

1074

C.07C 39/02

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de In-  
vención que, por veinte años se solicita para España, a favor de  
la firma LABOFINA, S.A., de nacionalidad jurídica belga, domici-  
liada en B-1040 Bruselas (Bélgica), Rue de La Loi, 33 - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ETILFENOLES "

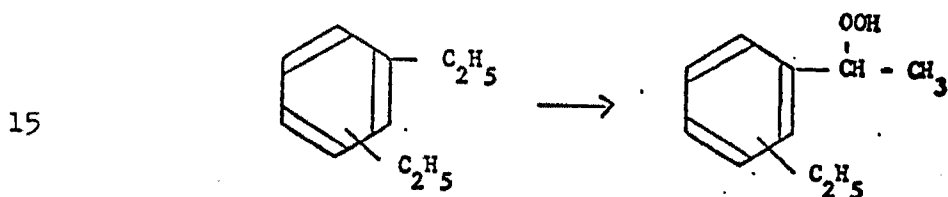
El presente invento se refiere a un procedimiento de produc-  
ción de etilfenoles por oxidación en fase líquida de dietilben-  
cenos.

5 En su patente española nº 419.287 presentada el 3 de octu-  
bre de 1.973 la solicitante describe un procedimiento, que consis-  
te en efectuar la oxidación de dietilbenceno poniendo este últi-  
mo en contacto con un gas conteniendo oxígeno molecular a una tem-  
peratura de 100 a 180º C de manera que se transforme de 5 a 30%  
del dietilbenceno en hidroperóxido de dietilbenceno, retirando  
10 la mezcla de reacción, separando el dietilbenceno no transforma-

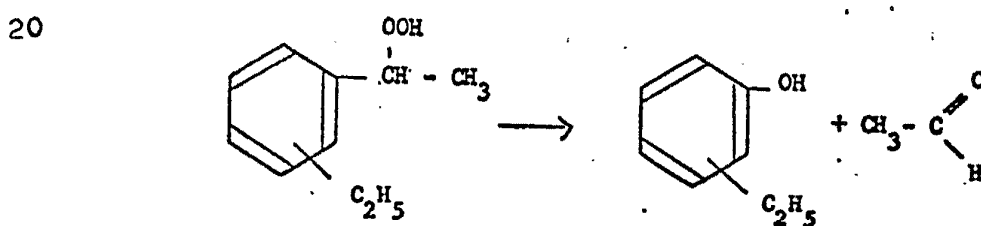
do de manera que se obtenga un concentrado de hidropéroxido con-  
teniendo por lo menos 40% de hidropéroxido de dietilbenceno, mez-  
clando este concentrado con un disolvente, tal como alcohol o una  
cetona alifática de bajo peso molecular, descomponiendo el hidro-  
péroxido por contacto íntimo con un ácido fuerte, neutralizando  
5 la mezcla resultante y destilando la mezcla neutralizada para re-  
cuperar una fracción de cola conteniendo el etilfenol y una frac-  
ción de cabeza conteniendo el acetaldehido.

Este procedimiento puede ser esquematizado por las reaccio-  
nes siguientes:

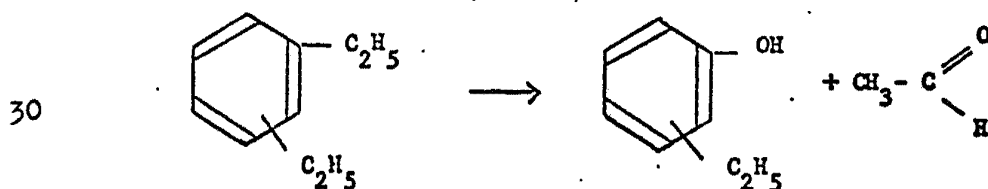
- Oxidación del dietilbenceno en hidropéroxido de dietil-  
benceno



- Descomposición de este hidropéroxido en etilfenol y ace-  
taldehido



25 Sin embargo, durante este procedimiento, se forman subpro-  
ductos que ejercen una acción desfavorable no solo sobre la se-  
lectividad de la reacción global

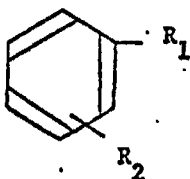


sino también sobre la recuperación y la purificación del etilfenol.

