

425910



425910

F.C. 15-1-76

CO7C

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de la fir-
ma LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, residente en
B-1040 Bruselas (Bélgica), Rue de la Loi, 33 - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE DIETILBENCENO "

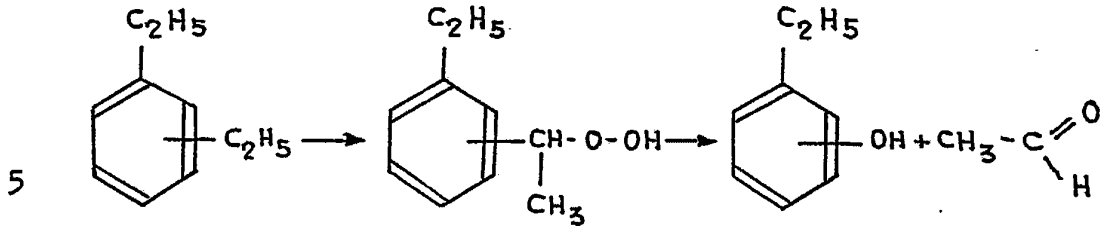
El presente invento se refiere a un procedimiento de oxidación
en fase líquida, de dietilbenceno en hidroperóxidos correspondien-
tes.

En su patente de invención española nº 419.287 presentada el
5 3 de octubre de 1973 la solicitante ha descrito un procedimiento en
dos etapas para la producción de etilfenoles y de acetaldehído, pa-
sando por la oxidación en fase líquida de dietilbenceno. Este proce-
dimiento consiste, en la primera etapa, en oxidar el dietilbenceno
en hidroperóxido de dietilbenceno, que seguidamente, en la segunda
10 etapa, se descompone en etilfenol y acetaldehído.

425910



Las reacciones son las siguientes:



La primera etapa es la más crítica, dependiendo el rendimiento total del procedimiento y la velocidad de producción de los etilfenoles de la selectividad de la oxidación en monohidroperóxido y de la velocidad de esta oxidación.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento mejorado de producción de hidroperóxidos de dietilbenceno a partir de dietilbencenos. Tiene igualmente por objeto un procedimiento mejorado de producción de hidroperóxidos de dietilbenceno a partir de dietilbencenos. Tiene igualmente por objeto un procedimiento de oxidación selectiva de etilbencenos en monohidroperóxidos correspondientes, con una velocidad de oscilación mejorada y su peligro de explosión, aún cuando se utilice hierro o acero como material de construcción del aparato de oscilación.

A este efecto, el procedimiento del presente invento para la producción de monohidroperóxido de dietilbenceno consiste en oxidar la carga de dietilbenceno o paso de un gas conteniendo oxígeno molecular, en contacto con este dietilbenceno, a temperatura comprendida entre 100 y 180°C, en presencia de un compuesto básico, elegido en el grupo comprendiendo los sulfonatos superbásicos de metales alcalino-térreos en una cantidad correspondiente aproximadamente de 0,01 a 5% de peso de la carga de dietilbenceno.

La carga utilizada en el procedimiento del invento puede consistir en una mezcla de isómeros de dietilbenceno o en uno de estos isómeros solamente. Según un modo particular de puesta en práctica

425910

3 MAYO 1974



del invento, la carga consiste en meta-dietilbenceno, siendo entonces descompuesto el monohidroperóxido obtenido en meta-etilfenol, que es un producto particularmente interesante.

Con el fin de obtener una selectividad elevada de oxidación en el hidroperóxido, la carga de dietilbenceno debe ser pura y, en particular, debe estar exenta de compuestos ácidos y de compuestos arilvinílicos. Igualmente, si se devuelve al ciclo el dietilbenceno, que no haya reaccionado, es preferible evitar una concentración de productos de oxidación distintos a los hidroperóxidos, superior aproximadamente a 0,5% en la carga. Cuando esté cumplida esta condición, la mayor parte del dietilbenceno, que no haya reaccionado y recuperado puede ser devuelta al ciclo sin purificación. Sin embargo en ciertos casos, el dietilbenceno devuelto al ciclo puede contener ácido fórmico y etilestireno; con preferencia estas impurezas son eliminadas antes de la devolución al ciclo del dietilbenceno.

