



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 325 981**

(51) Int. Cl.:
C07C 39/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01973485 .4**

(96) Fecha de presentación : **25.09.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1326820**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

(54) Título: **Hidrogenación de los efluentes de escisión en la producción de fenol.**

(30) Prioridad: **25.09.2000 US 235127 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.09.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.09.2009

(73) Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.**
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-5200, US

(72) Inventor/es: **Fallon, Kevin, J.;**
Chi, Chung-Ming;
Hwang, Henry, Y. y
Demers, Frank, A.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Hidrogenación de los efluentes de escisión en la producción de fenol.

5 La presente invención se refiere en general a mejoras en la producción de fenol, mediante las cuales la acetona coproducida es sustancial e inmediatamente hidrogenada al subproducto reciclable isopropanol, y el subproducto alfa-metilestireno es sustancial y simultáneamente hidrogenado a cumeno para reciclar. Además, los métodos de esta invención reducen la formación de subproductos indeseables que de lo contrario reducirían los rendimientos del producto y, más importantemente, aumentarían la dificultad de la purificación del fenol, dando de este modo lugar a más
10 eficiencias en el procedimiento.

Antecedentes de la invención

15 La mayor parte del fenol usado en los Estados Unidos y en otros sitios se fabrica mediante la oxidación de cumeno para formar hidroperóxido de cumeno, seguida por la descomposición o escisión del hidroperóxido de cumeno para producir fenol y dar acetona como principal coproducto. La primera etapa en el reactor da hidroperóxido de cumeno, el cual se descompone con ácido sulfúrico diluido o dióxido de azufre en los productos principales, más acetofenona y dimetil fenil carbinol. Otros procedimientos incluyen sulfonación, cloración de benceno y oxidación de benceno. El compuesto se purifica por rectificación.

20 Los usos principales del fenol incluyen la producción de resinas fenólicas y para,para-bisfenol A; como disolvente selectivo para refinar aceites lubricantes; en la fabricación de ciclohexanona, ácido salicílico, fenolftaleína, pentaclorofenol, acetofenetidina, ácido pícrico, pinturas germicidas, y compuestos farmacéuticos; así como el uso como reactivo de laboratorio. Los usos especiales incluyen colorantes e indicadores, y slimicidas.

25 El procedimiento convencional de fabricación de fenol, que se retrotrae a patentes de Allied Chemical y Hercules Chemical Co. en los años de 1950, es económico en tanto y cuanto haya una demanda adecuada del coproducto acetona. Sin embargo, debido a que los usos finales y la tasa de crecimiento del fenol y de la acetona difieren, experimentando en general el fenol mayores tasas de crecimiento, durante mucho tiempo ha habido un deseo de producir
30 fenol sin acetona.

Además, la oxidación de cumeno a hidroperóxido de cumeno (CHP) también da lugar a la formación de algo de dimetilfenil carbinol (DMPC), también conocido como dimetilbencil alcohol (DMBA). El DMPC se deshidrata subsiguientemente en el sistema de escisión para formar alfa-metilestireno (AMS) como un subproducto significativo
35 del procedimiento. El AMS tiene entonces una conocida tendencia a reaccionar con el fenol en el sistema de escisión para producir cumil fenol o a dimerizar a dímeros de AMS, ambos de los cuales son subproductos más pesados no deseados, y conducen a una pérdida global de rendimiento. Por otra parte, si una corriente que contiene acetona se recircula a una etapa aguas arriba, por ejemplo, al sistema de escisión, la acetona ha mostrado una tendencia a formar impurezas que proceden de la acetona, tales como óxido de mesitilo o hidroxiacetona.

40 Otro problema con los procedimientos convencionales para preparar fenol es que la escisión convencional de hidroperóxido de cumeno es muy exotérmica y requiere la eliminación de calor para controlar la exotermicidad, particularmente porque a altas temperaturas el CHP puede experimentar una descomposición térmica peligrosa. En los procedimientos convencionales, la refrigeración puede conseguirse mediante varios métodos. En un tipo de esquema de refrigeración el efluente, que contiene aproximadamente cantidades estequiométricas de acetona y fenol, así como
45 menores cantidades de AMS, se enfría y recircula a las altas relaciones de recirculación (entre 20 - 50:1) que son necesarias para controlar la exotermicidad. Sin embargo, esto da lugar a que estén presentes altas concentraciones tanto de AMS como de acetona en condiciones muy reactivas, lo que conduce a altas concentraciones de residuos así como de impurezas formadas a partir de reacciones de la acetona, tales como las condensaciones aldólicas.

