

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 661**

51 Int. Cl.:

C07C 409/08 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

C07D 301/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2007** **E 07857209 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015** **EP 2089358**

54 Título: **Procedimiento para la oxidación en fase líquida de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno**

30 Prioridad:

13.11.2006 EP 06123925

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

11.11.2015

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR THE HAGUE, NL**

72 Inventor/es:

**BREED, ANTHONIUS, JOHANNES, MARIA;
HORTON, ANDREW DAVID y
KLUSENER, PETER ANTON AUGUST**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 550 661 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 oxidación en fase líquida de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación en fase líquida de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno.

5 El hidroperóxido de etilbenceno se puede preparar por oxidación en fase líquida de etilbenceno con un gas que contiene oxígeno, tal como aire. Tales procedimientos de oxidación son bien conocidos en la técnica. Uno de ellos se describe en el documento US-A-5.883.268.

10 En esa reacción de oxidación de etilbenceno, se forman como subproductos metilfenilcarbinol (1-feniletanol) y metilfenil cetona (acetofenona). La oxidación posterior de un alqueno (tal como propeno) con el hidroperóxido de etilbenceno produce óxido de alqueno (un oxirano o epóxido, tal como óxido de propileno) y metilfenilcarbinol. La metilfenilcetona se puede convertir con nitrógeno en metilfenilcarbinol. El metilfenilcarbinol se puede deshidratar a estireno. El estireno y el óxido de propileno son productos valiosos en el mercado.

15 "Los procedimientos para la preparación asociada de monómero de estireno ("SM") y óxido de propileno ("PO") son conocidos en la técnica y comúnmente se mencionan como procedimientos "SM/PO". El documento US4602118 describe la capacidad de las cetonas de promover la autooxidación de etilbenceno. La parte introductoria del documento resume los aceleradores conocidos para este proceso (luz, cetonas, ésteres, ácidos). No se mencionan hidrocarburos insaturados.

Se describe un procedimiento SM/PO en, por ejemplo, el documento WO 00/05186. Generalmente, un procedimiento SM/PO comprende las etapas de:

- 20 (a) hacer reaccionar eteno y benceno para formar etilbenceno;
 (b) hacer reaccionar etilbenceno con un gas que contiene oxígeno para formar hidroperóxido de etilbenceno;
 (c) hacer reaccionar hidroperóxido de etilbenceno con propeno en presencia de un catalizador de epoxidación para formar óxido de propileno y 1-feniletanol, y
 (d) deshidratar 1-feniletanol a estireno en presencia de un catalizador de deshidratación adecuado.

25 Durante las etapas (b) y (c) mencionadas, la metilfenilcetona se forma como subproducto. Antes de la mencionada etapa (d), esta metilfenilcetona se puede convertir con hidrógeno en metilfenilcarbitol (1-feniletanol).

30 Durante la mencionada etapa (b) de oxidación de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno, no reacciona todo el etilbenceno. Este etilbenceno se puede reciclar al reactor de oxidación. La reacción de oxidación se realiza a una concentración inferior a 20% en peso de hidroperóxido de etilbenceno sobre la base del peso total de esta mezcla de reacción. En general o por encima de esta concentración, la producción de los subproductos metilfenilcarbitol y metilfenilcetona crece respecto a la cantidad de hidroperóxido de etilbenceno, causando una pérdida ineficaz del reactante etilbenceno.

35 Por tanto, la concentración de hidroperóxido de etilbenceno en la mezcla de reacción se mantiene relativamente baja. Hay un deseo permanente entre los expertos en la técnica de conseguir un grado alto de oxidación cuando se trabaja a la concentración máxima de hidroperóxido de etilbenceno.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que, aunque la presencia de estireno rebaja la oxidación de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno cuando el hidroperóxido de etilbenceno está presente a una concentración de 20% en peso o más, el suministro de una cantidad relativamente pequeña de estireno y/o derivado de estireno al etilbenceno tiene un efecto promotor cuando la concentración de hidroperóxido de etilbenceno es inferior a 20 en peso. Por tanto, puede ser ventajoso que una corriente de reciclado de etilbenceno contenga como contaminante estireno y/o un derivado de estireno, haciendo que no sean necesarias etapas de purificación extensivas.

45 El descubrimiento anterior es incluso más sorprendente cuando se considera que en la técnica se ha creído generalmente que el estireno y los derivados de estireno, tales como α -metilestireno, tendrían un efecto inhibitor sobre la oxidación de compuestos alquilarilo, tales como cumeno (isopropilbenceno) o s-butilbenceno.