Se efectúa la oxidación de la carga del dietilbenceno a una temperatura, que puede variar entre alrededor de 100 y 180^o C. La velocidad de oxidación del dietilbenceno aumenta cuando aumenta la temperatura y, con el fin de reducir las dimensiones del equipo de aparatos, es ventajoso efectuar la reacción a temperatura elevada. Sin embargo, las velocidades de formación de los subproductos oxigenados indeseables y el peligro de descomposición incontrolada, aumentan también por la temperatura. Por consiguiente, la temperatura de reacción, durante la etapa de oxidación, es generalmente mantenida entre 130 y 150^o C. Según un modo de ejecución preferido del invento se efectúa la oxidación aplicando una temperatura de alrededor de 150^o C al comienzo, después disminuyendo progresivamente la temperatura hasta alrededor de 140^o C.

El agente oxidante puede ser aire, oxígeno u otro gas conteniendo oxígeno molecular. El aire presenta la ventaja del precio y

425910



5 generalmente las mezclas de aire y de dietilbenceno convenientes para realizar la oxidación están fuera de los límites de explosibilidad. Se puede efectuar la reacción de oxidación a presión atmosférica o a presiones elevadas. Sin embargo, los resultados de ensayos comparativos han demostrado que, generalmente, presiones superiores a 10 atm. no conducen a mejores rendimientos. También, el dietilbenceno con frecuencia es oxidado a una presión vecina a la presión atmosférica.

10 Se efectúa la oxidación haciendo pasar el gas, conteniendo oxígeno molecular, en dietilbenceno líquido, en condiciones, que aseguren un contacto rápido e íntimo entre las dos fases, por ejemplo, utilizando una columna de borboteo o un reactor con dispositivo de aplicación. Con el fin de evitar una formación excesiva de sus productos indeseables, más particularmente de compuestos ácidos, que catalizan la descomposición del hidroperóxido formado, es oportuno
15 utilizar el gas conteniendo el oxígeno en cantidades controladas. Un gran exceso de oxígeno es desfavorable en lo que concierne a la selectividad del procedimiento. Por esta razón, la cantidad de oxígeno en el gas, que sale de la zona de reacción, con preferencia se
20 mantiene por debajo del 20% y más particularmente por debajo de 10%. Además, gases conteniendo menos de 20% de oxígeno se encuentran fuera de los límites de explosibilidad.

25 La reacción de oxidación se desarrolla según un mecanismo en cadena con radicales libres como propagadores de cadena. Por lo tanto, es ventajoso iniciar este mecanismo por medios distintos a la auto-iniciación térmica. Como iniciadores, pueden utilizarse los per-compuestos tales como perbenzoato, butilperóxido terciario, hidropéroxido de dietilbenceno y compuestos dinítricos, como por ejemplo azobisciclohexanonitrilo, que son solubles en la carga y
30 que se descomponen a la temperatura de reacción, dando los radica-

425910

3 MAYO



les iniciadores.

La cantidad de iniciador depende ampliamente de su eficacia a la temperatura elegida, pero generalmente esta cantidad no sobrepasa el 5% del peso de la carga. A una temperatura superior a 135^oC, la auto-iniciación térmica es suficiente y la adición de un iniciador no es necesaria.

La selectividad de la reacción de oxidación frente a la formación de monohidroperóxidos de dietilbenceno depende, no solo de las condiciones de reacción, de la pureza de la carga, del material utilizado para la construcción del reactor, de la presencia de aditivos, sino también, y principalmente, de la proporción de transformación. Esto se debe en parte al efecto desfavorable de los subproductos, obtenidos por descomposición térmica del hidroperóxido y que se acumulan progresivamente, pero también al hecho de que el monohidroperóxido de dietilbenceno es oxidado en otros compuestos hidroperoxidados y especialmente en bishidroperóxido y en hidroperóxido de acetilbenceno. Por lo tanto, es oportuno limitar la proporción de transformación del dietilbenceno. Numerosos ensayos han demostrado que la proporción de transformación más interesante se sitúa entre 5 y 30% y, más particularmente, entre alrededor de 10 y 25%.

Durante la oxidación del dietilbenceno en hidroperóxido, se forman sub-productos y algunos entre ellos, especialmente los compuestos ácidos, tienden a descomponer el hidroperóxido y corroen el reactor. Con el fin de reducir este inconveniente, se añaden frecuentemente sustancias básicas a la mezcla de reacción. Las sustancias básicas más corrientemente utilizadas, consisten en carbonatos alcalinos o alcalino-térreos, óxidos alcalino-térreos, jabones de metales alcalinos, piridina y sus mezclas.

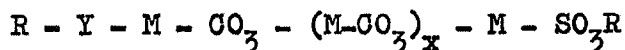
Se ha encontrado, de manera inesperada, que los sulfonatos superbásicos de metales alcalino-térreos constituyen sustancias parti

4259 10



cularmente interesantes, porque las mismas mejoran la selectividad, así como la velocidad de oxidación de la carga en hidroperóxido correspondiente.