50 Varias patentes de la técnica anterior se han esforzado en abordar uno o más de los inconvenientes, problemas, o limitaciones de los procedimientos convencionales de fabricación de fenol. La patente de EE.UU. n° 5.245.090 (patente 090 de DeCaria), muestra un procedimiento de dos etapas para producir fenol que comprende las etapas de decomponer el hidroperóxido de cumeno en una primera etapa, y someter el producto de la primera etapa a hidrogenación en
55 una segunda etapa para convertir en cumeno el AMS de la corriente efluente de la primera etapa, el cual a continuación se recicla. La patente 090 de DeCaria advierte (col. 3, líneas 25-32) que tiene que permitirse que la corriente efluente de la primera etapa tenga el "tiempo de contacto suficiente en el segundo reactor para efectuar la descomposición esencialmente completa del CHP residual en fenol y acetona y una desaparición por encima de 95% del DMBA (lo mismo que el DMPC) y DiCup y para efectuar la hidrogenación virtualmente completa de AMS...en cumeno." Subsiguientemente, la patente 090 de DeCaria observa (col. 3, líneas 32-26) que este "procedimiento puede ejecutarse...con o sin el reciclado de una porción del producto acetona..." Por lo tanto, la patente 090 de DeCaria no contempla claramente la hidrogenación de la acetona en la etapa de hidrogenación. Esta conclusión se reafirma en las últimas porciones de la patente 090 de DeCaria (por ejemplo, col. 6, líneas 12-14). Realmente, la reivindicación 1 de la patente 090 de DeCaria se dirige específicamente a un método para fabricar fenol y acetona. Así, la patente 090 de DeCaria no aborda
65 el problema de cómo transformar el coproducto acetona de la producción de fenol en una corriente de reciclado o de producto más útil o cómo reducir la formación de subproductos indeseables. Además, un problema con el esquema del procedimiento 090 de DeCaria es la probable baja selectividad de la hidrogenación en presencia de compuestos de carbonilo. El enlace carbonilo en el subproducto acetona puede hidrogenarse para formar isopropanol. Sin embargo,

estrictamente juzgado como un subproducto, el isopropanol es de menor valor que la acetona. De hecho, un apreciable aunque decreciente porcentaje de la acetona en el mundo se produce a partir de isopropanol como materia prima.

La patente de EE.UU. n° 5.015.786 (patente 786 de Araki), muestra un procedimiento para preparar fenol por el procedimiento del cumeno que incluye la etapa de convertir la acetona coproducida con el fenol en isopropanol, alquilando seguidamente benceno con el isopropanol y, opcionalmente, con propileno, usando un catalizador tipo zeolita para producir cumeno, formando de este modo fenol sin el usual coproducto acetona. Sin embargo, la patente 786 de Araki falla al abordar el problema de cómo manejar el componente AMS y los otros componentes subproductos del efluente de la etapa de escisión/descomposición del CHP.

Algo similar a la patente 786 de Araki es la patente de EE.UU. n° 5.017.729 (patente 729 de Fukuhara). La patente 729 de Fukuhara muestra un procedimiento de producción de fenol de múltiples etapas, que comprende: (a) hacer reaccionar benceno con propileno para sintetizar cumeno, (b) oxidar el cumeno de la etapa (a) a hidroperóxido de cumeno, (c) escindir el hidroperóxido de cumeno con un ácido en fenol y acetona, (d) hidrogenar la acetona de la etapa (c) a isopropanol, (e) deshidratar el isopropanol de la etapa (d) a propileno, y (f) reciclar el propileno de la etapa (e) a la etapa (a). También es posible tomar un producto propileno de la etapa (e). El subproducto acetona producido tras la preparación del fenol se convierte en propileno, el cual la patente 729 de Fukuhara muestra que es útil en sí mismo para cualquier otro uso o que puede reciclarse al procedimiento de producción de fenol. La patente 729 de Fukuhara también es similar a la patente 786 de Araki en que falla en abordar los problemas de manipulación del AMS y de otros componentes subproductos del efluente de la etapa de escisión/descomposición del CHP.

La patente de EE.UU. n° 5.160.497 (patente 497 de Juguin), muestra aún otra variación de un procedimiento para la producción de fenol específicamente dirigido a tratar con el menos deseado coproducto acetona. Así, la patente 497 de Juguin observa (col. 1, líneas 58-61) que: "Actualmente, la principal desventaja de este procedimiento [cumeno a fenol] cae en la coproducción obligatoria de 0,61 toneladas de acetona por tonelada de fenol, porque la demanda de fenol aumenta mucho más rápidamente que la de acetona." Se especifica que la mejora de la patente 497 de Juguin es (col. 1, línea 66 - col. 2, línea 2) "la hidrogenación parcial o total de la acetona producida a alcohol isopropílico, y el reciclado al menos parcial del último a la etapa de alquilación del benceno en la que, después de la deshidratación a propeno, será de nuevo convertido en cumeno."