El presente invento tiene por objeto poner remedio a este inconveniente. El mismo tiene especialmente el objeto de crear un procedimiento mejorado de producción de etilfenol con aumento del rendimiento de etilfenol, que es recuperado por destilación de una  
5 mezcla conteniendo menos impurezas.

A este efecto, el procedimiento del presente invento para la preparación de etilfenol a partir de dietilbenceno por oxidación de dietilbenceno en mono-hidroperóxido de dietilbenceno, extracción  
10 de la mezcla de reacción, separación del dietilbenceno no transformado de manera que se obtenga un concentrado de hidroperóxido conteniendo por lo menos 40% de monohidroperóxido de dietilbenceno, mezcla de este concentrado con un disolvente, elegido entre los álcoholes y las cetonas alifáticas con bajo peso molecular, después  
15 descomposición del hidroperóxido por contacto íntimo con un ácido fuerte, se caracteriza porque se efectúa la hidrogenación de la mezcla resultante de esta descomposición, después se recupera el etilfenol fuera de la mezcla hidrogenada.

Se ha hallado, que hidrogenando la mezcla resultante de la  
20 descomposición, los subproductos formados durante la etapa de oxidación y durante la etapa de descomposición, son transformados, bien sea en dietilbenceno, o bien en etilfenol. Algunos de estos subproductos son formados durante la etapa de oxidación y comprenden compuestos no peróxídicos y compuestos peroxídicos que tienen  
25 la fórmula general



30 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son respectivamente

	<u>R<sub>1</sub></u>	<u>R<sub>2</sub></u>	<u>Subproducto</u>
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	etilacetofenona
5	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1-(etilfenil)etanol
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	diacetilbenceno
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	1-(acetilfenil)etanol
10	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	bis(1-hidroxietil)benceno
	$\begin{array}{c} \text{OOH} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	1(acetilfenil)etilhidrope róxido
	$\begin{array}{c} \text{OOH} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OOH} \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	bis(1-hidroperoxietil)ben ceno
15			

Ciertos subproductos se forman también durante la reacción de descomposición. Consisten especialmente en etilacetofenona y 1(etilfenil)etanol, que se forman probablemente al mismo tiempo que el etilfenol cuando en monohidroperóxido de dietilbenceno es descom-  
 puesto por el ácido fuerte, así como en acetilfenol que se forma a  
 partir de 1(acetilfenil)etilhidroperóxido.

Al efectuar la hidrogenación de la mezcla de descomposición, los grupos acetilados  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \right)$  son transformados en grupos de alcoholes  $(-\text{CHOH}-\text{CH}_3)$  después en grupos etilados  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ .  
 Los subproductos arriba indicados, por consiguiente, son hidrogena-  
 dos, bien sea el dietilbenceno, que puede ser devuelto al ciclo, o bien en etilfenol. El rendimiento en etilfenol, calculado sobre el dietilbenceno transformado, por lo tanto, se aumenta gracias al procedimiento del presente invento.

Es inesperado que los subproductos arriba indicados puedan ser

hidrogenados en productos valaderos. En efecto, con ocasión de la producción de fenol y de acetona por oxidación en fase líquida de cumeno y descomposición del peróxido de cumeno, se forman también subproductos tales como metilfenilcarbinol, acetofenona y alfa-  
5 metilestireno. Cuando se efectúa la hidrogenación de la mezcla de reacción conteniendo el fenol, la acetona y estos subproductos, solamente el alfa-metilestireno es hidrogenado en cumeno (patente de EE.UU. nº 3.436.429).