50 Por ejemplo, G.A. Russell da cuenta en J. Am. Soc. 77, 4583-4590, 1955, que el estireno retarda la oxidación de cumeno. El α -metilestireno no tendría efecto cuando se añade a cumeno, lo que significa que G.A. Russell no observó efecto inhibitor sobre la oxidación de cumeno. G.P. Armstrong y otros en J. Am. Soc. 666-670, 1950, señalaron que tanto el estireno como el α -metilestireno retardaron la oxidación de cumeno. A la vista de lo anterior, es totalmente inesperado y sorprendente que la presente invención haya encontrado que en la oxidación de etilbenceno (un compuesto alquilarilo), el estireno y los compuestos de estireno no tengan efecto inhibitor si no que tengan de hecho un efecto promotor sobre la oxidación, consiguiendo por ello un grado de oxidación alto, como se desea.

Consecuentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación en fase líquida de etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno, en el que la concentración de hidroperóxido de etilbenceno se mantiene por debajo de 20% en peso en relación al peso total de la mezcla de reacción y en el que el estireno y/o un derivado de estireno se suministra al etilbenceno, en el que el derivado de estireno mencionado es un estireno en el que uno o varios de los átomos de carbono de estireno está o están sustituidos por un átomo de halógeno y/o un grupo alquilo que es un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono. El mencionado estireno y/o derivado de estireno puede suministrarse al etilbenceno antes de o durante su oxidación. Además, puede ser suministrado al etilbenceno antes del curado y durante su oxidación.

La oxidación en el procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar por cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica en el que el compuesto oxidable (etilbenceno) está en fase líquida y el oxidante es un gas que contiene oxígeno. En general, esta oxidación de etilbenceno en fase líquida a hidroperóxido de etilbenceno se realiza a una temperatura de 50 a 250°C, adecuadamente de 100 a 120°C y, más adecuadamente, de 120 a 180°C. El recipiente reactor contendrá generalmente un intercambiador de calor de manera que se caliente la mezcla de reacción al comienzo de la operación y se enfríe cuando la reacción ha progresado suficientemente

La cantidad de oxígeno a añadir y la cantidad de etilbenceno a añadir dependen de las circunstancias específicas del procedimiento, tales como el volumen y la forma del recipiente reactor y la concentración de hidroperóxido que, de acuerdo con la presente invención, debe mantenerse por debajo de 20% en peso en relación al peso total de la mezcla de reacción. Adecuadamente, la concentración de hidroperóxido de etilbenceno en la mezcla de reacción es menor que 15% en peso, más adecuadamente menor que 12% en peso. La concentración de hidroperóxido de etilbenceno en la mezcla de reacción puede estar en el intervalo de 10 a 15% en peso, más adecuadamente de 10 a 12% en peso.

La presión del presente procedimiento no es crítica y se puede escoger la mejor para acomodarse a circunstancias específicas. Generalmente, la presión próxima a la cabecera del recipiente reactor será desde la atmosférica a $10 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, más específicamente de 1 a $5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$.

La oxidación de etilbenceno se realiza en fase líquida y puede realizarse en presencia de un diluyente. Preferiblemente este diluyente es un compuesto que es líquido en las condiciones de reacción y no reacciona con los materiales de partida y el producto obtenido. El diluyente puede ser etilbenceno. En una realización preferente, el procedimiento puede usarse para preparar una solución de hidroperóxido de etilbenceno en etilbenceno.

Después de descargarla del recipiente de reacción, se separa la mezcla de reacción en (i) una corriente de producto que contiene hidroperóxido de etilbenceno disuelto en etilbenceno, pudiendo ser la concentración hidroperóxido de etilbenceno de 20 a 50% en peso, y (ii) una corriente de etilbenceno. Tal separación se puede realizar por destilación rápida, en la que parte del etilbenceno se destila por la cabecera.

Puesto que una cantidad relativamente grande de etilbenceno no ha reaccionado durante la operación, generalmente se recicla a la entrada del reactor de oxidación, después de haber eliminado los contaminantes de tal corriente de reciclado. Uno de los contaminantes contenidos en el suministro de etilbenceno reciclado en procedimientos integrados para producir un óxido de alquileo (por ejemplo óxido de etileno) usando hidroperóxido de etilbenceno, y estireno, (por ejemplo, el proceso SM/PO) puede ser estireno. La presente invención obvia la necesidad de eliminar estireno, si está presente, del mencionado suministro de etilbenceno de reciclado. De hecho, el mencionado estireno se puede usar ventajosamente como sustancia promotora en la oxidación de etilbenceno. En tal caso, ya no son necesarias largas etapas de purificación extensiva para eliminar estireno. Por tanto, se prefiere suministrar estireno al etilbenceno, preferiblemente mediante una corriente de reciclado de etilbenceno que contiene estireno como contaminante,