Sin embargo, la patente 497 de Juguin advierte además que la práctica exitosa de esta invención depende mucho del catalizador porque (col. 2, líneas 8-12) los catalizadores convencionales de alquilación "no se adaptan a la reacción de alquilación del benceno en presencia de alcohol isopropílico porque son muy sensibles al agua..." En lugar de usar catalizadores convencionales de cloruro de aluminio o ácido fosfórico, la patente 497 de Juguin se vuelve a una clase específica de catalizador tipo zeolita que se ha encontrado que es estable en presencia del vapor de agua generado por la deshidratación del alcohol isopropílico.

El método global mostrado en la patente 497 de Juguin es un procedimiento de múltiples etapas que comprende en secuencia: una etapa de alquilación (llevada a cabo con al menos un catalizador basado en una zeolita Y desaluminizada que tiene una relación en moles $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ particular) para formar una corriente efluente que contiene cumeno, benceno sin reaccionar y poliisopropilbenceno; una etapa de fraccionamiento para separar una fracción de cumeno y una fracción de poliisopropilbenceno; una etapa de transalquilación (de nuevo llevada a cabo usando el catalizador particular tipo zeolita Y desaluminizada) en la que el poliisopropilbenceno y el benceno se hacen reaccionar para formar cumeno adicional; una etapa de fraccionamiento más para recuperar el cumeno adicional de la transalquilación; una etapa de oxidación para oxidar cumeno a hidroperóxido de cumeno; una etapa de escisión para escindir el hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona; otra etapa de fraccionamiento para separar el fenol y la acetona; y, finalmente, la etapa de hidrogenar la acetona a alcohol isopropílico en presencia de un catalizador de níquel sobre sílice, y reciclar el alcohol isopropílico como alimentación a la etapa de alquilación. La patente 497 de Juguin no aborda cómo manejar el AMS y otros subproductos en el efluente de la etapa de escisión del CHP o cómo minimizar la formación de productos residuales.

El documento US 3.436.429 describe un procedimiento para tratar una mezcla de reacción resultante de la producción de fenol por oxidación de cumeno y descomposición y deshidratación del producto de reacción, en el que dicha mezcla de reacción se hidrogenó con un catalizador de hidrogenación, en particular con un catalizador de Pd y uno de Ni/Mo, para separar cumeno, fenol y acetona o alcohol isopropílico.

El documento US 5.160.497 se refiere a un procedimiento para la producción de fenol en el que el benceno se hace reaccionar con propeno y alcohol isopropílico usando un catalizador tipo zeolita Y desaluminizada, el producto obtenido se fracciona en una primera fracción que comprende benceno sin convertir; una segunda fracción que comprende cumeno, y una tercera fracción que comprende poliisopropilbencenos, dicha tercera fracción se hace reaccionar con benceno usando una zeolita Y desaluminizada, el cumeno obtenido se recoge y se convierte en una mezcla de acetona y fenol, y la acetona obtenida se hidrogenó al menos en parte a alcohol isopropílico que a continuación se recicla a la primera etapa.

El documento EP 0379323A2 se refiere a un procedimiento para preparar isopropanol por medio de hidrogenación de la acetona alimentando gas hidrógeno y acetona líquida a un reactor que tiene un lecho fijo de catalizador desde su parte superior para formar un flujo descendente gas/líquido en corriente directa mientras se mantiene el lecho de catalizador en un estado de lecho percolado.

El documento US 2.137.407 se refiere a un procedimiento para la hidrogenación en fase líquida de compuestos de carbono por medio de un catalizador preparado calentando un cromato múltiple de una base nitrogenada y cobre hasta su temperatura de descomposición espontánea.

Como resultado, permanece una necesidad no cumplida en esta técnica de un método integrado de producción de fenol basado en cumeno que reduzca esa formación de subproductos indeseables a partir de AMS y acetona. Los inconvenientes anteriormente mencionados y la limitación de la técnica anterior se superan, totalmente o en parte, con los métodos de esta invención para un procedimiento integrado de producción de fenol, eficiente y de bajo contenido de residuos que incluya la hidrogenación de los efluentes de escisión.

Objetos de la invención

Por consiguiente, un objeto principal de esta invención es proporcionar métodos mejorados, que incluyen una etapa de hidrogenación, para la producción de fenol a partir de cumeno.

Es un objeto general de esta invención proporcionar un método integrado para transformar cumeno en fenol en el cual los coproductos y/o los subproductos principales no deseados del sistema de escisión se convierten por hidrogenación en productos que pueden reaccionar para formar otros residuos más pesados.

