



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 231**

51 Int. Cl.:  
**C07C 15/085** (2006.01)  
**C07C 1/20** (2006.01)  
**C07D 301/16** (2006.01)  
**C07D 303/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02798819 .5**  
96 Fecha de presentación : **10.09.2002**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1433770**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2004**

54 Título: **Procedimiento para producir cumeno y procedimiento para producir óxido de propileno.**

30 Prioridad: **13.09.2001 JP 2001-277700**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2008**

73 Titular/es: **Sumitomo Chemical Company, Limited**  
**27-1, Shinkawa 2-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es: **Tsuji, Junpei y**  
**Oku, Noriaki**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 309 231 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 producir cumeno y procedimiento para producir óxido de propileno.

5 **Campo industrial**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir cumeno. Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir cumeno que tiene las excelentes características de que el catalizador en el estado oxidado original puede ser reducido de forma económica, evitando al mismo tiempo el deterioro del catalizador por el calor, sin que se requiera tampoco una nueva etapa de lavado del catalizador al utilizar éste.

**Técnicas antecedentes**

El alcohol cumílico se convierte en cumeno a través de hidrogenolisis en la presencia de un catalizador basado en cobre. Aquí, el catalizador basado en cobre se proporciona habitualmente como un precursor en que el cobre contenido en él está en estado oxidado, requiriendo por tanto una reducción por hidrógeno en su uso. Existe el problema, sin embargo, de que la reducción genera calor, este calor se acumula en el catalizador y causa la sinterización del mismo y el catalizador se deteriora. Para evitar el problema, existe el método de diluir el hidrógeno con una gran cantidad de nitrógeno para que la reducción proceda suavemente. Sin embargo, queda el problema de que este método requiere una gran cantidad de nitrógeno por lo que no resulta económico.

La Patente estadounidense US-A-3 337 646 describe un procedimiento para la conversión de un aril carbinol al correspondiente hidrocarburo que comprende la reacción del citado carbinol con hidrógeno en la fase vapor, a una temperatura de 150°C a 500°C en presencia de un metal hidrogenante más catalizador modificador, siendo el citado metal hidrogenante un miembro del grupo consistente en Ni, Zn, Cu, Co, Ag, y Sn, siendo el citado modificador un miembro del grupo consistente en 30 a 99% del metal hidrogenante basado en en el metal último más modificador, calculándose el último como su óxido en el estado de valencia más baja y que contiene 1-15% de material de base.

La Patente japonesa JP-A- 2001-270 880 describe un método para producción de óxido de propileno que comprende de los siguientes procesos: un proceso de oxidación: un proceso para oxidar isopropilbenceno para obtener hidroperóxido de isopropilbenceno; un proceso de epoxidación: un proceso de reacción del hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido en el proceso de oxidación con propileno para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico, y un proceso de hidrogenolisis: un proceso para hidrogenolisis del alcohol cumílico obtenido en el proceso de epoxidación para obtener isopropilbenceno y posterior reciclado del isopropilbenceno al proceso de oxidación, que se caracteriza porque la concentración de compuestos fenólicos en la solución que contiene isopropilbenceno reciclado al proceso de oxidación es  $\leq 5\%$  en peso.

La Patente internacional WO-A-01/70714 describe un procedimiento para producir óxido de propileno, que comprende las etapas descritas después, donde la concentración de etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno para ser reciclado a la etapa de oxidación es 10% en peso o menos:

- etapa de oxidación: una etapa en que el isopropilbenceno se oxida para obtener hidroperóxido de isopropilbenceno,
- etapa de epoxidación: una etapa en que el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido en la etapa de oxidación se hace reaccionar con propileno para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico, y
- etapa de hidrogenolisis: una etapa en que el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación se somete a hidrogenolisis para obtener isopropilbenceno, donde el citado isopropilbenceno se recicla a la etapa de oxidación como materia prima para la etapa de oxidación.

La Patente internacional WO-A-01/70711 describe un proceso para producción de óxido de propileno, que comprende las etapas descritas a continuación donde la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en una solución que contiene alcohol cumílico es 5% en peso o menos cuando la etapa de epoxidación se completa,

- etapa de oxidación: una etapa en que se oxida el isopropilbenceno para obtener hidroperóxido de isopropilbencen,
- etapa de epoxidación: una etapa en que el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido en la etapa de oxidación se hace reaccionar con propileno para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico, y
- etapa de hidrogenolisis: una etapa en que el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación se somete a hidrogenolisis para obtener isopropilbenceno, donde el citado isopropilbenceno se recicla a la etapa de oxidación como materia prima para la etapa de oxidación.

