

REPUBBLICA ITALIANA

Ministero  
dell'Industria e del Commercio

UFFICIO CENTRALE DEI BREVETTI  
per Invenzioni, Modelli e Marchi

BREVETTO PER INVENZIONE  
INDUSTRIALE 557902 F81

Classe

C07c3

**MONTECATINI Soc. Generale per l'Industria Mineraria e Chimica a Milano**

*Inventori designati: Giulio Natta e Enrico Beati*

*Data di deposito: 16 gennaio 1953*  
*Data di concessione: 21 febbraio 1957*

**Procedimento per la produzione di idroperossidi, in particolare di idroperossido di cumene**

Questa invenzione riguarda un procedimento industriale perfezionato per l'ossidazione di idrocarburi a catena paraffinica satura con almeno un atomo di carbonio terziario, e la produzione dei relativi perossidi, particolarmente l'ossidazione del cumene e la produzione del rispettivo idroperossido.

E' noto come degli idrocarburi contenenti un atomo di carbonio terziario, possono reagire con ossigeno molecolare con formazione dei relativi idroperossidi. Così ad esempio dal cumene si può ottenere l'idroperossido di cumene.

L'auto-ossidazione dell'isopropilbenzolo o cumene ad idroperossido è stata descritta da Hock e Lang (Ber. 1944, 77 B. pag. 257) che ossidarono l'idrocarburo anidro puro a 85° in presenza di luce ultravioletta secondo lo schema:



Sono altresì noti vari altri procedimenti per la produzione di idroperossido da cumene rivendicati all'estero da brevetti fin dal 1945.

Tali procedimenti operano con emulsioni di cumene in acqua oppure con solo cumene in presenza di catalizzatori (ozo-

no od idroperossidi preformati) o in presenza di piccole quantità di sostanze basiche o di bicarbonato sodico.

La reazione, come viene condotta con i procedimenti noti, decorre con notevole lentezza, cosicchè sono richiesti notevoli volumi di reattori e lunghi tempi di permanenza dei prodotti di reazione alle temperature piuttosto alte (80-120°) alle quali la reazione viene realizzata.

In tali condizioni si ha sempre una parziale e spesso notevole decomposizione dell'idroperossido con diminuzione delle rese, soprattutto qualora l'idroperossido di cumene formato viene lungamente mantenuto alla temperatura alla quale si forma.

Per ridurre il tempo di reazione è stato anche proposto di operare a temperature più alte (120-130°) e con miscele arricchite in ossigeno rispetto all'aria, ma in tali condizioni anche la decomposizione dello idroperossido avviene con maggior rapidità ed occorre fermare la reazione quando solo una parte relativamente piccola del cumene presente è stata trasformata.

Inoltre nei processi finora noti è necessario, per ottenere elevate rese, evitare o limitare l'impiego di materiali metallici

35

40

45

50

55

60

per le superfici dei reattori a contatto con il cumene, perchè essi hanno una azione nociva sulla formazione dell'idroperossido e favoriscono la sua decomposizione. Infine è necessario usare del cumene accuratamente purificato.

La presente invenzione, che consente di eliminare o ridurre gli inconvenienti sopra indicati, è basata sul fatto che l'ossidazione dell'idrocarburo con aria od altre miscele gassose contenenti ossigeno a pressione di qualche atmosfera della fase gassosa viene condotta aggiungendo allo idrocarburo piccole quantità di alcoli primari, che forniscono con l'idrocarburo soluzioni omogenee.

Tra gli alcoli primari è risultato più vantaggioso l'impiego del metanolo. La presenza di quest'ultimo, ad es. in quantità corrispondenti al 5% in peso rispetto all'idrocarburo, provoca un notevole aumento della velocità di reazione rispetto all'ossidazione in assenza di metanolo, annulla o riduce l'effetto nocivo delle pareti metalliche, consente di abbassare la temperatura di reazione, oppure a parità di temperatura di aumentare la resa e di ridurre il tempo di reazione. Rende inoltre superfluo l'impiego di catalizzatori (quali idroperossidi preformati, ozono, ecc.) e consente l'impiego di cumene non purificato e l'ottenimento di perossidi che hanno un grado di purezza maggiore di quelli prodotti operando in assenza di metanolo.

Non occorrono inoltre certi pretrattamenti e purificazioni del cumene commerciale, che risultano invece necessari nel caso che si operi con altri procedimenti noti.

Un effetto così sorprendente del metanolo sulla reazione a catena di ossidazione degli idrocarburi ad idroperossidi non era teoricamente prevedibile a causa delle scarse conoscenze che si hanno sulle reazioni a catena di ossidazione.

Un effetto nel ridurre l'azione nociva di parete e di decomposizione dell'idroperossido può essere attribuita alla formazione di veli di adsorbimento preferenziali sulle superfici metalliche, od alla formazione di associazioni dovute a legami idrogeno tra l'ossidrile dell'alcool ed il gruppo caratteristico degli idroperossidi.

