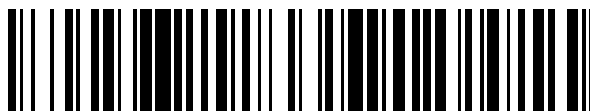


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 671**

51 Int. Cl.:

C07C 45/53 (2006.01)

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 39/04 (2006.01)

C07C 49/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2008 E 08731358 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2193113**

54 Título: **Método para la producción de fenol y acetona**

30 Prioridad:

26.09.2007 US 861374

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

10.06.2014

73 Titular/es:

**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)
PLASTICSLAAN 1
4612 PX BERGEN OP ZOOM, NL**

72 Inventor/es:

**NELSON, MARK;
SEDEREL, WILLEM, LODEWYK;
DYCKMAN, ARKADY, SAMUILOVICH;
GREBENSHCHIKOV, ILYA, NIKOLAEVICH;
PINSON, VIKTOR, VLADIMIROVICH y
ZINENKOV, ANDREY, VLADIMIROVICH**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 466 671 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

Método para la producción de fenol y acetona

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a la síntesis orgánica industrial, específicamente a la producción de fenol y acetona por el método del cumeno.

10 Un método bien conocido para la producción de fenol y acetona mediante la oxidación de cumeno con oxígeno atmosférico, seguido de la descomposición catalítica de hidroperóxido de cumeno permite obtener un alto rendimiento de ambos productos finales (véase, por ejemplo, Kruzhlov BD, Golovanenko BN, Combined Production of Phenol and Acetone, Moscú, Goskhimizdat, 1964, O Kirk-Othmer Encyclopedia of Industrial Chemistry). Este método es ampliamente utilizado para producir estos productos y es la técnica principal utilizada en la práctica mundial.

15 Se conocen métodos para la producción de fenol y acetona, en los cuales, para reducir el rendimiento de alquitran de fenol, los productos de oxidación de cumeno que contienen hidroperóxido de cumeno (CHP), cumeno, y dimetilfenilcarbinol (DMPC) se escinden en presencia de ácido sulfúrico para ser separados en dos etapas. En la primera etapa, a una temperatura de 55 a 80 °C, la mayor parte del CHP (97 a 99 %) se descompone y se sintetiza peróxido de dicumilo (DCP) a partir de DMPC y CHP. En la segunda etapa, se añade acetona y el proceso se completa a una temperatura de 80 a 146 °C hasta la mezcla de reacción obtenida que contiene fenol, acetona y alfa-metilestireno, descomponiéndose el DCP restante y el DMPC. La adición se hace en una cantidad de 1,5 a 1,8 veces la concentración original de acetona. También se añade agua. En algunos casos, el ácido se neutraliza parcialmente con amoníaco antes de la segunda etapa de separación con el fin de garantizar la acidez óptima del catalizador. La descomposición del DCP formado en la primera etapa, la descomposición del CHP restante y la deshidratación del DMPC restante se produce aquí (véase, por ejemplo, las patentes rusas números 2068404, 2121477, 2142932).

20 Estos métodos reducen significativamente la cantidad de subproductos formados en comparación con la descomposición en una sola etapa, mientras que la cantidad de subproducto formado (hidroxiacetona) se mantiene en un nivel alto (y a veces aumenta).

25 La hidroxiacetona es una fuente de formación de 2-metilbenzofurano, que es difícil de separar del fenol y que provoca un deterioro en los índices de color del fenol comercial. La eliminación de hidroxiacetona a partir de fenol por tratamiento alcalino complica el proceso (Vasil'eva I.I., Zakoshanski VM, Petroleum Processing and Petrochemistry, San Petersburgo, "Giord", 2005, página 344).

