después de la concentración en CHP, el producto de reacción se puede almacenar temporalmente y a continuación se somete a una reacción de escisión. A escala industrial, esta segunda reacción tiene lugar en un reactor de ciclo cerrado conocido por los expertos en materia, como reactor de "bucle". En particular, este reactor, representado en la Figura 2, está compuesto por un tubo A en el cual hay una entrada del componente ácido (1) y una entrada, aguas arriba con respecto a la primera, de CHP (2) y acetona (3). La acetona, que es uno de los dos productos que se obtienen a partir de la escisión del hidroperóxido de cumeno, se introduce con la función de moderador de la reacción, con el fin de aumentar el rendimiento total del proceso. A continuación, la mezcla de reacción pasa rápidamente a los tubos de un reactor de haz de tubos (B), mientras el calor de la reacción se elimina con agua refrigerante, alimentada y descargada a través de (4) y (5), fluyendo por el lado del casco. La mezcla de reacción se vuelve a alimentar al tubo (A) y el ciclo continúa. El fenol producido (junto con la acetona) se descarga en continuo desde (6).

35 **[0008]** El solicitante ha hallado aquí un proceso para la producción de fenol a partir de cumeno, que es alternativo con respecto al proceso conocido en el estado de la técnica. Este nuevo proceso, por lo que a la fase de oxidación respecta, mejora la selectividad al CHP y es más sencillo de gestionar en la medida en la que, por ejemplo, permite un mejor control de la temperatura en favor de la seguridad. En cuanto a la reacción de escisión, el proceso tiene costes de gestión menores, debido a una carga más pequeña a procesar por la bomba de recirculación, y mayores selectividades al fenol y al alfa-metilestireno.

40 **[0009]** Por lo tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a un proceso para la producción en continuo o semi-continuo de fenol a partir de cumeno, por medio de hidroperóxido de cumeno (CHP), que comprende:

45 a. producir CHP mediante la oxidación de cumeno con un gas que contiene oxígeno en un reactor de tipo *air-lift* que comprende:

50 a1. una estructura cilíndrica equipada con elementos de cierre superior e inferior, estando dichos elementos provistos respectivamente de medios para alimentar los reactivos y medios para descargar los productos de reacción (sustancialmente CHP), vapores y gas que no ha reaccionado;

a2. una segunda estructura sustancialmente cilíndrica (bajante), abierta por los extremos (bases), interior y coaxial con respecto a la primera estructura; y
 a3. un distribuidor de gas toroidal situado en la base del reactor en torno a la segunda estructura sustancialmente cilíndrica;

5

caracterizado porque el bajante está provisto de por lo menos un abocardamiento superior y/o inferior de manera que la relación A1/A2, entre la sección transversal mayor A1 y la sección transversal menor A2 de dicho abocardamiento, va de 1,1 a 2;

10

b. concentrar la solución que contiene CHP, descargada desde el reactor de tipo *air-lift*, a por lo menos el 70% en peso, preferentemente entre el 80 y el 90%;

c. producir fenol por reacción de escisión por ácidos de CHP, en presencia de acetona, en un reactor de bucle donde el calor de reacción se recupera en dos intercambiadores de calor dispuestos en serie en el ciclo;

15

caracterizado porque las alimentaciones de CHP y acetona se producen por parejas y cada una de las parejas está posicionada aguas arriba con respecto a cada intercambiador.

20

[0010] De acuerdo con la presente invención, el reactor de tipo *air-lift* del cual se ilustra una representación esquemática en la Figura 1B, donde es evidente el elemento innovador (abocardamiento) con respecto al dispositivo equivalente de la técnica conocida, se alimenta con aire posiblemente enriquecido con oxígeno, por ejemplo hasta un 50% en volumen. Alternativamente, por motivos de seguridad, es posible trabajar con aire a una concentración reducida de oxígeno, por ejemplo entre un 10 y un 20% en volumen. La reacción de oxidación del cumeno tiene lugar a una temperatura que va de 50 a 150°C y a una presión que va de 0,1 a 0,8 MPa.