Un objeto específico de esta invención es hidrogenar sustancial y simultáneamente, utilizando un catalizador de hidrogenación adecuado: (a) sustancialmente todo el coproducto acetona, en el efluente del sistema de escisión de un procedimiento de fabricación de fenol, a alcohol isopropílico; y (b) sustancialmente todo el subproducto alfa-metilestireno en el efluente del sistema de escisión a cumeno.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán en parte obvios y en parte aparecerán de aquí en adelante. La invención, por consiguiente, comprende, pero no se limita a, los métodos y aparatos relacionados, que implican las varias etapas y los diversos componentes, y la relación y orden de una o más de tales etapas y componentes con respecto a cada uno de los otros, como se ejemplifica mediante la siguiente descripción y el dibujo que la acompaña. Las diversas modificaciones y variaciones del método y aparatos descritos en la presente memoria serán evidentes para los expertos en la técnica, y todas las tales modificaciones y variaciones se consideran dentro del alcance de la invención.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para producir fenol como se define en las reivindicaciones adjuntas. En esta invención, la acetona y el alfa-metilestireno en el efluente del sistema de escisión de un procedimiento de fabricación de fenol basado en cumeno se hidrogenan sustancial y simultáneamente inmediatamente aguas abajo del sistema de escisión. Es de este modo posible recuperar isopropanol por destilación aguas abajo de la etapa de hidrogenación y reciclarlo, en lugar de propileno, a una etapa de alquilación del benceno a producto cumeno. El sistema de hidrogenación de esta invención puede estar integrado con el sistema de escisión de tal forma que mejore el rendimiento global y la pureza del producto. La hidrogenación temprana de alfa-metilestireno, directamente aguas abajo del sistema de escisión, evita que la funcionalidad estirénica activa forme compuestos pesados tales como dímeros y cumilfenoles. De importancia comparable, la eliminación de la acetona puede reducir la capacidad de los componentes del efluente del sistema de escisión de formar impurezas de puntos de ebullición próximos que son difíciles de separar del fenol, tales como hidroxiacetona, óxido de mesitilo y metilbenzofurano. La selección de un catalizador apropiado de hidrogenación tipo níquel Raney facilita llevar a cabo la inmediata, sustancialmente simultánea hidrogenación de la acetona y el AMS del efluente del sistema de escisión.

Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra esquemáticamente una realización de un procedimiento para la producción de fenol que incorpora la hidrogenación de los efluentes de escisión y el reciclado de los productos convertidos según la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Los métodos de esta invención pueden comprenderse mejor por referencia a la figura 1. Como se ve en la figura 1, una corriente (tal como la corriente 62) que se produce mediante las tecnologías convencionales de oxidación del cumeno, y que principalmente contiene cumeno e hidroperóxido de cumeno, junto con cantidades menores de dimetilfenil carbinol, acetofenona, y otros componentes menores, se alimenta al sistema reactor de escisión 10. En el sistema reactor de escisión 10, el hidroperóxido de cumeno sufre una reacción de descomposición catalizada por ácidos a fenol y acetona. El catalizador ácido del reactor 10 puede incluir ácidos homogéneos tales como ácido sulfúrico, dióxido de azufre, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido fosfórico, o puede incluir catalizadores ácidos heterogéneos tales como zeolita beta, catalizadores ácidos basados en zeolitas, tales como MCM-22, MCM-36, MCM-49, MCM-56, ERB-1, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-3, SSZ-25, PSH3 y semejantes, zeolita Y ultra estable, ZSM-5, mordenita, óxidos de metales, alúmina o arcillas. Usualmente, en esta corriente también está presente una pequeña cantidad de agua para conseguir la química de reacción deseada. Además de la reacción de descomposición del hidroperóxido de cumeno, las condiciones ácidas del sistema reactor de escisión 10 promueven la deshidratación del subproducto dimetilfenil carbinol para formar alfa-metilestireno.

ES 2 325 981 T3

El sistema de escisión 10 es una reacción muy exotérmica que genera calor que puede eliminarse de la corriente efluente 12 que procede del reactor 10 por cualquiera de los varios medios conocidos por los expertos en la técnica. Estos pueden incluir, pero no se limitan a, reactores tubulares, refrigeración alrededor de bombas, vaporización de los componentes más volátiles, condensación y reflujo de los componentes vaporizados, o reciclado de los componentes

5 finales líquidos ligeros del procedimiento aguas abajo, por ejemplo mediante el reciclado de la corriente 36 de la etapa de separación 30.

El efluente ácido 12 del reactor de escisión contiene cumeno, fenol, acetona, alfa-metilestireno, agua, acetofenona, y otras impurezas menores. La corriente 12 entra en el sistema reactor de hidrogenación 20, en el que el alfa-metilestireno se hidrogenó parcial o sustancialmente completamente a cumeno, y, sustancial y simultáneamente, la acetona se convierte parcial o sustancialmente completamente en isopropanol. La corriente 14 de hidrógeno de nueva

10 aportación junto con la corriente 34 de hidrógeno reciclado del sistema de separación 30 se alimenta al sistema reactor de hidrogenación 20 para proporcionar un exceso de hidrógeno en la etapa de hidrogenación. El exceso de hidrógeno sin reaccionar se separa en la etapa de separación 30 y, preferiblemente, se recicla a la etapa de hidrogenación 20 vía

15 la corriente 34 de reciclado.