**Descripción de la invención**

Dada esta situación, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir cumeno que tiene las excelentes características de que se emplea un catalizador en el estado de oxidación original que puede ser reducido de forma económica evitando al mismo tiempo el deterioro del catalizador por el calor, no requiriéndose además una nueva etapa de lavado del catalizador al uso del mismo.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir cumeno, que comprende la preparación de un catalizador basado en cobre. por reducción de un precursor de catalizador basado en cobre, que contiene cobre en estado oxidado, con hidrógeno en cumeno líquido, y sometiendo el alcohol cumílico a hidrogenolisis en la presencia del catalizador basado en cobre.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de producción de óxido de propileno como se reivindica en la reivindicación 3.

**El mejor modo de llevar a cabo la invención**

Como catalizador basado en cobre utilizado en la producción de cumeno sometiendo alcohol cumílico a hidrogenolisis sirve como ilustración el cobre, cobre Raney, cobre-cromo, cobre-zinc, cobre-cromo-zinc, cobre-sílice, cobre-alúmina y un compuesto que los contiene.

Dado que el catalizador basado en cobre se proporciona como un precursor de catalizador en el que se oxida el cobre, es necesario convertir el precursor en el catalizador por reducción del precursor antes de utilizarlo. En la presente invención, el precursor se reduce con hidrógeno en un líquido que contiene cumeno.

En cuanto a las condiciones de la reducción, la concentración de hidrógeno en cumeno es, preferiblemente, 0,01 a 1,0% en peso, más preferiblemente 0,01 a 0,1 en peso, una velocidad LHSV (velocidad espacial horaria de líquido) de cumeno preferiblemente de 0 a 10 h<sup>-1</sup> (aquí, cuando LHSV es 0, significa un método discontinuo), y la temperatura de reducción es, preferiblemente 100 a 250°C, más preferiblemente 140 a 200°C. Además, es preferible controlar que la diferencia entre la temperatura de entrada y la del punto caliente llegue a ser de 30°C o menos para evitar el sinterizado del catalizador durante la reducción.

En la presente invención, como método de producir cumeno por sometimiento el alcohol cumílico a hidrogenolisis en la presencia de catalizador basado en cobre, se dan como ejemplo las formas siguientes. La hidrogenolisis se lleva a cabo habitualmente por contacto del alcohol cumílico con hidrógeno en la presencia del catalizador. La reacción se puede realizar en fase líquida utilizando un disolvente, o en fase gaseosa. El disolvente debe ser sustancialmente inerte para los reactivos y para el producto. El disolvente puede consistir en una sustancia que exista en la solución de alcohol cumílico utilizada. Cuando, por ejemplo, el alcohol cumílico es una mezcla con cumeno como el producto, se puede emplear cumeno como sustituto del disolvente sin añadir ningún disolvente particular. Otros disolventes útiles incluyen alcanos (por ejemplo, octano, decano, dodecano) y compuestos monocíclicos aromáticos (por ejemplo benceno, etilbenceno, tolueno).

La temperatura de hidrogenolisis es, normalmente, 0 a 500°C, y preferiblemente 30 a 400°C. La presión es, ventajosamente, 100 a 10000 kPa. Es ventajoso llevar a cabo la hidrogenolisis utilizando el catalizador en la forma de una dispersión espesa o como lecho fijo.

El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo por un proceso discontinuo, un proceso semicontinuo o un proceso continuo.

Además, el procedimiento de la presente invención se aplica favorablemente a la etapa de hidrogenolisis en la producción de óxido de propileno que contiene las siguientes etapas:

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| etapa de oxidación:      | una etapa de obtención de hidroperóxido de cumeno por oxidación de cumeno;   |
| etapa de epoxidación:    | una etapa de obtención de óxido de propileno y alcohol cumílico por reacción del hidroperóxido de cumeno obtenido en la etapa de oxidación con propileno en una cantidad en exceso en la presencia de un catalizador de epoxidación en una fase líquida; y |
| etapa de hidrogenolisis: | una etapa de obtención de cumeno por someter el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a hidrogenolisis y reciclado del cumeno a la etapa de oxidación como materia prima para la etapa de oxidación.  |

La etapa de oxidación es una etapa para obtener hidroperóxido de cumeno por oxidación de cumeno. La oxidación de cumeno se efectúa normalmente por autooxidación por auto-oxidación con gas que contiene oxígeno, tal como aire o aire concentrado en oxígeno. La oxidación se puede llevar a cabo sin aditivo alguno o utilizando un aditivo tal como álcali. La temperatura de reacción es normalmente 50 a 200°C, y la presión de reacción está normalmente entre

## ES 2 309 231 T3

la presión atmosférica y 5 Mpa. En el método de oxidación en que se utiliza el aditivo, el reactivo álcali empleado incluye compuestos de metal alcalino, tales como NaOH y KOH, compuestos de metal alcalino-térreo, carbonatos de metal alcalino tales como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaHCO}_3$ , amoníaco,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , y carbonatos de metal alcalino y amonio.

