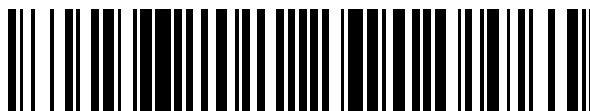


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 301**

51 Int. Cl.:

**B01D 53/40** (2006.01)

**B01D 53/78** (2006.01)

**C07C 37/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2008 E 08865580 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2240427**

54 Título: **Procedimiento para oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno**

30 Prioridad:

**20.12.2007 EP 07150212**

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

**25.03.2015**

73 Titular/es:

**BOREALIS TECHNOLOGY OY (100.0%)  
P.O. BOX 330  
06101 PORVOO, FI**

72 Inventor/es:

**PENTTI, ISMO;  
SAUKONOJA, JOUNI;  
PAKALA, TIMO y  
MANNERLA, ANJA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 532 301 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 oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno

La presente invención trata de un procedimiento para quitar impurezas del aire para usarlo en la oxidación del cumeno

5 La producción de fenol está basada generalmente en la oxidación del cumeno a hidroperóxido de cumeno (CHP) usando aire como fuente de oxígeno. Para conseguir un procedimiento de producción eficaz, es esencial la pureza de las materias primas.

10 En la fase de oxidación del cumeno, con la alimentación del cumeno pueden entrar pequeñas cantidades de impurezas. Otras impurezas pueden entrar en la fase de oxidación con el aire. Algunos componentes de las impurezas reaccionan con el oxígeno del aire y, de esa manera, aumenta el número de reacciones secundarias no deseadas, disminuyendo por ello la eficacia de la reacción principal. Los componentes que disminuyen la velocidad de oxidación del cumeno a CHP son, por ejemplo, fenol,  $\alpha$ -metil-estireno (AMS) y sales.

15 Algunos componentes, por otro lado, pueden originar la no deseada disociación prematura del CHP, es decir la disociación que se origina antes del paso de disociación real (es decir, deseada). Entre estos están los componentes de carácter ácido, tales como el mencionado fenol y el formaldehído.

Una alta concentración de AMS origina una disminución del pH en la oxidación y, por lo tanto, la prematura disociación del CHP en fenol y acetona. El fenol, además de la prematura disociación, hace más lento o inhibe el proceso de oxidación del cumeno incluso a bajas concentraciones.

20 Una impureza extremadamente perjudicial en la fase de oxidación del cumeno es el azufre, que detiene la formación del CHP. En el mecanismo de reacción, el azufre tiene dos efectos:

- el azufre reacciona con radicales libres, evitando por ello la formación de nuevos radicales
- el azufre se oxida a óxidos de azufre y, a partir de ellos, a ácido sulfúrico, el cual origina la descomposición prematura del CHP en fenol y acetona.

25 En el aire, el azufre está comúnmente presente como óxidos de azufre, por ejemplo  $\text{SO}_2$ . Las soluciones de azufre orgánico, tales como el tiofeno, tienen el mismo efecto sobre la formación de CHP que el azufre.

30 Una impureza más, que está presente en el aire y que es perjudicial para el proceso de oxidación, es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Los carbonatos, que se originan por ejemplo a partir del  $\text{CO}_2$ , aumentan las incrustaciones durante la fase de oxidación y la subsiguiente concentración (es decir, purificación) del CHP. Los componentes alcalinos también pueden originar la lenta descomposición del CHP en acetofenona y carbinol, originando así pérdidas de cumeno. El arrastre de los componentes alcalinos a la fase de disociación del procedimiento de producción del fenol puede neutralizar el ácido usado para catalizar la reacción de disociación.

35 Por eso, al usar aire procedente de áreas industriales, es importante que éste se depure antes de usarlo para reducir (preferiblemente, retirando) cualquier traza de dióxido de azufre, dióxido de carbono u otros gases de carácter ácido que puedan pasar con el aire a las columnas de oxidación, tal como el que se puede usar en la producción del cumeno. Como se mencionó anteriormente, el dióxido de azufre se convierte en ácido sulfúrico en la oxidación, el cual origina la descomposición prematura del CHP en fenol y acetona. El fenol en pequeñas cantidades hace más lenta, y en grandes cantidades inhibe, la formación de CHP.