El procedimiento de acuerdo con la presente invención puede funcionar en régimen continuo. En general, el recipiente reactor usado en un procedimiento continuo para oxidación de etilbenceno está provisto de una entrada de líquido en un extremo y una salida de fluido en el extremo opuesto. Además, la parte inferior del recipiente reactor generalmente contiene un dispositivo de entrada de gas, que puede ser un tubo de purga (o tubo perforado). Normalmente, el gas es eliminado junto con el líquido por la salida del fluido. Sin embargo, dependiendo de las circunstancias exactas, puede ser ventajoso eliminar gas en exceso a través de una salida de gas separada durante la operación normal. Pueden estar presentes una o varias salidas de gas separadas. Normalmente, la salida de fluido está en el fondo del recipiente y la salida opcional de gas en la cabecera del recipiente. Sin embargo, esto no es necesario. La altura preferida a la que está situada cada salida depende del número de factores, como lo apreciarán algunos expertos en la técnica. Una de estas circunstancias es el nivel que alcanza generalmente el líquido.

El gas eliminado por la mencionada o las mencionadas salidas del recipiente reactor de oxidación contiene una considerable cantidad de vapor de etilbenceno. La cantidad exacta depende de las condiciones de proceso aplicadas. Si es deseable, el vapor de etilbenceno se puede condensar en etilbenceno líquido y reciclar.

Se ha encontrado que no sólo el estireno promueve la oxidación de etilbenceno, sino que derivados de estireno también tienen este efecto. Dentro del contexto de la presente invención, los derivados de estireno son compuestos que contienen un núcleo de benceno al que están unidos directamente uno o varios sustituyente más. Además, dentro del contexto de la presente invención, el grupo etenilo del estireno y los mencionados derivados de estireno pueden estar sustituidos. En cuanto al derivado de estireno, el mencionado grupo etenilo está sustituido por un grupo alquilo y/o un átomo de halógeno, siendo tal grupo alquilo uno lineal o ramificado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono. Preferiblemente el grupo alquilo ramificado o lineal comprende de 1 a 5 átomos de carbono y puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo o t-butilo. El grupo alquilo o los grupos alquilo pueden estar unidos a los átomos de carbono en la posición α y/o β del núcleo de estireno. Son ejemplos de tales derivados de estireno, útiles en la presente invención, α -metilestireno, α -etilestireno y α,β -dimetilestireno, compuesto este último que puede estar presente como mezcla de dos isómeros geométricos.

De acuerdo con la invención, el derivado de estireno comprende un estireno en el que uno o varios de los átomos de carbono no sustituidos está o están sustituidos por un grupo alquilo y/o un átomo de halógeno. El grupo alquilo lineal o ramificado preferiblemente comprende de 1 a 10 átomos de carbono. El grupo alquilo es un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 5 átomos de carbono y puede ser, por ejemplo, un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo o t-butilo. El átomo de halógeno en los mencionados derivado de estireno puede ser un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo.

Cualquier átomo de carbono del núcleo de estireno de los mencionados derivados de estireno, que no sea el átomo de carbono al que está unido el grupo etenilo, puede estar sustituido con el mencionado grupo alquilo y/o átomo de halógeno. El átomo de carbono en la posición para en relación al átomo de carbono sustituido de estireno, por ejemplo, puede estar sustituido. Son ejemplos de tales derivados de estireno, útiles en la presente invención, 4-t-butilestireno y 4-cloroestireno.

Preferiblemente, durante la fase de inicio (período de inducción) de la reacción de oxidación, se añade como iniciador al etilbenceno una pequeña cantidad de un peróxido orgánico, por ejemplo hidroperóxido de etilbenceno como tal. La cantidad de hidroperóxido de etilbenceno a añadir debe ser tal que se inicie la oxidación de etilbenceno. La cantidad de hidroperóxido de etilbenceno debe ser de 0,1 a 2,0 en peso, adecuadamente de 0,25 a 1,0% en peso, en relación al peso de la mezcla de reacción en total.

La cantidad de estireno y/o derivados de estireno a suministrar en el presente procedimiento debe ser tal que la cantidad de estireno y/o derivados de estireno en la mezcla de reacción sea una cantidad promotora. Más específicamente, la mencionada cantidad preferiblemente debe ser tal que se logre una conversión particular en un tiempo menor en comparación con la situación en la que no se suministra estireno y/o derivados de estireno.