30 El uso de un método de dos etapas para descomponer CHP mejora los índices de proceso para la síntesis de fenol y acetona, pero se asocia con el uso de una gran cantidad de equipo en comparación con un proceso de descomposición de CHP de una etapa, y es técnicamente más complicado. Por este motivo, siguen siendo operativas un gran número de instalaciones que utilizan la descomposición de CHP en una etapa. Por ejemplo, según la patente US-4.246.203, la descomposición del CHP se lleva a cabo en una sola etapa a una temperatura de 120 a 200 °C, y la casi totalidad de la masa de reacción se evapora utilizando el calor de la reacción de descomposición. El mejor catalizador es el ácido sulfúrico, que se añade al reactor de descomposición de CHP en la forma de una solución en acetona, acetofenona, cumeno o sus mezclas, con una concentración de 0,005-0,2 % (50 a 2000 partes por millón (ppm)). La concentración de ácido en la masa de reacción no se menciona, pero debe ser mayor, ya que el ácido permanece en el residuo no volátil después de la evaporación de los productos de reacción de descomposición del CHP.

35 El documento WO 2005/097720 A1 divulga un proceso para la producción de fenol y acetona a partir de una mezcla de hidroperóxido de cumeno. Otro método para la producción de fenol y acetona por descomposición catalizada por ácido del hidroperóxido de cumeno (CHP), y la tecnología más simple, es el método descrito en la patente US-3.271.457. De acuerdo con la patente, la descomposición de CHP en fenol y acetona se produce en un reactor al cual se añade CHP y catalizador (ácido) en una cantidad en la que la concentración de ácido en la masa de reacción es de 0,05 a 10 %, preferiblemente de 0,1 a 2 %. Un dispositivo de mezcla/distribución está instalado en la fase de vapor por encima de la superficie de la masa de reacción en la que la materia prima que contiene CHP se mezcla con acetona que se evapora por el calor de la reacción de descomposición de CHP al entrar en el reactor, después se condensa en un condensador y se envía de vuelta para diluir la materia prima. Por lo tanto, el calor liberado durante la reacción se elimina y el CHP se diluye, lo que aumenta la seguridad del proceso. El proceso de descomposición de CHP se lleva a cabo a una temperatura de 50 a 90 °C, preferiblemente de 70 a 85 °C. Con este esquema de proceso, hay un exceso de acetona significativo en la zona de descomposición de CHP en comparación con la relación estequiométrica de fenol/acetona y también una concentración muy alta de ácido. El resultado de este enfoque es un alto rendimiento de hidroxiacetona, cuya presencia provoca un deterioro en la calidad del fenol comercial.

Resumen de la invención

En una realización, un método para la producción de fenol y acetona a partir de una mezcla de hidroperóxido de cumeno comprende: descomponer la mezcla de hidroperóxido de cumeno en presencia de una mezcla de catalizador para formar una mezcla que comprende fenol y acetona, en el que el método comprende además: a) formar la mezcla de catalizador en un reactor de formación del catalizador mediante la combinación de ácido sulfúrico y fenol en una relación en peso de 2:1 a 1:1000; b) mantener la mezcla de catalizador en el reactor de formación del catalizador a una temperatura de 20 a 80 °C durante 1 a 600 minutos y c) añadir la mezcla de catalizador a la mezcla de hidroperóxido de cumeno para formar la mezcla de fenol y acetona.

Descripción detallada de la invención

Con el fin de reducir el rendimiento de hidroxiacetona (HA) durante la descomposición de CHP, se ha propuesto descomponer CHP industrial en un medio de productos de reacción en presencia de un catalizador preparado mediante la mezcla de fenol con ácido sulfúrico directamente antes de la introducción al reactor de descomposición de CHP. Para este propósito, se mezcla fenol fundido con ácido sulfúrico en una concentración de al menos 75 %, en una relación en peso de 1:2 a 1000:1, respectivamente, y la mezcla obtenida se mantiene en un reactor separado a una temperatura de 20 a 80 °C durante 1 a 600 minutos, después de lo cual el catalizador se alimenta al reactor de descomposición de CHP. En algunas realizaciones, el ácido sulfúrico es ácido sulfúrico fumante (óleum). El catalizador preparado y obtenido de esta manera es más activo en comparación con la misma cantidad de ácido sulfúrico a partir de la que se preparó.