40 Muchas de las impurezas mencionadas se pueden retirar mediante un lavado con un producto cáustico, como el realizado con una alimentación de cumeno en los documentos US 5.120.902 y US 5.220.103. Entre otras cosas, un lavado con un producto cáustico tiene el beneficio de neutralizar cualquier ácido, que puede disminuir la velocidad de reacción de oxidación u originar la descomposición del CHP.

45 Sin embargo, los subproductos del tratamiento del aire con un producto cáustico pueden ser también perjudiciales, en particular cuando éste se usa en un procedimiento de oxidación en seco. Por ejemplo, cualquier sal que quede puede bloquear lentamente los dispositivos de burbujeo (entradas de aire) y los distribuidores de aire de los reactores de oxidación, por lo que estos reactores requieren una limpieza periódica (purificación).

La presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento del aire, que es capaz de reducir (por ejemplo, retirando) sustancias perjudiciales del aire que se va a usar en un procedimiento de oxidación en la producción de fenol a partir del cumeno.

50 Concretamente, la presente invención proporciona un procedimiento para retirar sustancias del aire, sustancias que podrían hacer más lenta, o impedir, la formación de CHP a partir del cumeno, y/o podrían originar el bloqueo de las entradas o salidas de aire al usar aire como una fuente de oxígeno en un procedimiento para la oxidación del cumeno a CHP.

- La presente invención trata de un procedimiento para reducir (por ejemplo, retirando) impurezas del aire para usarlo en la oxidación del cumeno, que comprende proporcionar una alimentación de aire que comprende (por ejemplo, que consiste esencialmente en) aire y uno o más componentes de carácter ácido, y poner en contacto el aire con una solución acuosa cáustica, que comprende al menos un compuesto alcalino, para neutralizar por ello al menos uno de dichos componentes de carácter ácido del aire. Preferiblemente, se forman sales inorgánicas como resultado de llevar a cabo este paso concreto del procedimiento. A continuación de la separación de la corriente de aire de la solución cáustica, el aire tratado se pone en contacto con agua para disolver así cualquier solución cáustica y/o sales residuales. La separación del agua de la corriente de aire lavado proporciona una corriente de aire que es particularmente adecuada para usarla en la oxidación del cumeno, por ejemplo en la oxidación en seco del cumeno.
- Se obtienen considerables ventajas por medio de la invención. Por eso, la presente invención proporciona un procedimiento eficaz de purificación que reduce (por ejemplo, retirando) sustancias perjudiciales y elementos traza que comúnmente están presentes en el aire industrial. Usando el procedimiento de la invención se alarga el periodo de tiempo entre la limpieza (purificación) requerida de los reactores de oxidación.
- A continuación, la invención se describirá más estrechamente en referencia a la Figura 1 adjunta, que es un dibujo esquemático de una realización preferida de un aparato adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención.
- La presente invención trata de un procedimiento para reducir (por ejemplo, retirando) impurezas del aire que se va a usar en la oxidación del cumeno, procedimiento que comprende proporcionar una alimentación de aire que comprende (por ejemplo, que consiste esencialmente en) aire y uno o más componentes de carácter ácido, y poner en contacto el aire con una solución acuosa cáustica que contiene al menos un compuesto alcalino, para neutralizar los componentes de carácter ácido del aire, por ejemplo para formar sales inorgánicas.
- Concretamente, la presente invención trata de un procedimiento de purificación que comprende separar de la solución cáustica una primera corriente de aire purificado. Esto se puede conseguir convenientemente haciendo pasar el aire a través de uno o más, preferiblemente al menos dos, platos de una columna. La primera corriente de aire purificado se pone luego en contacto con agua (preferiblemente, agua corriente) para disolver en el agua cualquier solución cáustica y/o sales residuales.
- La purificación del aire se puede conseguir, por ejemplo, usando un sistema de purificación consistente en una columna de purificación, que comprende las siguientes partes (Figura 1):
- 1 una entrada de aire
  - 2 una entrada de la solución cáustica
  3. una entrada de agua
  - 4 una salida de la mezcla de la solución cáustica y el agua
  - 5 una salida del aire
  - 6 platos de la columna
- Por eso, la columna de purificación comprende una entrada 1 de aire para conducir el aire a la columna y una entrada 2 de la solución cáustica para conducir una solución cáustica a la columna (ambas situadas en la parte inferior de la columna), una entrada 3 de agua para conducir agua corriente a la columna (situada en la parte superior de la columna), una salida 4 para la mezcla de la solución cáustica y el agua usada para la purificación (situada en la línea de descarga de la bomba para conducir la solución cáustica y el agua fuera de la columna), una salida 5 de aire (situada en la parte superior de la columna) para conducir el aire fuera de la columna, y al menos dos platos 6 de columna (situados entre la entrada 2 de la solución cáustica y la entrada 3 del agua). Los platos 6 de la columna permiten la separación de la solución cáustica del aire, antes de que aire se ponga en contacto con el agua conducido a la columna desde la entrada 3 del agua.
- El procedimiento de purificación de la presente invención se puede usar, generalmente, para purificar el aire industrial. Preferiblemente, el procedimiento y la columna se usan como una parte del procedimiento de producción del fenol, en el que se producen fenol y acetona mediante la oxidación del cumeno a hidroperóxido de cumeno (CHP), y los subsiguientes pasos de concentrar el CHP, disociar el CHP en fenol, acetona y otros productos de la disociación, lavar y desalar los productos de la disociación y, finalmente, separar la acetona del fenol y purificar ambos productos deseados.
- Cuando se usa como parte de un procedimiento de producción del fenol, preferiblemente el CHP formado durante la oxidación se trata adicionalmente, por ejemplo aumentando su concentración en una serie de pasos de concentración, y sometiénolo a un procedimiento de disociación. Según este aspecto preferido, la mezcla de productos de disociación obtenidos es conducida además a una sección de destilación en la que se destila la mezcla