Preferiblemente, la cantidad de estireno y/o derivados de estireno a suministrar en el presente procedimiento debe ser tal que la concentración de estireno y/o derivados de estireno en la mezcla de reacción, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción, sea como mínimo 0,01% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,05% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,075% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,1% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,3% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,5% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,7% en peso, más preferiblemente de como mínimo 0,9% en peso y más preferiblemente de como mínimo 1,0% en peso. Además, preferiblemente, la cantidad de estireno y/o derivados de estireno a suministrar en la presente invención es tal que la concentración de estireno y/o derivados en la mezcla de reacción, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción sea como máximo de 5% en peso, más preferiblemente 4,0% en peso, más preferiblemente de como máximo 3,5% en peso, más preferiblemente de como máximo 3,0% en peso, más preferiblemente de como máximo 2,5% en peso, más preferiblemente de como máximo 2,0% en peso, más preferiblemente de como máximo 1,7% en peso, y muy preferiblemente de como máximo 1,5% en peso. Adecuadamente, la concentración de estireno y/o derivados de estireno en la mezcla de reacción está comprendida en el intervalo de 0,01 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,05 a 3,0% en peso y, muy preferiblemente de 0,1 a 2,0% en peso sobre la base del peso total de la mezcla de reacción.

La oxidación se realiza suministrando a la mezcla de reacción como corriente de gas de entrada un gas que contiene oxígeno. La concentración de oxígeno en el suministro de gas puede ser de 5 a 100% en volumen, adecuadamente de 10 a 60% en volumen, más adecuadamente de 20 a 50% en volumen, siendo preferiblemente el resto un gas inerte tal como nitrógeno. El gas principal que contiene oxígeno es aire. El aire, que de media contiene de 21% en volumen de oxígeno, es el principal suministro de gas que contiene oxígeno preferido. La temperatura del gas a la entrada de gas puede ser desde la temperatura ambiente a 250°C,

La temperatura del gas en la corriente de salida del gas normalmente es más alta que la temperatura del reactor. Para evitar el riesgo de explosión, la concentración de oxígeno en la corriente de salida de gas, después de enfriar a temperatura ambiente, normalmente es menor que 10% en volumen, adecuadamente inferior a 8% en volumen y, más adecuadamente, menor que 7% en volumen. Por ejemplo, la corriente de salida de gas puede comprender 5% en volumen de oxígeno.

El gas que contiene oxígeno que ser introducido en el reactor de oxidación por cualquier medio, por ejemplo,

mediante tubos de purga, Tubos de purga (o tubos perforados) que normalmente están montados en el fondo del reactor de oxidación, que comprenden aberturas o agujeros en sus paredes, a través de los cuales del gas que contiene oxígeno puede ser suministrado a la mezcla de reacción.

5 El presente procedimiento puede realizarse de modo continuo. En tal procedimiento continuo, el reactor de oxidación se orienta preferiblemente horizontalmente, lo que significa que la mezcla de reacción de la corriente se desliza horizontalmente a través del reactor. Preferiblemente, cuando el reactor de oxidación está orientado horizontalmente se usa un recipiente reactor horizontal que tiene una parte inferior y dos extremos opuestos, recipiente reactor que comprende una entrada de líquido en un extremo y un dispositivo de entrada de gas de
10 dispuesto en la parte inferior, recipiente reactor que contiene como mínimo un montaje pantalla-placa sustancialmente vertical situado en la dirección de la corriente de líquido a través del recipiente reactor durante el funcionamiento normal. Tal recipiente reactor se describe en el documento WO 2006/024655, y el recipiente reactor descrito en él se puede usar en la presente invención.

15 Además, en un procedimiento continuo así el reactor de oxidación puede comprender dos o más zonas de reacción separadas (denominadas también a veces compartimientos separados). Alternativamente se pueden usar dos o más reactores de oxidación dispuestos en serie de los que algunos o todos pueden consistir en dos o más zonas de reacción separadas. En tal caso, la salida de fluido de un recipiente reactor está conectada a la entrada de líquido de un siguiente recipiente reactor.