En una realización, un método para la producción de fenol y acetona a partir de una mezcla de hidroperóxido de cumeno comprende: descomponer la mezcla de hidroperóxido de cumeno en presencia de una mezcla de catalizador para formar una mezcla que comprende fenol y acetona, en el que el método comprende además: a) formar la mezcla de catalizador en un reactor de formación del catalizador mediante la combinación de ácido sulfúrico y fenol en una relación en peso de 2:1 a 1:1000; b) mantener la mezcla de catalizador en el reactor de formación del catalizador a una temperatura de aproximadamente 20 a 80 °C durante aproximadamente 1 a 600 minutos; y c) añadir la mezcla de catalizador a la mezcla de hidroperóxido de cumeno para formar la mezcla de fenol y acetona. En una realización, el ácido sulfúrico es una solución de ácido sulfúrico acuosa que comprende al menos 75 % en peso de ácido sulfúrico y en otra realización, el ácido sulfúrico es ácido sulfúrico fumante (óleum). En una realización, la temperatura de reacción para descomponer el hidroperóxido de cumeno es aproximadamente 60 a 80° C.

En una realización, la mezcla de fenol y acetona formada tiene un nivel reducido de hidroxiacetona en comparación con una mezcla de fenol y acetona formada utilizando un catalizador que es sólo ácido sulfúrico. En otra realización, la mezcla de catalizador en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 35 a 45 °C. En otra forma de realización, el tiempo de reacción en la etapa b) es de aproximadamente 60 a aproximadamente 300 minutos.

En otra realización, un método para la producción de fenol y acetona a partir de una mezcla de hidroperóxido de cumeno comprende: descomponer la mezcla de hidroperóxido de cumeno en presencia de una mezcla de catalizador para formar una mezcla que comprende fenol y acetona, en el que el método comprende además: a) formar la mezcla de catalizador en un reactor de formación del catalizador mediante la combinación de ácido sulfúrico y fenol en una relación en peso de 2:1 a 1:1000, en el que el ácido sulfúrico es una solución de ácido sulfúrico acuosa que comprende al menos 75 % en peso de ácido sulfúrico; b) mantener la mezcla de catalizador en el reactor de formación del catalizador a una temperatura de aproximadamente 20 a 80 °C durante aproximadamente 1 a 600 minutos y c) añadir la mezcla de catalizador a la mezcla de hidroperóxido de cumeno para formar la mezcla de fenol y acetona.

En otra realización, un método para la producción de fenol y acetona a partir de una mezcla de hidroperóxido de cumeno comprende: descomponer la mezcla de hidroperóxido de cumeno en presencia de una mezcla de catalizador para formar una mezcla que comprende fenol y acetona, en el que el método comprende además: a) formar la mezcla de catalizador en un reactor de formación del catalizador mediante la combinación de ácido sulfúrico y fenol en una relación en peso de 2:1 a 1:1000, en el que el ácido sulfúrico es una solución de ácido sulfúrico acuosa que comprende al menos 75 % en peso de ácido sulfúrico; b) mantener la mezcla de catalizador en el reactor de formación del catalizador a una temperatura de aproximadamente 35 a 45 °C durante aproximadamente 60 a 300 minutos y c) añadir la mezcla de catalizador a la mezcla de hidroperóxido de cumeno para formar la mezcla de fenol y acetona, en el que la mezcla de fenol y acetona formada tiene un nivel reducido de hidroxiacetona en comparación con una mezcla de fenol y acetona formada utilizando un catalizador que es sólo ácido sulfúrico.