de productos de disociación (que puede contener, por ejemplo, fenol, acetona, agua, cumeno, AMS, hidroxiacetona, óxido de mesitilo, acetofenona, carbinol, óxido de mesitilo e hidrocarburos pesados).

5 Preferiblemente, en concreto, el aire tratado se usa en un procedimiento de oxidación en seco, como el que se puede usar en la oxidación del cumeno. Por "oxidación en seco" se entiende que todos los componentes usados en la oxidación del cumeno (es decir, cumeno y aire) estarán sustancialmente exentos de gotitas de agua (es decir, exentos de agua) y que no se añade agua de tratamiento adicional durante el procedimiento de oxidación, es decir no se produce una emulsión con agua. Donde hay presente algo de agua durante el procedimiento de oxidación en seco, generalmente estará a un nivel por debajo del punto de saturación. Una característica concreta del procedimiento de oxidación en seco es la ausencia de cualquier etapa de purificación entre la oxidación del cumeno 10 y la concentración del CHP.

15 El aire, como se usa en la presente invención, por ejemplo en lo que respecta a la alimentación de aire, abarca aire industrial, aire enriquecido con oxígeno y oxígeno concentrado. Por "aire industrial" se entiende aire de la calidad que se puede presentar en un área industrializada y que habitualmente contendrá impurezas no deseables, tales como gases de carácter ácido. El oxígeno concentrado es cualquier mezcla gaseosa que contenga hasta 100% de oxígeno, preferiblemente aproximadamente 22 – 80% de oxígeno, siendo el resto preferiblemente gases en su mayor parte inertes. El aire adecuado para usarlo en la invención estará, generalmente, exento de hidrocarburos volátiles.