20 Cuando el reactor de oxidación comprende dos o más zonas de reacción separadas, la corriente de la mezcla de reacción fluye desde la primera zona de reacción a la segunda zona de reacción y desde la mencionada segunda zona de reacción a otra zona de reacción o a otro reactor, o a una unidad de separación. Las zonas de reacción pueden diferenciarse entre sí en diversos aspectos tales como el grado de conversión que ha alcanzado. Las zonas de reacción separadas se pueden crear en un recipiente reactor individual por medios conocidos por expertos en la técnica. Un medio muy conocido para conseguirlo implica poner una placa vertical entre las zonas de reacción perpendiculares a la dirección de flujo de manera que la placa tenga una abertura que permita que el
25 fluido fluya desde una zona de reacción a la siguiente zona de reacción. En el documento US-A-4.269.805 se ha descrito un montaje detallado de un recipiente reactor individual que contiene una pluralidad de zonas de reacción. Tal recipiente reactor se puede usar en la presente invención.

30 El hidroperóxido de etilbenceno obtenido por el presente procedimiento se puede usar ventajosamente en procedimientos para la preparación de óxidos de alqueno de alquenos. Preferiblemente el alqueno usado en tales procedimientos es un alqueno que comprende de 2 a 10 átomos de carbono y, más preferiblemente, un alqueno que comprende de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los ejemplos de alquenos que se pueden usar figuran eteno, propeno, 1-buteno y 2-buteno, con los que se pueden preparar los correspondientes óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno.

35 En una etapa de procedimiento adicional, el hidroperóxido de etilbenceno obtenido por el procedimiento ahora descrito se pone en contacto con un alqueno para obtener un óxido de alqueno. En esta etapa adicional, el propio hidroperóxido de etilbenceno se convierte en metil fenil carbinol (1-feniletanol). Preferiblemente, esta reacción se realiza en presencia de un catalizador. Un catalizador preferido para tal procedimiento comprende titanio sobre sílice y/o silicato. En el documento EP-A-345856 se describen otros catalizadores preferidos. Generalmente la reacción transcurre a temperaturas y presiones moderadas, en particular a temperaturas en el intervalo de 25 a 200°C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 135° C. La presión precisa no es crítica siempre que sea suficiente para mantener como líquido la mezcla de reacción o como mezcla de vapor y líquido. En general, la presión puede estar en el intervalo de 0,1 MPa a 10 MPa, preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 8 MPa.

45 El óxido de alqueno se puede separar del producto de reacción por cualquier método conocido como adecuado por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se puede tratar por destilación fraccionada y/o extracción selectiva el producto de reacción. El disolvente, el catalizador y el alqueno o el hidroperóxido sin reaccionar se pueden reciclar para posterior uso.

50 En otra etapa adicional del procedimiento, el 1-feniletanol, una vez separado de la mezcla de reacción, se convierte en estireno por deshidratación. Como se ha discutido antes, el 1-feniletanol mencionado puede producirse por una reacción de epoxidación usando hidroperóxido de etilbenceno, pero también por oxidación de etilbenceno y/o por hidrogenación de metil fenil cetona que se forma como subproducto. Se prefiere convertir en una sola etapa de deshidratación la totalidad del 1-feniletanol producido en las diferentes etapas.

Los procedimientos que se pueden usar para la etapa de deshidratación de 1-feniletanol se han descrito en los documentos WO 99/42425 y WO 99/42426. Sin embargo, para la etapa de deshidratación de 1-feniletanol se puede usar en principio cualquier procedimiento conocido en la técnica.

55 Consecuentemente, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de un óxido de alqueno y estireno, que comprende las etapas de:

(i) oxidar etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno de acuerdo con el procedimiento descrito antes;

(ii) hacer reaccionar el hidroperóxido de etilbenceno con un alqueno para preparar óxido de alqueno y metil etil carbinol; y

(iii) deshidratar metil fenil carbinol en estireno. Preferiblemente, el alqueno mencionado es propileno.

La invención se ilustra más con los ejemplos siguientes,

5 **Ejemplo comparativo 1**

Se carga 1 kg de etilbenceno que tiene un contenido estireno de más de 1 mg/kg, en un recipiente reactor de vidrio de 2 l provisto de agitador, entrada de gas en el fondo y una salida de gas. La salida de gas tenía a continuación un condensador de reflujo.

10 La concentración de hidroperóxido de etilbenceno en el reactor se ajustó a una cierta cantidad como se indica en la Tabla 1 usando una solución patrón al 35% en peso de hidroperóxido de etilbenceno en etilbenceno. El recipiente reactor se sometió a una presión de 0,29 MPa de nitrógeno y el contenido del reactor se calentó a 156°C. Tan pronto como se alcanzó esta temperatura se suministró al recipiente reactor una mezcla gaseosa de aire/nitrógeno mientras que se aplicó una agitación vigorosa manteniendo constante a 156°C la temperatura del reactor. El caudal total de gas se mantuvo a 110 l/h (en condiciones normales). El experimento se realizó al modo semicontinuo, suministrando el mencionado gas por lotes continuamente.