25

[0011] El aire se alimenta por medio del distribuidor toroidal equipado con una pluralidad de orificios. El distribuidor está posicionado en la base del reactor y permite que el aire alimentado fluya hacia arriba, tocando las paredes de la camisa, en forma de burbujas. Cuando ha alcanzado la cabeza del reactor, una parte del aire se descarga al exterior, mientras que otra parte se recicla, en la medida en la que es arrastrada por el líquido, y desciende al bajante. Este movimiento de recirculación se ve favorecido considerablemente por el abocardamiento del bajante, que permite una relación de reciclamiento del aire en el interior del bajante, definida como la relación entre la cantidad (en volumen) que se encuentra en recirculación y la cantidad (en volumen) que sale del reactor, mayor que 0,3, preferentemente entre 0,4 y 0,7, aumentando así la selectividad de la oxidación.

30

35

[0012] El bajante es sustancialmente un tubo o elemento cilíndrico posicionado coaxialmente en el interior del reactor y, puesto que está abierto por los extremos (bases), permite que el sistema de reactivos, y en particular el aire, recircule con un movimiento descendente cíclico, en la parte central del reactor, y un movimiento ascendente, a lo largo del canal de subida del reactor.

40

[0013] El abocardamiento del bajante se puede posicionar en la parte superior del elemento cilíndrico y/o en la parte inferior. En ambos casos, los abocardamientos también pueden comenzar desde una base y finalizar en correspondencia con la otra base del elemento cilíndrico. Es preferible, sin embargo, que el abocardamiento se inicie a partir de aproximadamente la mitad de la longitud del tubo, por ejemplo, es preferible que el abocardamiento involucre entre un 10 y un 40% de la longitud del tubo, comenzando desde una o las dos bases o extremos. En ambos casos, el término abocardamiento se refiere al ensanchamiento de la sección del tubo o elemento cilíndrico o bajante hacia la base superior y/o inferior.

45

[0014] Según una realización preferida de la presente invención, es posible unir un anillo cilíndrico a la parte más alta del abocardamiento del bajante, superior y/o inferior, cuya altura, aunque dependiente de las dimensiones del reactor, puede variar, por ejemplo, de 5 a 100 cm.

50

[0015] Según una realización adicional de la presente invención, la camisa exterior del reactor de oxidación del cumeno puede comprender también un abocardamiento similar hacia arriba y/o hacia abajo, que retome y se corresponda sustancialmente con el abocardamiento del bajante.

55

[0016] Finalmente, la reacción de oxidación de cumeno se efectúa preferentemente en presencia de compuestos básicos. Ejemplos de compuestos básicos son aminas, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, o metales alcalinotérreos tales como calcio y magnesio, utilizados de forma individual o mezclados entre sí. Los hidróxidos y carbonatos se pueden alimentar generalmente en forma de soluciones/dispersiones acuosas con caudales tales que la cantidad de metal de base vaya de 0,1 a 10, preferentemente de 0,5 a 8, gramos equivalentes por tonelada de cumeno alimentado. La misma concentración es válida para las aminas.

60

[0017] El CHP producido se descarga continuamente desde el reactor de tipo *air-lift* y, después de la concentración, se puede almacenar (proceso semi-continuo) antes de ser enviado a la reacción de escisión.