La etapa de hidrogenación según el invento, puede ser apli-  
10 cada directamente sobre la mezcla de reacción ácida obtenida después de descomposición del concentrado de monohidroperóxido de dietilbenceno o después de quitar el acetaldehído fuera de esta mezcla ácida o todavía después de neutralización de esta mezcla y eliminación del disolvente y/o del acetaldehído.

15 Las condiciones de reacción (tipo y cantidad de catalizador, temperatura, presión) durante la etapa de hidrogenación deben elegirse de tal manera que los grupos acetilos y alcoholes sean hidrogenados en grupo etilo, pero sin hidrogenación del núcleo bencénico, sin hidrogenólisis del grupo hidroxilo fenólico y sin hidrogenación del acetaldehído y del disolvente mezclados con el con-  
20 centrado de monohidroperóxido.

Según un modo de ejecución del invento, la hidrogenación es aplicada a la mezcla de descomposición ácida conteniendo el acetaldehído y el disolvente. En este modo de ejecución se efectúa  
25 la hidrogenación con preferencia en presencia de un catalizador al paladio, eventualmente sobre un soporte tal como alúmina o carbón activo.

Según otro modo de ejecución del invento, la mezcla de descomposición, después de haber sido eventualmente neutralizada, es  
30 destilada para eliminar el acetaldehído y el disolvente, más par-

particularmente, puesto que este disolvente es una cetona. La mezcla resultante es seguidamente hidrogenada. Por ejemplo, la mezcla de descomposición es neutralizada, después destilada para eliminar el acetaldehído y el disolvente. Se efectúa seguidamente una destilación relámpago para eliminar las sales y los alquitranes. La mezcla resultante, conteniendo dietilbenceno, etilfenol, etilacetofenona y 1(etilfenil)etanol, seguidamente se hidrogena, lo que da una mezcla, que consiste esencialmente en etilfenol y dietilbenceno, que son fácilmente separados por destilación a presión atmosférica. Puede efectuarse la hidrogenación en una sola o en varias etapas, por ejemplo, con elevación progresiva de la temperatura. Los catalizadores que convienen para la hidrogenación son en base de metales de transición de los grupos VI a VIII, eventualmente sobre un soporte y particularmente la platina y el paladio y sus aleaciones, las aleaciones de cobalto, el níquel y sus aleaciones, la cromita de cobre y otros catalizadores similares de hidrogenación. Puede promoverse la actividad catalítica y más especialmente la actividad de hidrogenólisis con la ayuda de activadores habituales, tales como ácidos en el caso de catalizador al paladio.

Se efectúa la hidrogenación a una temperatura que con preferencia está comprendida entre 10 y 150° C y a presión que puede variar en amplios límites y que generalmente está comprendida entre alrededor de 0,1 y 300 atmósferas.

Los ejemplos siguientes son dados a título de ilustración y no comprenden ningún carácter limitativo.

Ejemplo 1.

En un reactor de vidrio, provisto de un agitador, de un sistema de refrigeración y de un condensador Dean y Stark, se ha introducido meta-dietilbenceno redestilado. Se hace burbujear aire en el líquido, agitando al mismo tiempo y calentando a 150° C, tem

peratura a la que comienza rápidamente la absorción de oxígeno. Seguidamente se disminuyó el tanto por ciento de oxígeno en el gas de escape para llevarle a 9-10% y mantenerle a este valor durante toda la duración de la reacción. Se disminuyó progresivamente la temperatura a medida que aumentaba la transformación del dietilbenceno para alcanzar 140° C cuando el régimen de transformación (determinado por las medidas de absorción de oxígeno) alcanzó alrededor de 20%. Entonces se refrigeró bruscamente la mezcla de reacción a 30-40° C y se retiró.