15 La temperatura de reflujo en el condensador de reflujo se fijó a 95°C, condensándose así cualesquier compuestos orgánicos atrapados. Después de pasar el condensador de reflujo, la corriente de la salida de gas se enfrió más mediante una trampa a -78°C. Después de pasar la trampa fría se envió a un analizador que mide la concentración de oxígeno. Se ajustó la relación aire/nitrógeno en la corriente de entrada de gas de manera que la concentración de oxígeno en la corriente del gas enfriado se mantuvo a 4,5% en volumen.

20 Durante la reacción se tomaron diferentes veces muestras de la mezcla de reacción. También se midió la concentración (en % en peso en relación a la mezcla total de reacción) de los componentes de la mezcla de reacción por cromatografía de gases para metil fenil carbinol, (MPC) y metil etil cetona (MPK) y, mediante de titulación yodométrica, para hidroperóxido de etilbenceno (EBHP).

25 **Ejemplo 2**

Se repitió el experimento del Ejemplo comparativo 1, excepto que el etilbenceno usado contenía 1,0% en peso de 4-cloroestireno.

Ejemplo 3

30 Se repitió el experimento del Ejemplo comparativo 1, excepto que el etilbenceno usado contenía 1,5% en peso de 4-t-butilestireno.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el experimento del Ejemplo comparativo 1, excepto que la temperatura del reactor fue 145°C y la temperatura de reflujo fue 80°C.

Ejemplo 4

35 Se repitió el experimento del Ejemplo comparativo 2, excepto que el etilbenceno usado contenía 1,1% en peso de estireno.

Resultados experimentales

40 Los resultados experimentales de los Ejemplos comparativos 1 y 2 y los Ejemplos 1-4 se muestran en la Tabla 1 y las Figuras 1-3. Las Figuras 1-3 muestran las concentraciones de EBHP, MPC y MPK (en % en peso sobre la base de la mezcla de reacción total), respectivamente en tiempo (minutos).

Los resultados muestran que en los experimentos en los que la temperatura del reactor era de 156°C y la temperatura de reflujo era de 95°C, la adición de sólo una pequeña cantidad de estireno da ya por resultado una producción de EBHP más alta por unidad de tiempo. Este efecto positivo sobre la producción de EBHP es incluso más alto cuando el estireno es reemplazado por 4-cloroestireno.

45 Los resultados para los experimentos en los que la temperatura del reactor era de 145°C y la temperatura de reflujo era de 80°C revelan un efecto similar, con la condición de que la adición de sólo una cantidad pequeña de estireno (esto es, en el Ejemplo 4) da por resultado una producción de EBHP por unidad de tiempo incluso más alta (esto es, en comparación con el Ejemplo 1) en relación a los experimentos en los que no se ha añadido estireno (esto es, Ejemplos comparativos 1 y 2, respectivamente).

50 Los experimentos anteriores han demostrado que el período para alcanzar una concentración de WBHP particular, por ejemplo 10% en peso, se acorta por suministro de una cantidad relativamente pequeña de estireno o un derivado

de estireno. Por ejemplo, la mencionada concentración de EBHP de 10% en peso se alcanza en 56 minutos cuando a la mezcla de reacción 1,0% en peso de 4-cloroestireano, tiempo que es aproximadamente 21% más corto que cuando no se suministra 4-cloroestireno, en cuyo caso la mencionada concentración de EBHP se alcanza en 68 minutos.

- 5 Este acortamiento del tiempo de reacción (velocidad de reacción más alta) es muy ventajoso. De los resultados experimentales se puede concluir que la producción de EBHP después de un cierto lapso de tiempo es más alto cuando a la mezcla de reacción se añade una cantidad relativamente pequeña de estireno o un derivado de estireno. Estos resultados ventajosos dan por resultado que, después de un cierto lapso de tiempo, rendimientos de EBHP sobre la base de la cantidad total de suministro de etilbenceno.
- 10 Además, los resultados experimentales revelan que suministrando estireno o un derivado de estireno, se forma relativamente más MPC y MPK. A causa de ello, de hecho, disminuyó la selectividad a favor del hidroperóxido de etileno. Sin embargo, el MPC y el MPK se pueden convertir ventajosamente en estireno, que es un producto valioso. Tal producción de estireno puede tener lugar, por ejemplo, en un procedimiento integrado para producir un óxido de alquileo (por ejemplo óxido de propileno) y estireno, por ejemplo el procedimiento SM/PO discutido antes.