5 Los sulfonatos superbásicos de metales alcalino-térreos (algunas veces denominados sulfonatos carbonatados) son productos de composición general.



10 donde R es un radical orgánico, generalmente un radical alifático, alicíclico, aromático o un radical hidrocarbonado mixto, teniendo por lo menos 18 átomos de carbono, Y es un radical CO_3 ó SO_3 , M es el bario, el calcio o el magnesio y x es un número entero, teniendo un valor del orden de 0 a 8. La composición precisa de estos productos todavía no es conocida actualmente.

15 Estos compuestos son preparados por métodos conocidos. Por ejemplo, puede prepararse un alquilbenceno-sulfonato superbásico de calcio añadiendo una solución hidrocarbonatada de ácido alquilbencenosulfónico a una solución metanólica de metilato de calcio, después introduciendo CO_2 . Se evapora seguidamente el metanol y después se recuperan las materias insolubles, por filtración o centrifugación. Puede obtenerse el sulfonato superbásico en forma de polvo eliminando el hidrocarburo, por ejemplo, por secado por pulverización.

20 Los efectos de la adición de estos sulfonatos superbásicos sobre la velocidad de oxidación y sobre la selectividad de formación de hidroperóxido surgen de los resultados citados a continuación, de ensayos comparativos donde m-dietilbenceno ha sido oxidado de modo discontinuo. Estos ensayos han sido efectuados en un reactor de vidrio, a temperatura de alrededor de 130°C, con oxígeno como gas oxidante a presión atmosférica y en presencia de hidroperóxido de dietilbenceno como iniciador.

30 A título de simplificación, se designa el dietilbenceno por DEB



425910

y el monohidroperóxido correspondiente por DEBOOH.

TABLA I

Ensayo	1	2	3	4	5	6
Base	-		Na ₂ CO ₃	Sulfonato de Ca (b)		Sulfonato de Mg (b)
% en peso (a)	-		1	1		1
Gas oxidante	seco		húmedo	seco		seco
Duración de reacción (minutos)	260	400	240	160	240	250
Conversión de m-DEB (%)	15,5	20,0	15,0	15,7	21,1	19,3
Selectividad en m-DEBOOH	77,5	68,7	80,8	78,2	73,9	70,8

(a): % en peso en base seca.

(b): alquilbencenosulfonato carbonatados de calcio y de magnesio.

Estos ensayos demuestran que la velocidad de oxidación se incrementa notablemente y que la selectividad es mejorada cuando se efectúa la reacción en presencia de un sulfonato superbásico, más particularmente de sulfonato superbásico de calcio.

Este efecto es verdaderamente inesperado, porque la velocidad de oxidación de otros alquilbencenos, tales como monoetilbenceno y cumeno, no es mejorada e incluso influida desfavorablemente cuando se efectúa la oxidación en presencia de sulfonato superbásico. Además, la selectividad de la reacción es más débil. La tabla II a continuación recoge los resultados de ensayos comparativos.

TABLA II



425910

	7	8	9	10
Ensayo				
Hidrocarburo	Etilbenceno		Cumeno	
Base	- Sulfonato Ca		- Sulfonato Ca	
% en peso	-	1	-	1
Gas oxidante	seco	seco	seco	seco
Duración de reacción (minutos)	345	345	205	240
Conversión (%)	11,8	12,4	20,4	20,0
Selectividad en monohidroperóxido	82,5	64,2	93,8	86,0

Los sulfonatos superbásicos de metales alcalino-térreos son utilizados en cantidades, que pueden variar en amplios límites, generalmente entre 0,01/y ^{5%} más particularmente entre alrededor de 0,01 y 2% de peso, calculado sobre la carga. Estas cantidades están basadas en sulfonatos superbásicos en forma de polvo, entendiéndose que estas sustancias pueden ser utilizadas en forma diluida.

Las concentraciones más favorables de sulfonatos dependen de las condiciones de reacción y principalmente de la temperatura de reacción, del gas oxidante y de su concentración, así como del material utilizado para la construcción del reactor. Se utilizan generalmente las concentraciones más elevadas cuando la reacción es efectuada a baja temperatura, con una fuerte concentración de gas oxidante y cuando el reactor está construido de un material fácilmente



4259 10

oxidable.

5 igualmente se ha encontrado que la oxidación de dietilbenceno en monohidroperóxidos correspondientes, según el procedimiento del invento, puede efectuarse en un reactor de hierro o de acero, sin
10 peligro de explosión. Contrariamente a las otras sustancias básicas, tales como los carbonatos, los sulfonatos superbásicos de metales alcalino-térreos, actuarían como agentes de pasivación. Por lo tanto, ya no es necesario utilizar metales caros, como el titanio, la plata, las aleaciones de plata, para la fabricación de los reacto-
15 tores.