Una porción del isopropanol y/o de la acetona de la etapa 30, así como posiblemente la acetona 46 de la etapa 40, pueden reciclarse como la corriente 36 al sistema reactor de escisión 10 para facilitar la eliminación de calor. La corriente producto 32 de la etapa 30, que comprende isopropanol y/o acetona, fenol, y cumeno (tanto cumeno en exceso

20 como cumeno formado por hidrogenación de AMS), se envía al sistema de destilación 40 aguas abajo. En el sistema de destilación 40, la corriente 32 se separa en los respectivos productos fenol 44, acetona 46 (si es aplicable), isopropanol 42 y cumeno 45, el cual se envía a la etapa de oxidación 60. Dependiendo del catalizador ácido empleado, también puede requerirse en este momento del procedimiento una etapa de neutralización empleando un material alcalino, por inyección directa de álcali o por intercambio aniónico.

El isopropanol 42 se alimenta a una unidad 50 de alquilación del procedimiento de fabricación de cumeno para usar como material alquilante del benceno. Puede ser necesario propileno 55 de nueva aportación para suplementar al isopropanol 42 como agente alquilante C3. Se producen el agua subproducto 54 y el producto cumeno 52. La corriente 52 de cumeno del sistema de alquilación 50 se mezcla con la corriente de cumeno 45 de la etapa 40, y la corriente 57

30 combinada se envía a la etapa de oxidación 60, en la que el cumeno se hace reaccionar con oxígeno en la corriente 64 alimentada con aire para formar la corriente 62 de hidroperóxido de cumeno para alimentar al reactor de escisión 10. La corriente 62 típicamente incluirá aproximadamente 5 - 20% de cumeno sin oxidar más varias impurezas y subproductos que se trataron anteriormente.

La etapa de escisión (número de referencia 10 en la figura 1) según la presente invención puede trabajar a temperaturas de aproximadamente 50°C a 100°C. Los catalizadores de escisión adecuados para la presente invención incluyen ácido sulfúrico; dióxido de azufre; ácido clorhídrico; ácido fosfórico, catalizador tipo zeolita (por ejemplo, beta; zeolita Y; ZSM-5); catalizadores ácidos basados en zeolitas (por ejemplo, MCM-22, MCM-36, MCM-49 y MCM-56); mordenita; arcillas ácidas; y alúmina. La alimentación (corriente 62) a la etapa de escisión 10 comprenderá típica y

40 aproximadamente 20 - 95% de CHP, 5 - 20% de cumeno, y 2 - 10% de DMPC.

La etapa de hidrogenación (número de referencia 20 en la figura 1) según la presente invención puede trabajar a temperaturas de aproximadamente 40°C a 150°C y a presiones de aproximadamente 446-3549 kPa. Las relaciones de hidrógeno en la etapa 20 a acetona y AMS en la corriente efluente 12 pueden variar de por encima de aproximadamente

45 1 a aproximadamente 30 en moles, preferiblemente 3 a 10 en moles, representando de este modo un exceso en moles de hidrógeno. El catalizador para la etapa de hidrogenación 20 de esta invención es níquel Raney.

La etapa de alquilación (número de referencia 50 en la figura 1) puede operarse con alimentaciones de benceno e isopropanol o mezclas de isopropanol/propileno a temperaturas de aproximadamente 80°C a 200°C en la fase líquida

50 usando catalizadores tipo zeolita (por ejemplo, beta e Y) o catalizadores de alquilación ácidos basados en zeolitas (por ejemplo, MCM-22, MCM-36, MCM-49, y MCM-56, ITQ-1, ITQ-2, ITQ-3, SSZ-25 y PSH3).

Se ha encontrado que los catalizadores de alquilación ácidos basados en zeolitas tienen utilidad particular en la práctica de la invención. Las siguientes publicaciones y patentes de EE.UU. muestran la preparación y/o el uso de

55 varios catalizadores ácidos basados en zeolitas: 6.096.288 (Roth); 6.077.498 (Díaz Cabaffas); WO97/19021 (Corma); 6.063.262 (Dhingra); 6.049.018 (Calabro); 5.437.855 (Valyocsik); 5.670.131 (Valyocsik); 5.362.697 (Fung); 5.346.685 (Moini); 5.236.575 (Bennett); 5.068.096 (Valyocsik); 5.104.495 (Chang); 4.981.663 (Rubin); 4.696.807 (Chu); 4.791.088 (Chu); 5.441.721 (Valyocsik); 4.954.325 (Rubin); 5.173.281 (Chang); 5.043.512 (Chu); 5.488.194 (Beck); y 4.439.409 (Puppe); 4.826.667 (Zones). Varias de estas patentes muestran la utilidad de los materiales catalizadores ácidos basados en zeolitas en procedimientos de alquilación y otros procedimientos con hidrocarburos, aunque no específicamente en conexión con la producción de fenol basada en cumeno.