10 Se concentraron los hidroperóxidos eliminando, por destilación a 50° C y a 2 mm Hg., la mayor parte del dietilbenceno no transformado. 100 g de concentrado de hidroperóxidos contuvieron

	diethylbenceno	17,1 g
15	etilacetofenona	6,9 g
	1(etilfenil)etanol	1,3 g
	diacetilbenceno +	
	1(acetilfenil)etanol +	
	bis(1-hidroxietil)benceno	0,5 g
20	hidroperóxido de 1(etilfenil)etilo.	69,4 g
	hidroperóxido de 1(acetilfenil)etilo	1,0 g
	bis(1-hidroxiperioxietil)benceno	3,3 g
	ácidos y productos no identificados	0,5 g

25 Esta composición demuestra que, en base del dietilbenceno transformado, el rendimiento de monohidroperóxido de dietilbenceno o hidroperóxido de 1(etil-fenil)etilo fue de 83,3% y la cantidad de subproductos no peroxídicos, formados a partir del dietilbenceno fue de 12,3%.

30 Se introdujeron, en 15 minutos, 200 g de esta mezcla en 700 ml de acetona hirviendo conteniendo 2 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 98%. Se

mantuvo la mezcla a 60° C durante 20 minutos y se eliminó, por destilación, una parte del disolvente y una parte del acetaldehído formado.

5 Se refrigeró a 20° C y se dividió la mezcla en dos partes iguales.

El análisis de una de estas partes, demostró que 99% de los hidroperóxidos habían sido transformados. Esta parte contenía:

	dietilbenceno	17 g
	etilacetofenona	9,2 g
10	1(etilfenil)etanol	3,2 g
	diacetilbenceno +	
	1(acetilfenil)etanol + bis(1-hidroxietil) benceno	1,9 g
	etilfenol	46,8 g

15 El rendimiento en etilfenol, calculado sobre el monohidroperóxido de etilfenilo, fue, por lo tanto, de 91,7% y el rendimiento calculado sobre el dietilbenceno transformado fue de 76,4%.

20 Se añadió 1,5 g de paladio sobre carbón activo (catalizador conteniendo 5% de paladio) a la otra parte de la mezcla de reacción y se introdujo en un autoclave. Se efectuó la hidrogenación a 10 atm, calentándose la mezcla de reacción de 20 a 60° C en 40 minutos, después se mantuvo a 60° C hasta el cese de la absorción de hidrógeno.

25 Seguidamente se aflojó la presión, se refrigeró la mezcla de reacción y se retiró la misma. El análisis demostró que esta mezcla estaba exenta de etilacetofenona, 1(etilfenil)etanol, diacetilbenceno, 1(acetilfenil)etanol y bis(1-hidroxietil)benceno. La mezcla contuvo 29,5 g de dietilbenceno y 46,0 g de etilfenol, que fueron fácilmente separados por destilación a presión atmosférica. El aumento de la cantidad de dietilbenceno resulta de la

30

hidrogenación de cetonas y alcoholes aromáticos en dietilbenceno.

El rendimiento en etilfenol, calculado sobre el dietilbenceno, que ha sido efectivamente transformado en derivados oxigenados (o transformado en hidroperóxidos) es de 92 moles %.

5        Ejemplo 2.

Se procedió tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, para la oxidación de dietilbenceno, con obtención de un concentrado de hidroperóxido, que seguidamente fue tratado por ácido sulfúrico en presencia de acetona.

10        La mezcla de reacción fue neutralizada por una solución acuosa de NaOH, después se calentó a 60° C para eliminar la acetona y el acetaldehído.

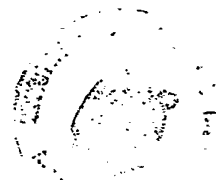
Seguidamente se sometió esta mezcla a una destilación relámpago a 140° C a 5 mm Hg.