El proceso de descomposición de CHP se ejecuta en una sola etapa. El calor liberado durante la descomposición de CHP se elimina ya sea con un intercambiador de calor o por evaporación de la acetona añadida a la masa de reacción. La acetona se condensa y se devuelve al reactor de descomposición de CHP. El proceso se realiza a una temperatura de 60 a 80 °C.

En estas condiciones de proceso, el uso de CHP industrial que tiene una composición similar reduce la concentración de hidroxiacetona en la masa de reacción que sale del reactor de descomposición de CHP desde un intervalo de partida de 0,12 a 0,2 % hasta un intervalo final de 0,07-0,12 % en peso, lo que afecta significativamente a la calidad del fenol comercial. Por otra parte, la reducción en la cantidad de ácido sulfúrico empleada conduce a una reducción en el consumo de álcali usado para neutralizar el ácido, lo que reduce en última instancia, la cantidad de residuos minerales, tales como sulfato de sodio, del proceso de producción.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

La descomposición de hidroperóxido de cumeno se lleva a cabo en una unidad piloto en la forma de un reactor con un volumen de 12 ml, equipado con un bucle de circulación para mezclar la masa de reacción y una camisa de agua para mantener la temperatura asignada. Para preparar el catalizador, se utilizó un reactor con un volumen de 10 µl y se añadió al reactor ácido sulfúrico y fenol mediante bombas. El catalizador y la materia prima se añadieron a la corriente de la masa de reacción en la entrada al reactor. La composición de la materia prima se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Materia prima usada para la descomposición de CHP

	Componente	Contenido, % en peso
1	Hidroperóxido de cumeno (CHP)	81,73
2	Cumeno	10,9
3	Dimetilfenilcarbinol (DMPC)	5,48
4	Acetofenona	1,0
5	Agua	0,3
6	Peróxido de dicumilo (DCP)	0,35
7	No identificado	0,49

El ácido sulfúrico también se añadió al reactor de síntesis del catalizador a una velocidad de 3 µl/h, el fenol se añadió a una velocidad de 6 µl/h, lo que corresponde a una concentración en el medio de reacción de 0,02 % en peso y el tiempo de mantenimiento en el reactor fue de 70 minutos a una temperatura de 45 °C. La velocidad a la que la materia prima se añadió al reactor de descomposición de CHP fue de 27 ml/h. La velocidad de circulación de la masa de reacción fue de 500 ml/h. La temperatura en el reactor se mantuvo a 75 °C mediante el suministro de un agente de transferencia de calor de la temperatura correspondiente a la camisa del reactor.

La corriente que sale del reactor de descomposición de CHP se enfrió a temperatura ambiente y se analizó por GC. La composición de la masa de reacción de descomposición de CHP se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de la masa de la reacción de descomposición de CHP

Componente	Concentración, % en peso
Fenol	48,82
Acetona	30,42
Peróxido de dicumilo (DCP)	0,63
Dimetilfenilcarbinol (DMPC)	0,46
Cumil fenoles	1,06
Suma de dímeros de α-metilestireno	0,74
Acetofenona	1,16
α-Metilestireno (AMS)	2,00
Cumeno	10,03
Hidroxiacetona (HA)	0,07
Óxido de mesitilo	0,01
No identificado	0,68
Componentes pesados de resina fenólica	3,02
Agua	0,9

Ejemplo 2

La descomposición de CHP se llevó a cabo en el mismo equipo que en el Ejemplo 1, pero el reactor para la síntesis del sistema catalítico tenía un volumen de 20 µl y se usó como materia prima una mezcla que tiene la composición mostrada en la Tabla 3.

La materia prima se añadió al reactor a una velocidad de 10 ml/h, se añadió ácido sulfúrico concentrado (~ 96 %) a una velocidad de 1,1 µl/h, lo que correspondía a una concentración de 0,02 % en peso y el fenol para mezclar con ácido sulfúrico se añadió a una velocidad de 0,9 µl/h, lo que correspondía a una relación ácido sulfúrico/fenol de 2:1. La mezcla de fenol y ácido sulfúrico se llevó a cabo durante 600 minutos a una temperatura de 20 °C. La velocidad de circulación de la mezcla de reacción fue de 200 ml/h y la temperatura en el reactor fue 70 °C. Tal como se usa en la presente memoria, ácido sulfúrico concentrado significa "ácido sulfúrico normal comercializado", lo que generalmente significa ácido sulfúrico de aproximadamente 93 a 96 % (H₂SO₄).