- [0018] La concentración de CHP, a valores mayores que el 70% en peso, tiene lugar por evaporación/destilación en equipos específicos. El producto concentrado se alimenta a la sección de producción de fenol (y acetona como subproducto).
- 5 [0019] La reacción de escisión por ácidos tiene lugar en presencia de acetona adicional y de un ácido, preferentemente un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico, fosfórico o nítrico. La acetona, que es también un subproducto de la reacción de escisión por ácidos, se usa con funciones de diluyente mientras que el ácido es el catalizador que favorece la escisión por ácidos, extremadamente exotérmica, del CHP a fenol y acetona. El ácido se alimenta al ciclo en una sola etapa.
- 10 [0020] La concentración de ácido en el medio de reacción va de 80 a 250 ppm, preferentemente de 110 a 180 ppm, y más preferentemente es de 150 ppm.
- 15 [0021] Puesto que la reacción de escisión por ácidos de CHP es extremadamente exotérmica, el calor de reacción debe eliminarse rápidamente. Por este motivo, el sistema de la reacción comprende dos intercambiadores de haz de tubos enfriados externamente. Cada haz de tubos está situado en un recipiente, por ejemplo cilíndrico, alimentado con un fluido refrigerante, por ejemplo agua, alimentada y descargada con un flujo continuo. El líquido refrigerante sustancialmente ocupa el volumen libre de los intercambiadores no ocupado por el haz de tubos.
- 20 [0022] Los dos intercambiadores, dispuestos en el ciclo, están conectados entre sí de manera que la salida de uno se convierte en la alimentación del otro, y viceversa.
- 25 [0023] Las alimentaciones de CHP y acetona están posicionadas por parejas aguas arriba con respecto a cada intercambiador de calor. En particular, con la primera pareja de alimentación, se alimentan entre un 0 y un 100% de CHP y/o acetona, preferentemente entre un 30 y un 70%, más preferentemente un 50%, y se alimentan de forma correspondiente, por medio de una segunda pareja de alimentación, entre un 100 y un 0% de CHP y/o acetona, preferentemente entre un 70 y un 30%, más preferentemente un 50%.
- 30 [0024] La Figura 3 muestra un esquema ilustrativo del sistema de reacción para la reacción de escisión de CHP según la presente invención. El sistema comprende dos intercambiadores de calor de haz de tubos A1 y B1, conectados entre sí por medio del tubo en U (80) y el sistema (70), que comprende la bomba, los cuales permiten la recirculación continua del flujo de reacción que sale de los tubos de un haz de tubos (por ejemplo, el correspondiente de A1) de manera que entra en el haz de tubos sucesivo (B1). Los dos haces de tubos están contenidos en recipientes cilíndricos dentro de los cuales circula agua refrigerante, alimentada y descargada por medio de (40), (50) y (41), (51) respectivamente.
- 35 [0025] Las alimentaciones de la totalidad del ácido (10) y de parte del CHP (11) y la acetona (12) respectivamente, están presentes en el tubo del sistema (70). La segunda parte que queda de CHP y acetona se alimenta al reactor de bucle por medio de (20) y (30), respectivamente.
- 40 [0026] La mezcla de reactivos circula continuamente en el reactor de bucle usando la bomba de recirculación. El producto de reacción, fenol en una solución de acetona, se descarga continuamente desde la salida (60).
- 45 [0027] Según una realización alternativa del reactor de bucle de acuerdo con la presente invención, el ácido se puede diluir previamente en la acetona, en particular en una de las dos alimentaciones fraccionadas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción en continuo o semi-continuo de fenol a partir de cumeno, por medio de hidroperóxido de cumeno (CHP), que comprende:
- 5 a. producir CHP mediante la oxidación de cumeno con un gas que contiene oxígeno en un reactor de tipo *air-lift* que comprende:
- 10 a1. una estructura cilíndrica equipada con elementos de cierre superior e inferior, estando dichos elementos provistos respectivamente de medios para alimentar los reactivos y medios para descargar los productos de reacción (sustancialmente CHP), vapores y gases que no han reaccionado;
- a2. una segunda estructura sustancialmente cilíndrica (bajante), abierta por los extremos (bases), interna y coaxial con respecto a la primera estructura; y
- 15 a3. un distribuidor de gas toroidal situado en la base del reactor en torno a la segunda estructura sustancialmente cilíndrica;
- estando caracterizada la producción de CHP porque el bajante está provisto de un abocardamiento superior y/o inferior de manera que la relación A1/A2, entre la sección transversal mayor A1 y la sección transversal menor A2 de dicho abocardamiento, va de 1,1 a 2;
- 20 b. concentrar la solución que contiene CHP, descargada del reactor de tipo *air-lift*, a por lo menos el 70% en peso;
- c. producir fenol por reacción de escisión por ácidos de CHP, en presencia de acetona, en un reactor de bucle donde el calor de reacción se recupera en dos intercambiadores de calor dispuestos en serie en el ciclo;
- 25 estando caracterizada la producción de fenol porque las alimentaciones de CHP y acetona se producen por parejas y cada una de las parejas está posicionada aguas arriba con respecto a cada intercambiador.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el reactor de tipo *air-lift* se alimenta con aire, posiblemente enriquecido hasta 50% en volumen de oxígeno.
- 30 3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el reactor de tipo *air-lift* se alimenta con aire a una concentración de oxígeno reducida que va del 10 al 20% en volumen.
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de oxidación de cumeno tiene lugar a una temperatura que va de 50 a 150°C y a una presión que va de 0,1 a 0,8 MPa.
- 35 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que un anillo cilíndrico, cuya altura va de 5 a 100 cm, está unido a la parte más alta del abocardamiento superior y/o inferior del bajante.
- 40 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el casco exterior del reactor de oxidación de cumeno comprende un abocardamiento similar hacia arriba y/o hacia abajo que se corresponde sustancialmente con el abocardamiento del bajante.
- 45 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de reciclamiento del aire en el interior del bajante, definida como una relación entre la cantidad en recirculación y la cantidad que sale del reactor, es mayor que 0,3.
8. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de oxidación de cumeno se efectúa en presencia de compuesto básico seleccionado de aminas e hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos.
- 50 9. Proceso según la reivindicación 8, en el que los hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos se alimentan en forma de soluciones/dispersiones acuosas con caudales que son tales que la cantidad de metal de base va de 0,1 a 10 equivalentes gramo por tonelada de cumeno alimentado.
- 55 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el CHP se concentra a valores que van de un 80 a un 90% en peso, por medio de evaporación/destilación.
- 60 11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de escisión por ácidos tiene lugar en presencia de acetona y un ácido seleccionado de ácido sulfúrico, fosfórico o nítrico.