20 El agua que se usa en el procedimiento de la invención puede ser agua corriente o agua reciclada, sin embargo, ésta es preferiblemente agua corriente. Preferiblemente, el agua (por ejemplo, agua corriente) usada en el procedimiento de la invención está esencialmente exenta de componentes de carácter ácido y alcalino. Donde hay presente algún componente de carácter ácido o alcalino, habitualmente cada uno estará presente en una cantidad inferior a 10 ppm, por ejemplo inferior a 0,1 ppm. Preferiblemente, en concreto, el agua está esencialmente exenta de cloruros, teniendo en concreto una concentración de cloruros inferior a 10 ppm, por ejemplo inferior a 0,1 ppm. Más preferiblemente, el agua es agua condensada.

25 Generalmente, el aire que se va a usar en algún procedimiento de oxidación posterior se mantiene a presión atmosférica y se enfría a una temperatura de 20 – 80°C, preferiblemente aproximadamente 30 – 60°C. La temperatura del aire tiene un efecto sobre la cantidad de agua que es conducida al paso de oxidación, ya que una alta temperatura, concretamente una temperatura que se eleve a 100°C o más, origina la evaporación del agua. Como alternativa, el aire puede tener una ligera sobrepresión, es decir una presión por encima de la presión de los 30 pasos posteriores del procedimiento, por ejemplo cualquier paso de oxidación como el que se puede usar en la producción del fenol a partir del cumeno.

35 Después de alguna presurización y enfriamiento opcional, el aire es conducido a través de una entrada 1 de aire a la parte del fondo de la columna de purificación, donde también es posible introducir un producto cáustico nuevo. La columna preferiblemente tiene al menos dos platos de columna, y por encima del superior se introduce agua limpia. El aire es depurado en la columna mediante el agua circulante, y mediante una solución cáustica en la columna y en la línea de circulación. Con el flujo de circulación, se recicla la solución depuradora de la columna y se reduce la necesidad de producto cáustico nuevo. Por ejemplo, la mezcla de solución cáustica y agua se puede reciclar a la 40 entrada de la solución cáustica.

40 La solución acuosa cáustica contiene, preferiblemente, desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 0,3 al 1,0% en peso, de producto cáustico, y la solución cáustica preferida es hidróxido de sodio (NaOH). Se prefiere, en particular, una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 0,1 – 5%.

La solución cáustica puede ser una solución cáustica nueva o, como alternativa, ésta puede estar reciclada. También se puede usar una mezcla de soluciones cáusticas, nueva y reciclada.

45 Según una realización preferida de la presente invención, el producto cáustico nuevo se introduce en la columna a través de una entrada, por separado, para el producto cáustico nuevo, situada entre la entrada 2 del producto cáustico y la entrada 1 del aire (no mostrada en la Figura 1). Como alternativa, el producto cáustico nuevo se puede introducir en la línea de circulación a través de una entrada para el producto cáustico nuevo y posteriormente, junto con el flujo de circulación, en la columna a través de la entrada 2 de la solución cáustica.

50 La cantidad de agua corriente introducida en la columna es, generalmente, constante. La cantidad de producto cáustico (por ejemplo, producto cáustico nuevo) introducido en la circulación está generalmente limitada a un nivel que mantenga la concentración de producto cáustico (por ejemplo, NaOH) en la circulación, a un nivel del 1 – 5%.

55 Una porción de la solución acuosa es retirada constantemente de la columna y de la circulación con el fin de mantener una concentración de producto cáustico (por ejemplo, NaOH) constante, y mantener niveles constantes de líquido en la columna. Esta porción de solución acuosa puede, por ejemplo, ser reciclada a un paso de lavado del cumeno, o a un paso en el que se quitan los gases mediante lavado, en un procedimiento de producción de fenol.

Según una realización de la presente invención, se impide que gotas de líquido alcalino sigan al aire hacia los reactores de oxidación haciendo pasar primero el aire a través de uno o más, preferiblemente al menos dos, platos 6 de una columna y añadiendo agua (por ejemplo, agua pura) a un nivel que está más alto en la columna que los platos de la columna.