15

Tabla 1

Ejemplo nº.	Tiempo, min	EBHP, % en peso	MPC, % en peso	MPK, % en peso
Ejemplo comparativo 1	0	0,33	0,04	0,05
	32	3,37	0,11	0,13
	47	5,94	0,22	0,27
	61	8,52	0,37	0,48
	72	10,77	0,54	0,75
	83	12,91	0,73	1,06
Ejemplo 1	0	0,27	0,03	0,05
	24	2,75	0,39	0,19
	35	4,88	0,64	0,38
	44	6,85	0,84	0,62
	54	8,81	0,99	0,89
	63	10,42	1,15	1,20
Ejemplo 2	0	0,36	0,04	0,07
	20	2,68	0,40	0,22
	30	4,95	0,70	0,46
	40	6,94	0,96	0,77
	49	8,70	1,18	1,10
	59	10,41	1,41	1,51
Ejemplo 3	0	0,27	0,03	0,05
	25	2,39	0,37	0,17
	35	4,40	0,62	0,36
	46	6,43	0,81	0,60
	58	8,43	0,99	0,92
	69	10,13	1,15	1,26

Tabla 1 (Continuación)

Ejemplo n°.	Tiempo, min	EBHP, % en peso	MPC, % en peso	MPK, % en peso
Ejemplo Comparativo 2	0	0,29	0,03	0,05
	50	2,04	0,07	0,09
	85	4,48	0,15	0,19
	105	6,07	0,22	0,29
	120	7,46	0,28	0,38
	135	8,76	0,37	0,51
Ejemplo 4	0	0,32	0,04	0,06
	27	2,37	0,28	0,23
	44	4,29	0,54	0,49
	67	6,15	0,79	0,78
	93	7,90	0,99	1,12
	118	9,42	1,15	1,46

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación en fase líquida de etilbenceno en hidróxido de etilbenceno, en el que la concentración de etilbenceno se mantiene por debajo de 20% en peso sobre la base del peso total de la mezcla de reacción, y en el que el estireno y/o el derivado de estireno se suministra a etilbenceno,
- 5 en el que el mencionado derivado de estireno es un estireno en el que uno o varios de los átomos de carbono no sustituido del estireno está o están sustituidos por un átomo de halógeno y/o un grupo alquilo, grupo alquilo que es un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración de etilbenceno se mantiene por debajo de 15% en peso.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la concentración de estireno y/o derivado de estireno es de 0,01 a 5,0% en peso, sobre la base del peso total de la mezcla de reacción.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se suministra estireno al etilbenceno.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el estireno se suministra mediante una corriente es etilbenceno de reciclado.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo alquilo es un grupo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, s-butilo o t-butilo.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el átomo de halógeno es un átomo de cloro.
8. Procedimiento para la preparación de un óxido de alquileo y estireno, que comprende las etapas de:
- 20 (i) oxidar etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;
- (ii) hacer reaccionar el hidroperóxido de etilbenceno con un alqueno para preparar óxido de alquileo y metil fenil carbinol; y
- (iii) deshidratar metil fenil carbinol a estireno.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el alqueno es propileno.