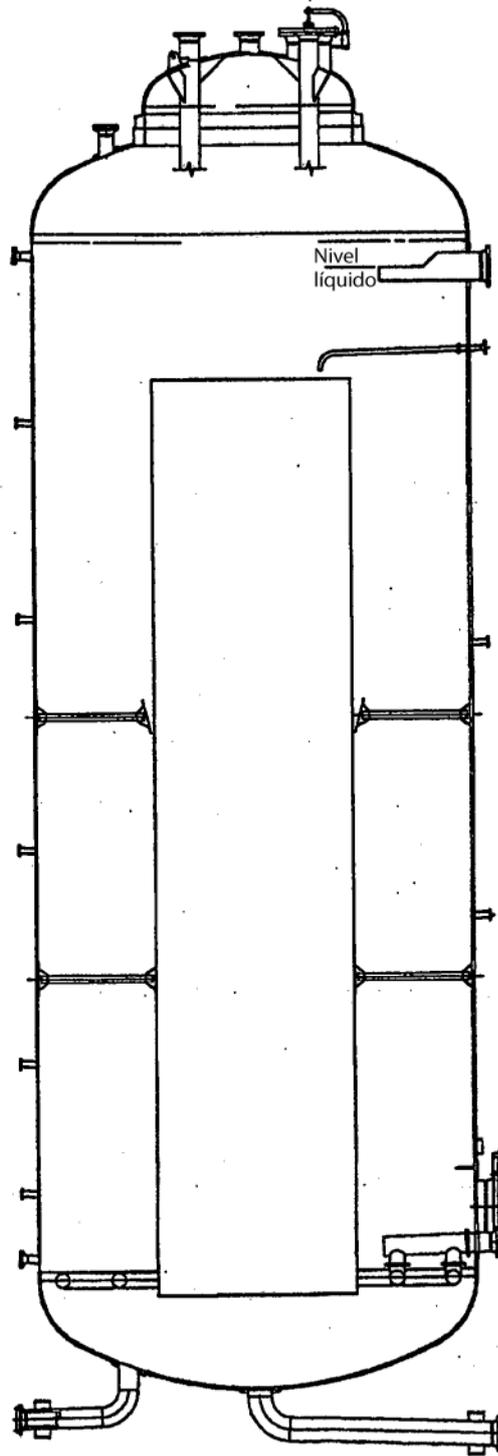


Fig.1A

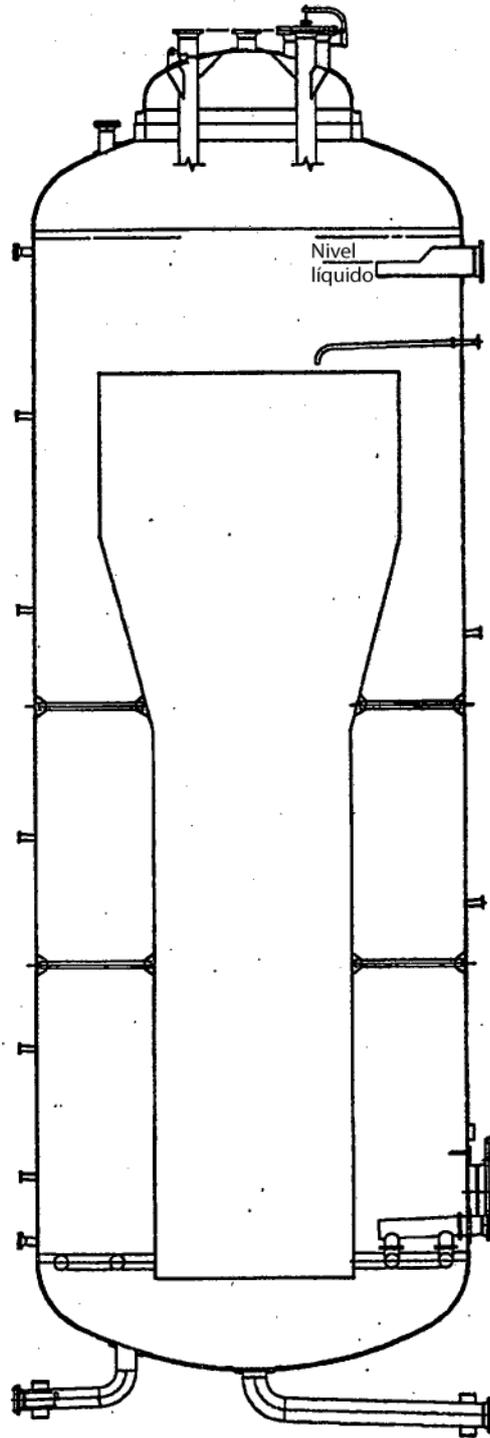


Fig.1B