5 Según un aspecto preferido de la invención, se rocía agua pura en la columna como una bruma.

10 Se sitúa un desnebulizador preferiblemente en la mitad superior de la columna, desnebulizador que es una estructura o dispositivo que recoge gotas y gotitas de líquidos del aire antes de que el aire sea introducido en los reactores de oxidación. El desnebulizador preferiblemente retira del aire sustancialmente todas las gotitas de agua libres (las cuales pueden contener algo de solución cáustica residual y/o sales). La alimentación de aire que se produce es particularmente adecuada para su uso en un procedimiento de oxidación en seco, como la empleada en la oxidación del cumeno.

15 La columna preferiblemente contiene a la vez platos 6 de columna y un desnebulizador. Aunque el desnebulizador sirve para retirar del aire el producto cáustico residual, esto solo no es lo suficientemente eficaz en todas las circunstancias. Los platos de la columna y el lavado con agua son todavía ventajosos para retirar del aire cualquier traza de solución cáustica.

20 Los platos de la columna pueden ser, por ejemplo, de la forma denominada platos de campana de burbujeo o de campana de válvula. Funcionan para conseguir un buen contacto entre el líquido que hay sobre el plato y el gas, tal como el aire, con la ayuda de las campanas de burbujeo o las campanas de válvula situadas en cada perforación del plato perforado. Estas campanas forman una presa que impide que el líquido fluya a través de las perforaciones y promueve así la formación de burbujas de vapor que pueden fluir a través de la delgada capa de líquido mantenida sobre cada plato.

Después de la aplicación del procedimiento de purificación de la presente invención, el aire que se introduce en los reactores de oxidación habitualmente contiene menos de 350 ppm de subproductos de carácter ácido, como por ejemplo menos de 0,1 ppm de dióxido de azufre y menos de 300 ppm de dióxido de carbono.

25 Los siguientes Ejemplos no limitadores tienen la intención de ilustrar más la invención:

#### Ejemplo

Con referencia a la Figura 1, se introduce aire nuevo (5 bar, 40°C) en la porción inferior de una columna de purificación, con un caudal de 16 toneladas por hora. El aire inicialmente contiene componentes de carácter ácido (por ejemplo, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>).

30 Se hace circular una solución acuosa de NaOH al 5%, con un caudal de 10,5 toneladas por hora, en contacto con la mezcla de aire. La mezcla aire/vapor se hace pasar a través de dos platos de la columna situados en la porción superior de la columna para separar por ello la solución de NaOH de la corriente de aire.

35 Se introduce una fina neblina de agua corriente (agua de condensación) a temperatura ambiente en la porción superior de la columna con un caudal de 400 kg por hora. Con el contacto con la corriente de aire, ésta disuelve la solución cáustica residual y las sales presentes en la corriente de aire.

Un desnebulizador retira del aire cualquier gotita de agua libre residual antes de que el aire se introduzca en el reactor de oxidación del cumeno.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno, procedimiento que comprende:
- 5
- proporcionar una alimentación de aire que comprende aire y uno o más componentes de carácter ácido,
  - poner en contacto la alimentación de aire con una solución acuosa cáustica, que contiene al menos un compuesto alcalino para neutralizar al menos uno de dichos componentes de carácter ácido de la alimentación de aire, por lo que se forman sales,
  - separar una primera corriente de aire purificado de la solución cáustica,
- 10
- poner en contacto la primera corriente de aire purificado con agua para disolver la solución cáustica residual y/o las sales en el agua,
  - separar una segunda corriente de aire purificado del agua que contiene la solución cáustica residual y/o las sales, y
  - usar la segunda corriente de aire purificado en la oxidación del cumeno.
- 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las sales son sales inorgánicas.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el agua es agua corriente.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda corriente de aire purificado se usa en la oxidación en seco del cumeno.
- 20
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la primera corriente de aire purificado se separa de la solución cáustica haciendo pasar el aire a través de al menos dos platos de una columna.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la alimentación de aire se enfría a una temperatura de 20 – 80°C.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la alimentación de aire se enfría a una temperatura de 30 – 60°C.
- 25
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la solución acuosa cáustica es una solución acuosa de hidróxido de sodio.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el hidróxido sódico acuoso tiene una concentración de aproximadamente 0,1 – 5%.
- 30
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agua está esencialmente exenta de componentes de carácter ácido y alcalino.

Fig. 1