Fig. 1

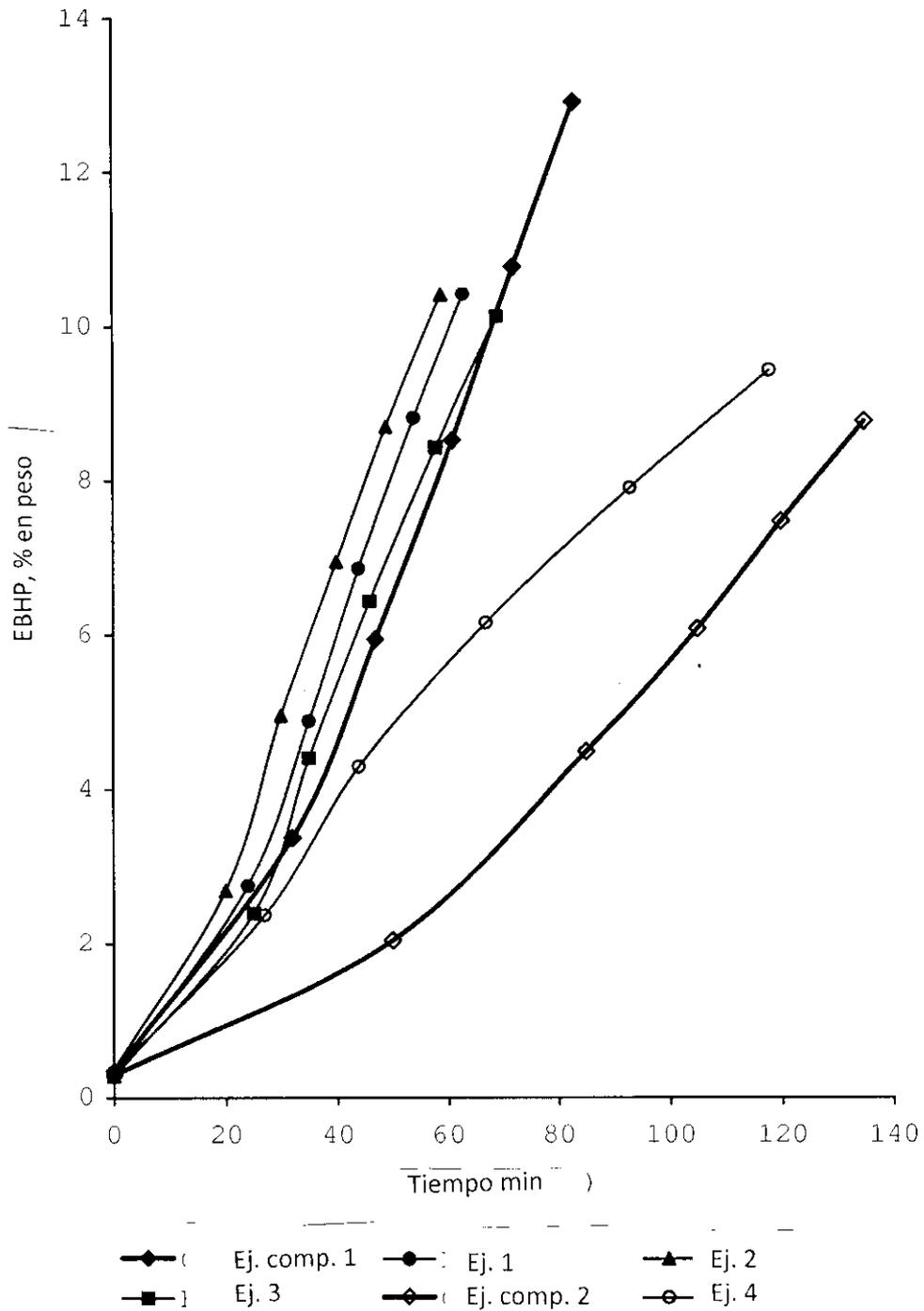


Fig. 2

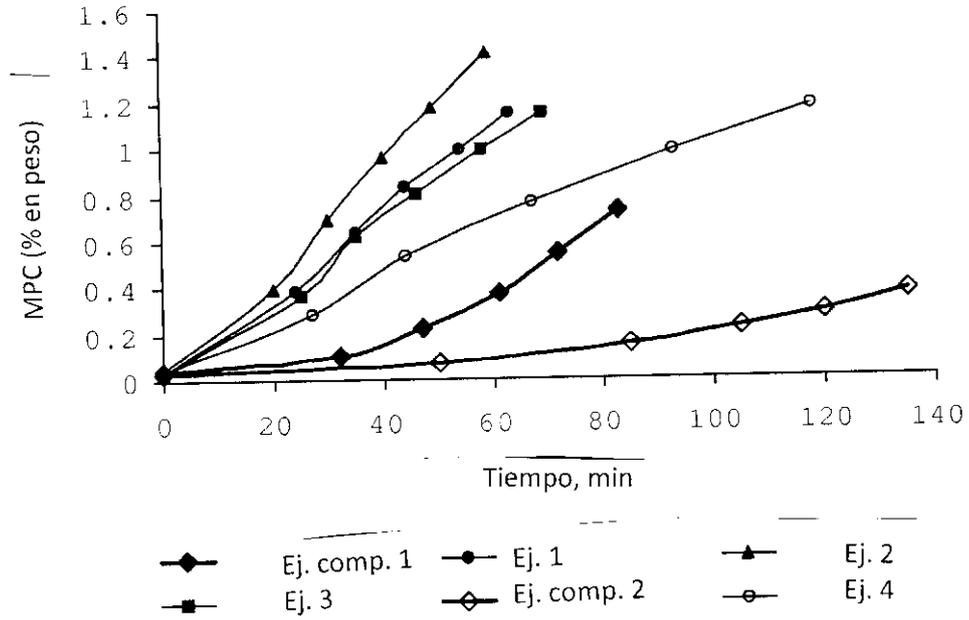


Fig. 3