60

La etapa de oxidación (número de referencia 60 en la figura 1) puede operarse con alimentaciones de aire y de cumeno a temperaturas de aproximadamente 60°C a 120°C y presiones de aproximadamente 101-7MPa con reciclado

65 de cumeno para obtener composiciones de CHP en el efluente del reactor (corriente 62) de aproximadamente 15-35% en peso de CHP. Se prefiere mantener un caudal de aire en la corriente de aire 64 a la etapa de oxidación 60 para proporcionar aproximadamente un exceso de oxígeno del 30% en moles en la etapa 60 basado en el flujo de cumeno en la alimentación 57. El exceso de aire se ventea mediante la corriente de venteo 65.

ES 2 325 981 T3

Los siguientes ejemplos ilustrarán más los métodos de la presente invención.

Ejemplos

Los ejemplos 1A a 3C muestran los resultados de los experimentos de hidrogenación obtenidos usando un autoclave que trabajaba en discontinuo y un catalizador comparativo. En cada ejemplo, se cargaron en un autoclave de 300 mL 5 gramos de catalizador y 180 gramos de un hidrocarburo líquido. El autoclave que trabajaba en discontinuo estaba equipado con un agitador de doble rotor que operaba a una velocidad de 600 rpm. La presión del reactor se mantuvo con un cilindro de hidrógeno de presión de suministro constante. Se tomaron muestras a varios tiempos a lo largo del experimento y se analizaron vía cromatografía de gases. La alimentación al reactor de hidrogenación en discontinuo se escogió en cada ejemplo para que fuera representativa de la de un reactor de escisión de CHP cuando trabajaba con una porción de la alimentación derivada reciclando parte del efluente del reactor de hidrogenación.

Ejemplo 1A

Condiciones de operación: 5 g de catalizador Engelhard E-540, un catalizador de Cu/Mn, y 150 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 120°C y una presión parcial de hidrógeno de 1549 kPa.

Composición de la alimentación: 36,1% en peso de acetona, 1,1% en peso de isopropanol, 19,6% en peso de cumeno, 4,0% en peso de alfa-metilestireno, 0,3% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), y 38,8% en peso de fenol.

Conversión	Tiempo de reacción (h)				
	1	2	3	5	7,0
Acetona a isopropanol (IPA), %	2,9	6,8	10,7	17,9	24,9
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	4,0	6,7	10,5	19,0	25,4
ND: no detectado					

Ejemplo 1B

Condiciones de operación: 5 g de catalizador Engelhard E-540, un catalizador de Cu/Mn, y 150 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 154°C y una presión parcial de hidrógeno de 1273 kPa.

Composición de la alimentación: 15,7% en peso de acetona, 22,6% en peso de isopropanol, 21,7% en peso de cumeno, 1,7% en peso de alfa-metilestireno, 0,3% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), y 37,9% en peso de fenol.

Conversión	Tiempo de reacción (h)		
	1	2	2,5
Acetona a isopropanol (IPA), %	11,3	23,5	29,9
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	11,3	23,2	30,0

ES 2 325 981 T3

Ejemplo 2A

Condiciones de operación: 5 g de cromito de cobre, CuO ~ 42% / Cr₂O₃ ~ 39%, adquirido en Alfa Aesar, y 180 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 120°C y una presión parcial de hidrógeno de 1480 kPa.

Composición de la alimentación: 39,3% en peso de acetona, 0,4% en peso de isopropanol, 18,8% en peso de cumeno, 3,8% en peso de alfa-metilestireno, 0,3% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), y 37,4% en peso de fenol.

	Tiempo de reacción (h)		
Conversión	1	2,5	4,5
Acetona a isopropanol (IPA), %	1	2,4	5,4
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	0	<1	3,6

Ejemplo 2B

Condiciones de operación: 5 g de cromito de cobre, CuO ~ 42% / Cr₂O₃ ~ 39% adquirido en Alfa Aesar, y 180 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 150°C y una presión parcial de hidrógeno de 1342 kPa.

Composición de la alimentación: 30,0% en peso de acetona, 4,6% en peso de isopropanol, 19,9% en peso de cumeno, 3,5% en peso de alfa-metilestireno, 0,3% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), y 41,4% en peso de fenol.

	Tiempo de reacción (h)		
Conversión	1	3	5
Acetona a isopropanol (IPA), %	3,7	10,5	17,6
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	3,8	11,4	18,7

Ejemplo 3A

Condiciones de operación: 5 g de catalizador Engelhard Ni-5256 promovido con Na, un catalizador de Ni/Na, y 150 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 81°C y una presión parcial de hidrógeno de 563 kPa.