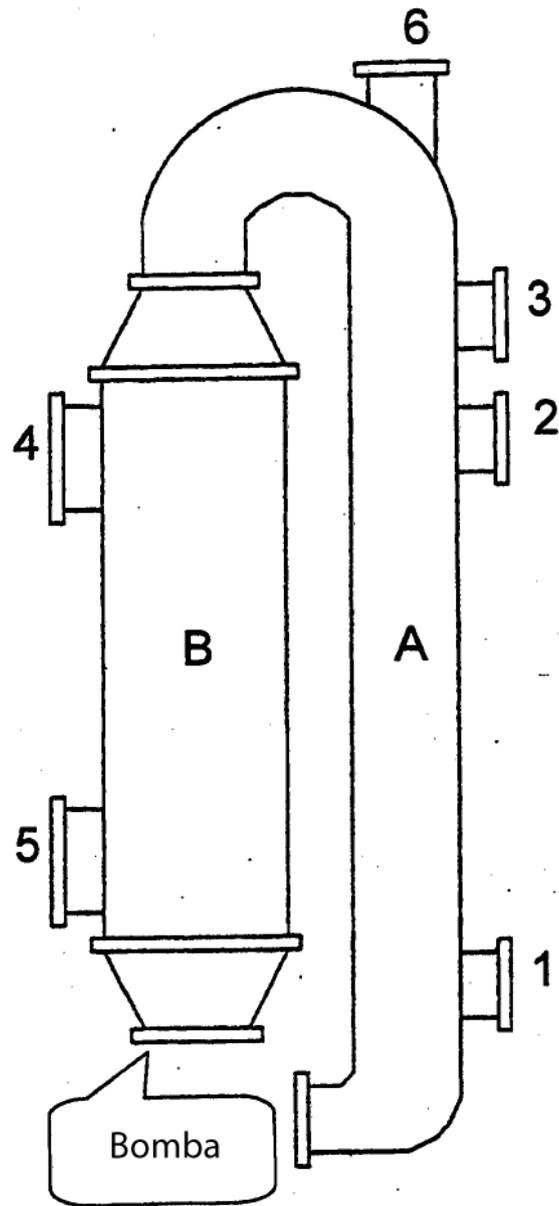


Fig.2

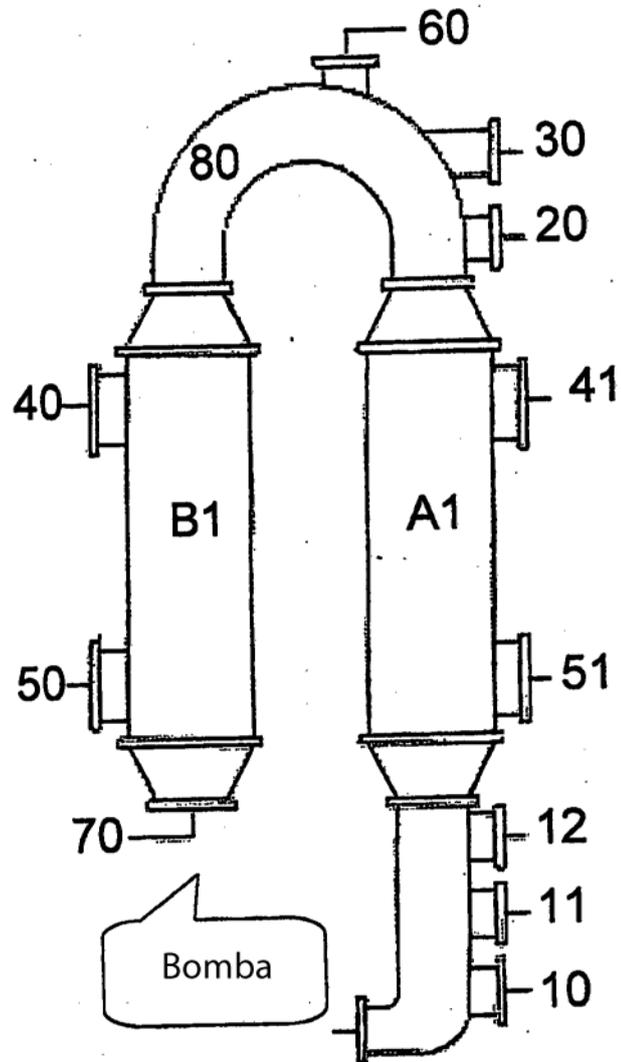


Fig.3