15        Se obtuvieron así 347 g de una mezcla A conteniendo:

diethylbenceno	: 56,2 g (o sea 16,2% de peso)
etilfenol	: 160,0 g (46,1%)
etilacetofenona	: 72,5 g (20,9%)
1(etilfenil) etanol	: 30,5 g (8,8%)
20        otros	: 27,8 g (8%)

Se introdujo esta mezcla en un autoclave de acero inoxidable 316 conteniendo 30 g de níquel sobre Kieselguhr en gránulos (catalizador con 55% de Ni) previamente activado. Se trató por oxígeno a 130° C y a una presión de 15 kg/cm<sup>2</sup>. Después de absorción de alrededor de un mol de hidrógeno, se separó el catalizador y se obtuvo una mezcla B conteniendo:

diethylbenceno	: 124 g
etilfenol	: 150 g
etilacetofenona	: 1,6 g
1(etilfenil)etanol	: 23,2 g
30        etilciclohexanol	: 5,4 g



Se ve que una gran parte de la etilacetofenona y del 1(etilfenil)etanol (75% del total) se habia transformado esencialmente en dietilbenceno, lo que facilita la recuperaci3n del etilfenol por destilaci3n y aumenta el rendimiento final de etilfenol en relaci3n con el dietilbenceno consumido en el procedimiento.

Ejemplo 3

Se sometió a la hidrogenaci3n; fracciones de una mezcla teniendo la composici3n de la mezcla A dada en el Ejemplo 2.

Estos ejemplos de hidrogenaci3n se efectuaron a una temperatura de 150° C y a una presi3n de 30 kg/cm<sup>2</sup>. Se utilizaron respectivamente los catalizadores siguientes:

Paladio sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalizador con 0,5% de PA)

Cromita de cobre

Aleaci3n de Ni-Co (95-5) sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (catalizador con 55% de aleaci3n)

Despu3s de hidrogenaci3n se obtuvo en cada ensayo una mezcla teniendo una composici3n similar a la de la mezcla B del Ejemplo 2.

N O T A

EN RESUMEN: la presente Patente de Invenci3n que por veinte a3os se solicita para Espa3a, ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento de producci3n de etilfenoles a partir de dietilbenceno, por oxidaci3n del dietilbenceno en monohidroper3xido de dietilbenceno, retirada de la mezcla de reacci3n, separaci3n de la mayor parte del dietilbenceno no transformado de manera que se obtenga un concentrado de hidroper3xido conteniendo por lo menos 40% del monohidroper3xido de dietilbenceno, mezcla de este concentrado con un disolvente consistente en un alcohol o una cetona alifática con bajo peso molecular, despu3s descomposici3n del hidroper3xido por contacto íntimo con un ácido fuerte, de mo-

do que se obtenga una mezcla de descomposición, consistente esencialmente en dietilbenceno residual, etilfenol, acetaldehído, disolvente y subproductos aromáticos oxigenados, caracterizado porque se trata esta mezcla en condiciones de hidrogenación de estos sub-  
5 productos aromáticos oxigenados, después se recupera el etilfenol y el dietilbenceno fuera de la mezcla después de hidrogenación.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se efectúa la hidrogenación a una temperatura de 10 a 150°C y a una presión de 0,1 a 300 atmósferas.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se efectúa la hidrogenación en presencia de un catalizador al paladio.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque se efectúa la hidrogenación de la mezcla de descom-  
15 posición previamente desprovista del disolvente y del acetaldehído.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque se efectúa la hidrogenación de la mezcla de descomposición neutralizada.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 4ª,  
20 caracterizado porque se efectúa la hidrogenación en presencia de un catalizador en base de metal de transición de los grupos VI a VIII.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el catalizador es elegido en el grupo, que comprende el pl-  
25 tino, paladio y sus aleaciones, las aleaciones de cobalto, el níquel y sus aleaciones, el cromato de cobre.

8ª.- 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, - - - - -

" PROCEDIMIENTO DE PRODUCCION DE ETILFENOLES "

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

Madrid, 19 FEB. 1975

P.A.,

PEDRO FELIPE MARÍN  
P. P.