5 La etapa de epoxidación es una etapa para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico por reacción de hidropéroxido de cumeno con propileno en una cantidad en exceso en la presencia de un catalizador de epoxidación en una fase líquida.

10 Como catalizador de epoxidación, desde el punto de vista de obtención del producto objetivo con alto rendimiento y con alta selectividad, es preferible un catalizador sólido de óxido de silicio que contenga titanio. El catalizador es, preferiblemente el llamado catalizador de titanio-sílice que contiene titanio unido químicamente a óxido de silicio. Entre los ejemplos del mismo se pueden incluir sustancias que llevan un compuesto de titanio sobre un soporte de sílice, sustancias en las que un compuesto de titanio esté combinado con un óxido de silicio por un método de co-precipitación o método de sol-gel y compuestos de zeolita que contienen titanio.

15 El hidropéroxido de cumeno utilizado como material de partida para la etapa de epoxidación puede ser un producto diluido o espeso con purificación o sin ella.

20 La epoxidación se lleva a cabo por contacto de propileno e hidropéroxido de cumeno con el catalizador. La reacción se lleva a cabo en fase líquida utilizando un disolvente. El disolvente deberá ser un líquido a la temperatura y presión de reacción, y substancialmente inerte a los reactivos y al producto. El disolvente puede consistir en una sustancia existente en la solución de hidropéroxido utilizada. Cuando, por ejemplo, el hidropéroxido de cumeno es una mezcla con cumeno como materia prima, es posible también sustituir el disolvente por cumeno, sin añadir un disolvente en particular. Otros disolventes útiles incluyen compuestos monocíclicos aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno, clorobenceno, o-diclorobenceno), y alcanos (por ejemplo octano, decano, dodecano).

25 La temperatura de epoxidación es generalmente 0 a 200°C y, preferiblemente, 25 a 200°C. La presión puede ser cualquier presión suficiente para mantener el estado líquido de la mezcla de reacción. Generalmente, la presión está, ventajosamente, entre 100 y 10000 kPa.

30 El catalizador de epoxidación se puede utilizar, ventajosamente, en forma de dispersión espesa o lecho fijo. Se prefiere el lecho fijo en el caso de una operación industrial a gran escala. Además, la reacción puede llevarse a cabo por un proceso discontinuo, un proceso semicontinuo o un proceso continuo. Cuando un líquido que contiene los materiales de partida para reacción se hace pasar a través de un lecho fijo, el catalizador no está contenido, o no está substancialmente contenido, en la mezcla líquida descargada desde la zona de reacción

35 La relación molar de propileno a hidropéroxido de cumeno suministrados a la etapa de epoxidación es, preferiblemente, 2/1 a 50/1. Cuando la relación es menor de 2/1, la eficacia puede disminuir debido a la reducción de la velocidad de reacción. Por otra parte, cuando la relación es más de 50/1 hay tendencia a un mayor requerimiento de energía en la etapa de recuperación debido a un incremento de la cantidad de propileno para ser reciclada.

40 En la etapa de hidrogenolisis, el cumeno se produce sometiendo el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a hidrogenolisis, en la presencia del catalizador basado en cobre obtenido por reducción del precursor de catalizador basado en cobre descrito antes que contiene cobre en estado oxidado, con hidrógeno en cumeno líquido, y el cumeno producido se recicla a la etapa de oxidación como material de partida de la etapa de oxidación antes descrita. La preparación del catalizador basado en cobre y la hidrólisis de alcohol cumílico son como se han descrito antes.

### Ejemplos

50 La presente invención se explica con detalle con Ejemplos.

#### Ejemplo 1

55 Mientras se hace pasar cumeno a través de un reactor de flujo de lecho fijo empaquetado con 40 g de un precursor de catalizador de cobre-cromo sin reducir, la presión y temperatura en el reactor se elevaron a 1 Mpa manométricos y 150°C, respectivamente. En este momento, la cantidad de flujo se fijó a una velocidad LHSV de  $1,5 \text{ h}^{-1}$  y el cumeno que fluía desde el reactor se utilizó para alimentar de nuevo el reactor después de separado del agua producida por la reducción. El flujo de hidrógeno era tal que la concentración de hidrógeno en cumeno se hizo de 0,01% en peso, y la temperatura del reactor se elevó a 160°C. El flujo se continuó durante 16 horas a la misma temperatura para terminar la reducción.