Ejemplo 3

La descomposición de CHP se llevó a cabo en el mismo equipo y en las mismas condiciones que en el Ejemplo 2, pero para preparar el catalizador, se añadió al reactor 30 % de óleum a una velocidad de 0,7 µl/h y el fenol se añadió a una velocidad de 1200 µl/h (lo que corresponde a una relación fenol/ácido sulfúrico de 1000:1 y una concentración de ácido sulfúrico de 0,018 % en peso. El tiempo de residencia de la mezcla en el reactor fue de 1 minuto a una temperatura de 80 °C.

Ejemplo 4

La descomposición de CHP se llevó a cabo en el mismo equipo que en el Ejemplo 1, pero para preparar el catalizador, se añadió al reactor ácido sulfúrico al 75 % a una velocidad de 3 µl/h y el fenol se añadió a una velocidad de 7 µl/h. El tiempo de residencia de la mezcla en el reactor fue aproximadamente 60 minutos a una temperatura de 60 °C. La temperatura en el reactor de descomposición de CHP se mantuvo a 85 °C

Tabla 3. Materia prima usada para la descomposición de CHP

	Componente	Contenido, % en peso
1	Hidroperóxido de cumeno (CHP)	81,02
2	Cumeno	10,79
3	Dimetilfenilcarbinol (DMPC)	6,1
4	Acetofenona	1,06
5	Agua	0,3
6	Peróxido de dicumilo (DCP)	0,35
7	Fenol	0,01
8	No identificado	0,37

Las composiciones de las masas de reacción obtenidas en los Ejemplos 2 a 4 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición de la masa de la reacción de descomposición de CHP

Componente	Concentración, % en peso		
	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Fenol	48,16	53,62	48,68
Acetona	29,97	26,83	29,77
Peróxido de dicumilo (DCP)	0,33	0,25	0,59
Dimetilfenilcarbinol (DMPC)	0,37	0,31	0,51
Cumil fenoles	1,67	1,59	1,19
Suma de dímeros de α-metilestireno	1,09	0,94	0,99
Acetofenona	1,1	0,90	1,04
α-Metilestireno (AMS)	2,33	1,98	2,75
Cumeno	10,61	9,79	10,84
Hidroxiacetona (HA)	0,09	0,09	0,08
Óxido de mesitilo	0,01	0,01	0,01
No identificado	0,63	0,67	0,49
Componentes pesados de resina fenólica	2,96	2,45	2,43
Agua	0,68	0,57	0,63

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

La reacción de escisión del CHP se llevó a cabo esencialmente igual que en el Ejemplo 1, pero en este caso la alimentación de la composición utilizada fue tal como se presenta en la Tabla 5. El catalizador ácido sulfúrico concentrado se añadió a una velocidad de 5 µl/h directamente al reactor de escisión. La mezcla de reacción producida se analizó y la composición final se presenta en la Tabla 6.