Composición de la alimentación: 27,6% en peso de acetona, 5,1% en peso de isopropanol, 17,2% en peso de cumeno, 3,8% en peso de alfa-metilestireno, 1,0% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), 2,0% en peso de ciclohexanona + ciclohexanol y 42,4% en peso de fenol.

	Tiempo de reacción (h)			
Conversión	0,5	1	2	4
Acetona a isopropanol (IPA), %	<1	<1	3,1	6,6
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	65,8	95,7	98,9	98,8

ES 2 325 981 T3

Ejemplo 3B

Condiciones de operación: 5 g de catalizador Engelhard Ni-5256 promovido con Na, un catalizador de Ni/Na, y 150 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 71°C y una presión parcial de hidrógeno de 1135 kPa.

Composición de la alimentación: 24,4% en peso de acetona, 9,1% en peso de isopropanol, 18,2% en peso de cumeno, 4,1% en peso de alfa-metilestireno, 1,0% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), 2,5% en peso de ciclohexanona + ciclohexanol y 39,7% en peso de fenol.

	Tiempo de reacción (h)			
Conversión	0,5	1	2	4
Acetona a isopropanol (IPA), %	<1	3,7	102	19,6
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	85,4	98,9	99,5	99,4

Ejemplo 3C

Condiciones de operación: 5 g de catalizador Engelhard Ni-5256 promovido con Na, un catalizador de Ni/Na, y 150 g de mezcla de reacción a una temperatura de reacción de 77°C y una presión parcial de hidrógeno de 1108 kPa.

Composición de la alimentación: 34,6% en peso de acetona, 0,1% en peso de isopropanol, 16,5% en peso de cumeno, 25% en peso de alfa-metilestireno, 1,0% en peso de dimetilfenilcarbinol (DMPC), y 44,9% en peso de fenol.

	Tiempo de reacción (h)			
Conversión	1	2	3	5
Acetona a isopropanol (IPA), %	4,5	9,3	14,8	22,8
Alfa-metilestireno (AMS) a cumeno, %	94,6	96,4	99,1	99,6

Ejemplo 4

Se envía a un reactor de escisión que contiene zeolita beta una corriente de hidroperóxido de cumeno que contiene 80% de CHP, 5% de DMPC, y el resto hasta 100% principalmente cumeno. La reacción transcurre en la fase líquida a 85°C y 7 bar (g) a una velocidad espacial horaria por peso de alimentación neta de 1,0. Un efluente de hidrogenación recirculado a aproximadamente 30 veces el flujo másico de la alimentación de CHP se combina con el CHP a la misma temperatura. La corriente de reciclo contiene aproximadamente 48% en peso de fenol, 30% en peso de isopropanol y 12% en peso de cumeno.

El efluente líquido del reactor de escisión se alimenta a un reactor de hidrogenación de lecho fijo que contiene catalizador de níquel Raney, en presencia de gas hidrógeno. La reacción se lleva a cabo a 120°C y 22 bar, con exceso de hidrógeno en una relación en moles de hidrógeno a acetona y AMS de 8:1. El exceso de hidrógeno se elimina del efluente, y se recicla al reactor de hidrogenación. La conversión de acetona en isopropanol y la conversión de AMS en cumeno son superiores a 99%. El efluente líquido se recicla parcialmente al reactor de escisión como se describió anteriormente y se envía parcialmente a una etapa de separación.

El isopropanol recuperado de la etapa de separación se alimenta a una unidad de alquilación que usa un catalizador tipo zeolita para producir cumeno. El cumeno producido en la unidad de alquilación se combina con cumeno recuperado de la etapa de separación y la corriente mixta se envía a un reactor de oxidación de cumeno para formar CHP.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir fenol, que comprende las etapas de:

- (a) oxidar cumeno para formar hidroperóxido de cumeno;
- (b) hacer reaccionar hidroperóxido de cumeno mediante escisión con un ácido para formar una corriente efluente de la escisión con un ácido que comprende cumeno, fenol, acetona, y varios subproductos incluyendo alfa-metilestireno;
- (c) separar un producto fenol; e
- (d) hidrogenar la corriente efluente de la escisión con un ácido en presencia de níquel Raney en condiciones de hidrogenación adecuadas para hidrogenar simultáneamente tanto la acetona como el alfa-metilestireno de dicha corriente efluente de la escisión con un ácido.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) de hidrogenación incluye hidrogenar sustancialmente todo el alfa-metilestireno.

3. El método según la reivindicación 1, en el que la etapa (d) de hidrogenación incluye hidrogenar sustancialmente toda la acetona.

4. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas condiciones de hidrogenación incluyen proporcionar un exceso en moles de hidrógeno en la etapa (d) de hidrogenación.

5. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dichas condiciones de hidrogenación incluyen una temperatura en el intervalo de 40°C a 150°C, una presión en el intervalo de 446-3549 kPa; y una relación en moles de hidrógeno con relación al contenido de acetona y alfa-metilestireno de dicha corriente efluente de escisión con un ácido de al menos 1 a 30.

6. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la relación en moles de hidrógeno con relación al contenido de acetona y alfa-metilestireno de dicha corriente efluente de escisión con un ácido está en el intervalo de 3-10.

7. El método según la reivindicación 1, que además comprende las etapas de:

- (e) separar el exceso de hidrógeno de una corriente efluente de hidrogenación procedente de la etapa (d) de hidrogenación y reciclar ese exceso de hidrógeno a la etapa (d) de hidrogenación.

8. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que al menos una porción de una fase líquida de dicha corriente efluente de hidrogenación se recicla a dicha etapa (b) de reacción.

9. El método según las reivindicaciones 1 ó 2, que además comprende las etapas de:

- (e) recuperar isopropanol por destilación aguas abajo de dicha etapa (d) de hidrogenación; y
- (f) alimentar al menos una porción del isopropanol recuperado a un reactor de alquilación en combinación con benceno y propileno cuando se necesite, para producir el cumeno para formar dicho hidroperóxido de cumeno en la etapa (a) de oxidación del cumeno.

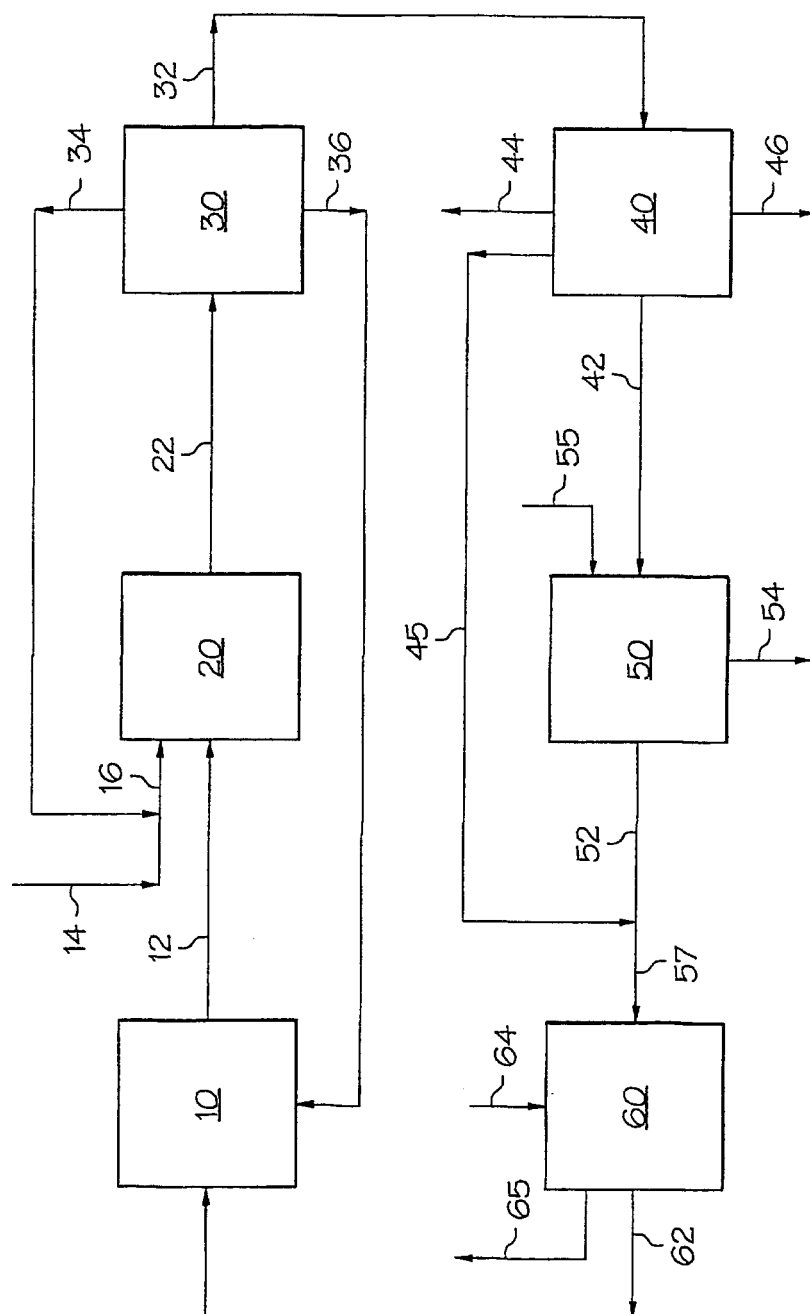


FIG. 1