60 Durante la reducción, la temperatura máxima en el reactor era 161 a 162°C. Se midió el XRD del catalizador obtenido y el resultado fue que el diámetro de partícula de cobre era de 23 nm en la facie (111). Después de la reducción, el reactor se calentó a 220°C y se introdujo como alimentación una solución de cumeno que contenía 20% en peso de alcohol cumílico a 0,9 g/minuto así como hidrógeno a 500 Ncc/minuto. Se analizó el líquido de reacción después de 25 horas de comenzar la alimentación y el resultado fue que la conversión de alcohol cumílico era mayor del 99% y la selectividad de cumeno del 100%.

## ES 2 309 231 T3

### Ejemplo 1 comparativo

5 Mientras se pasaba nitrógeno a través de un reactor de flujo de lecho fijo en el que estaban empaquetados 40 g de precursor de catalizador de cobre-cromo sin reducir, se calentó el reactor a 110°C. En este momento, la cantidad de flujo de nitrógeno se fijó a una velocidad GHSV (velocidad espacial horaria de gas) de 200 h<sup>-1</sup>. Se hizo fluir de manera que la concentración del hidrógeno en nitrógeno llegó a ser 1 a 3% en volumen, y la temperatura del reactor se elevó a 130°C. Cuando se inició la reducción, apareció un punto de calor en el lugar de entrada de la capa de catalizador y la temperatura en esa parte alcanzó aproximadamente los 160°C.

10 El flujo de hidrógeno se controló de manera que la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre el lugar del punto de calor y el reactor no sobrepasase los 30°C, y después de moverse el lugar de punto de calor desde la entrada a la salida del reactor, la temperatura del reactor se elevó a 200°C, manteniéndose entonces a esa temperatura durante 10 horas hasta terminar la reducción.

15 Se midió el XDR del catalizador obtenido, y el resultado fue un diámetro de partícula de cobre de 20 nm en facie (111). Después de la reducción, el reactor se calentó a 220°C en peso de alcohol cumílico a 0,9 g/minuto así como hidrógeno a 500 Ncc/minuto. Se analizó el líquido de reacción al cabo de 50 horas del comienzo de la alimentación y el resultado fue que la conversión de alcohol cumílico era mayor del 99% y la selectividad de cumeno era de 100%.

20 Como antes, quedó demostrado que el catalizador obtenido por la reducción en fase líquida tenía igual capacidad a la del obtenido por reducción en fase gaseosa. Además, la generación de calor localizado durante la reducción, causante del deterioro de la capacidad del catalizador, debe controlarse dentro de los 30°C en la reducción en fase gaseosa y, sin embargo, en la reducción en fase líquida, el control de la temperatura es fácil debido a que la temperatura alcanza es solo aproximadamente 1 a aproximadamente 2°C. Además, en la reducción en fase gaseosa, dado que la reducción en fase gaseosa utiliza una gran cantidad de nitrógeno para reducir la generación de calor localizada, es deseable reciclar el uso de nitrógeno. Pero, debido a que se hace necesario industrialmente un compresor a gran escala para el reciclado solo para la reducción, no puede decirse que sea económico. Por otra parte, en cumeno, es innecesario añadir un nuevo equipo y el reciclado es fácil debido a que la bomba utilizada en el proceso se puede emplear tal como es si se instala una línea circulante.

30

### **Aplicabilidad industrial**

35 Como se ha descrito antes, según la presente invención, se proporciona un procedimiento para producir cumeno que tiene las excelentes características de que puede reducirse el catalizador desde su estado original de oxidación de manera económica evitando al mismo tiempo el deterioro del catalizador por el calor, y, además, no se requiere una nueva etapa de lavado del catalizador cuando se utiliza el mismo.

40

45

50

55

60

65

# ES 2 309 231 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir cumeno, que comprende:

5       preparación de un catalizador basado en cobre por reducción de un precursor de catalizador basado en cobre que  
contiene cobre en un estado oxidado con hidrógeno en cumeno líquido, y  
someter el alcohol cumílico a hidrogenolisis en la presencia del catalizador basado en cobre.

10       2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde la temperatura de la reducción es 100 a 250°C.

3. Un procedimiento para la producción de óxido de propileno, que comprende las siguientes etapas:

15       etapa de oxidación:           una etapa de obtención de hidroperóxido de cumeno por oxidación de cumeno;

etapa de epoxidación:       una etapa de obtención de óxido de propileno y alcohol cumílico por reacción de hidro-  
peróxido de cumeno obtenido en la etapa de oxidación con propileno en una cantidad  
en exceso en la presencia de un catalizador sólido en una fase líquida; y

20       etapa de hidrogenolisis:   una etapa de obtención de cumeno por someter el alcohol cumílico obtenido en la etapa  
de epoxidación a hidrogenolisis en la presencia del catalizador basado en cobre como  
se define en la reivindicación 1, y reciclado del cumeno a la etapa de oxidación como  
materia prima para la etapa de oxidación.

25

30

35

40

45

50

55

60

65