Las características del invento resaltarán de los ejemplos, citados a continuación, dados a título de ilustración y sin carácter limitativo.

Ejemplo 1

15 En un reactor de vidrio, provisto de agitador, de un sistema de refrigeración o de un condensador Dean y Stark, se introdujeron 235 ml de meta-dietilbenceno destilado o m-DEB. Seguidamente se añadió la sal cálcica de ácido querilbencenosulfónico carbonatado en una cantidad correspondiente a 0,17% de peso, calculada sobre
20 el m-DEB. Se hace burbujear aire a través de la mezcla líquida a una velocidad de 34 litros/hora, agitando. Seguidamente se calentó la masa de reacción a 150° C, temperatura, a la que la absorción de oxígeno es rápida. Después de alrededor de 20 minutos se ha llevado el tanto por ciento de oxígeno en los gases, que abandonan el
25 reactor aproximadamente a 10% y se ha mantenido este valor durante las reacciones. Se disminuyó progresivamente la temperatura cuando la proporción de transformación del m-DEB aumentó, de modo que se llevará esta temperatura a 140° C cuando la proporción de transformación llegó a 22%, lo que se había determinado por las medidas de
30 absorción de oxígeno. Se obtuvo esta proporción después de 130 mi-

425910



nutos. Seguidamente se refrigeró rápidamente la mezcla de reacción a 30-40^o C.

5 Durante la reacción, se recogió m-DEB (alrededor de 1% del m-DEB introducido) en el condensador, con pequeñas cantidades de agua y ácido fórmico. Se devolvió al ciclo este m-DEB a la zona de reacción, después de lavado con agua.

10 La mezcla de reacción contenía 22,2% de peso de hidroperóxido totales de DEB, lo que corresponde a un rendimiento de 84,9%, calculado sobre el m-DEB, que haya reaccionado. El contenido de monohidroperóxido en estos hidroperóxidos totales se elevó a 93,5%, o sea un rendimiento de 79,4% calculado sobre el m-DEB, que hubiera reaccionado.

Ejemplo 2

15 Se efectuaron ensayos en un reactor de titanio con adición de sulfonato superbásico de calcio a la carga de m-DEB.

Se utilizaron diferentes concentraciones de sulfonato, a 140^o C, variando de 0,01 a 1% de peso con el fin de determinar la selectividad máxima.

20 Se encontró que en la selectividad se mejoró un grupo con una cantidad de sulfonato tan pequeña como 0,01% y la misma no varía fuertemente cuando aumenta la concentración del sulfonato. En efecto, la selectividad molar de hidroperóxidos totales varió entre 78,7% y 80,3% para un régimen de conversión del DEB de 22%.

25 A título de comparación, los ensayos similares, efectuados en ausencia de sulfonato, dieron una selectividad de alrededor de 72%.

El interés de una concentración de sulfonato superior a 0,1% proviene de un aumento notable de la velocidad de reacción. La duración de reacción es disminuida por un factor de 1,8, cuando se utiliza 1% en lugar de 0,1% de sulfonato de calcio.

30

Ejemplo 3

425910



5 Se efectuó la oxidación de DEB (mezcla de los tres isómeros) en un reactor de acero inoxidable 316, en presencia de 0,2% de peso de sulfonato superbásico de bario en polvo y con un caudal de aire de alrededor de 154 litros por hora y por litro de DEB.

Se obtuvo una transformación de 23% en 85 minutos aproximadamente. La selectividad de hidroperóxidos totales fue de 84,85 moles % y aquella del DEBOOH de 78-79%.

N O T A

10 EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

15 1ª.- Procedimiento de oxidación de dietilbencenos en hidroperóxidos, caracterizado porque consiste en hacer pasar un gas, conteniendo oxígeno molecular, en contacto con el dietilbenceno, a una temperatura comprendida entre 100 y 180º C, en presencia de un sulfonato superbásico de metal alcalino-térreo en una cantidad correspondiente a 0,01 hasta 5% de peso, calculado sobre el dietilbenceno.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la oxidación a una temperatura de 125º a 160º C.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se utiliza un sulfonato superbásico de calcio, de bario o de magnesio, en una cantidad comprendida entre 0,01 y 2% de peso calculado sobre el dietilbenceno.

4ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

30

425910



" PROCEDIMIENTO DE OXIDACION DE DIETILBENCENO "

Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descrip-
tiva que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por
una sola cara.

3 MAYO 1974

Madrid,

P.A.,

PEDRO FELIX MANA

P. B.

N/