Tabla 5. Materia prima para la escisión de CHP

	Componente	Concentración, en peso, %
1	Hidroperóxido de cumeno (CHP)	81,85
2	Cumeno	10,59
3	Alcohol dimetilbencílico (DMBA)	5,25
4	Acetofenona	0,97
5	Agua	0,3
6	Peróxido de dicumilo (DCP)	0,36
7	No identificado	0,68

Tabla 6. Composición de la mezcla de la reacción de escisión de CHP

Componente	Concentración, % en peso
Fenol	49,33
Acetona	30,76
Peróxido de dicumilo (DCP)	0,47
Alcohol dimetilbencílico (DMBA)	0,41
Cumil fenoles	1,10
Dímeros de α-metilestireno	0,87
Acetofenona	1,19
α-Metilestireno (AMS)	2,13
Cumeno	10,33
Hidroxiacetona (HA)	0,12
Óxido de mesitilo	0,01
No identificado	0,91
Componentes pesados de resina fenólica	1,48
Agua	0,89

Los ejemplos y tablas muestran que cuando el catalizador sólo es ácido sulfúrico concentrado en lugar de una mezcla de ácido sulfúrico y fenol, la cantidad de impurezas es mayor, en comparación con los Ejemplos en los que el catalizador era una mezcla de ácido sulfúrico y fenol. Como se muestra en las Tablas 4 y 6, el nivel de hidroxiacetona es significativamente mayor en el Ejemplo 5 que en los Ejemplos 1 a 4. Además, el nivel de sustancias no identificadas y alquitrán es mucho más alto en el Ejemplo 5 que en los Ejemplos 1 a 4.

Aunque la invención se ha descrito con referencia a una realización preferida, entenderá los expertos en la técnica que se pueden hacer diversos cambios. Además, se pueden hacer muchas modificaciones para adaptar una situación o material particular a las enseñanzas de la invención. Por lo tanto, se pretende que la invención no esté limitada a la realización particular divulgada como el mejor modo contemplado para llevar a cabo esta invención, sino que la invención incluirá todas las realizaciones que entran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Un experto en la técnica reconocerá que en una reacción llevada a cabo utilizando una materia prima de una composición diferente de la composición de partida utilizada en los experimentos, los resultados pueden diferir de los dados en los ejemplos de la presente invención, pero el efecto positivo de la utilización de esta invención se mantendría. Por ejemplo, si se ha utilizado una materia prima diferente que tenía un porcentaje en peso de CHP menor como material de partida, la masa de la composición después del reactor puede ser diferente, pero aun así mejoraría de la misma manera. El efecto descrito en la invención (la producción de fenol y acetona usando el sistema catalizador de la invención) no se atribuye a la composición específica o particular de alimentación. La alimentación para la escisión del CHP depende de la realización de la tecnología. Variaciones en la concentración pueden ser significativas. En otras palabras, el efecto observado no depende de la tecnología de síntesis y preparación de la alimentación para la escisión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la producción de fenol y acetona a partir de una mezcla de hidroperóxido de cumeno que comprende: descomponer la mezcla de hidroperóxido de cumeno en presencia de una mezcla de catalizador para formar una mezcla que comprende fenol y acetona, en donde el método comprende además:
- 10 a) formar la mezcla de catalizador en un reactor de formación del catalizador mediante la combinación de ácido sulfúrico y fenol en una relación en peso de 2:1 a 1:1000;
b) mantener la mezcla de catalizador en el reactor de formación del catalizador a una temperatura de 20 a 80 °C durante 1 a 600 minutos; y
c) añadir la mezcla de catalizador a la mezcla de hidroperóxido de cumeno para formar la mezcla de fenol y acetona.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido sulfúrico es una solución acuosa de ácido sulfúrico que comprende al menos 75 % en peso de ácido sulfúrico.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, en el que la relación entre ácido sulfúrico y fenol es de 1:1 a 1:5.
- 20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 3, en el que el ácido sulfúrico es ácido sulfúrico fumante (óleum).
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que la temperatura de reacción para descomponer el hidroperóxido de cumeno es de 60 a 90 °C.
- 25 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, en el que la mezcla de catalizador en la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de 35 a 45 °C.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en el que el tiempo de reacción en la etapa b) es de 60 a 300 minutos.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8, en el que la mezcla de fenol y acetona formada tiene un nivel reducido de hidroxiacetona en comparación con una mezcla de fenol y acetona formada utilizando un catalizador que es sólo ácido sulfúrico.