Risulta invece inspiegabile un effetto tanto rilevante sull'andamento della velocità di reazione di ossidazione, come è stato ora constatato. In un precedente brevetto era stata considerata la possibi-

lità di usare come catalizzatore un idroperossido sia da solo che sciolto in un solvente inerte verso la reazione ed era stato accennato alla possibilità di impiego dell'alcool, ma non era stato osservato l'effetto catalitico dell'alcool di per sè. Inoltre è da tenere presente che tale azione favorevole degli alcoli ed in particolare del metanolo si verifica solo se il metanolo è presente in piccole quantità (dal 2 al 15% preferibilmente dal 3 al 6%). Se si opera invece con forti concentrazioni di alcool non si osserva tale notevole azione accelerante.

L'elevata tensione di vapore del metanolo consente di operare ad alte temperature senza raggiungere il limite di esplosività, a pressioni totali più elevate oppure con miscele gassose più ricche in ossigeno di quanto sarebbe possibile in assenza di metanolo.

La presenza di relativamente elevate concentrazioni di metanolo in fase vapore rende non esplosive certe miscele di cumene e di gas contenenti ossigeno che sarebbero esplosivi alla stessa temperatura ed alla stessa pressione parziale di ossigeno se non fosse presente il vapore di metanolo.

Ciò consente di operare con sicurezza con aria e pressioni di diverse atmosfere a temperature superiori ai 90°C, ed anche con miscele gassose leggermente più ricche in ossigeno dell'aria stessa e permette un ulteriore aumento della velocità di reazione e quindi una più rapida trasformazione del cumene in idroperossido.

Per evitare le perdite di metanolo nei gas residui è possibile lavarli con acqua ed altri solventi del metanolo e farli passare su adatte masse assorbenti. Nel caso però che si disponga di ossigeno a basso costo può convenire far ricircolare l'aria o le miscele gassose contenenti ossigeno nell'apparecchio di reazione, reintegrando con l'aggiunta di ossigeno, ad alto titolo, l'ossigeno della miscela gassosa che è stato consumato nell'ossidazione dello idrocarburo ad idroperossido.

Operando in tali condizioni si evitano anche le perdite di cumene per evaporazione e si possono realizzare delle condizioni di reazione con concentrazioni e pressioni parziali ben determinate di ossigeno che consentono di ottenere elevate rese complessive con limitati volumi di reattori.

Diamo alcuni esempi che illustrano ma non limitano la presente invenzione.

In tutti gli esempi sotto indicati si è

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- impiegato: cumene commerciale di densità 0,864 a 18°, indice di rifrazione medio  $n_D^{20} = 1,4916$  ottenuto per alchilazione di benzolo commerciale con propilene in presenza di cloruro di alluminio e normale separazione degli omologhi per rettifica e senza subire altre purificazioni. Il campione così ottenuto non è puro; infatti per ulteriore accurata rettifica fornisce una prima frazione (2%)  $n_D^{20} = 1,4913$  ed un'ultima  $n_D^{20} = 1,4933$  (8,5%). Il prodotto usato nelle prove seguenti è quello commerciale senza ulteriore rettifica.
- 15 L'ossidazione è stata effettuata in autoclave di acciaio inossidabile Avesta 232 (18% Cr e 8% Ni) e superficie non lucidata.
- 20 **ESEMPIO 1**
- In una autoclave di acciaio inossidabile della capacità di 2180 cm<sup>3</sup> vengono introdotte 400 cm<sup>3</sup> di cumene e 25 cm<sup>3</sup> di metanolo: si scalda a 93° e si introduce aria fino a raggiungere la pressione di 9,4 atm. Si mantiene in agitazione l'autoclave per oscillazione dello stesso di 30° con un numero di oscillazioni di 60 al minuto primo.
- 30 Quando la pressione si abbassava a circa 8,3 atm. si introduceva ossigeno fino a raggiungere la pressione iniziale di 9,4 atm. e si è ripetuta tale operazione fino a che dopo 420' si sono assorbite 6,10 atm. di ossigeno pari a 8,0 litri normali.
- 35 La velocità media di assorbimento dell'ossigeno è stata di 0,0145 atm. per minuto primo. Si sono trovati nel prodotto liquido dopo la reazione 48 g di idroperossido e la resa rispetto all'ossigeno era di circa il 90%. Operando nelle stesse condizioni, ma aggiungendo inizialmente al cumene 15 g di idroperossido di cumene preformato, la velocità di assorbimento dell'ossigeno sale a 0,018 atm. per minuto primo.
- 50 **ESEMPIO 2**
- Si è operato come nella prova precedente ma alla temperatura di 110° impiegando 400 cm<sup>3</sup> di cumene esente di idroperossido di cumene e di 25 cm<sup>3</sup> di metanolo. Si è caricato aria a 12 atm. e quando la pressione si abbassava a ca. 11 atm. si è riportata con ossigeno la pressione a 12 atm. Si è ripetuta tale operazione sino a che sono state assorbite complessivamente 8,6 atm. di ossigeno in tre ore
- e 35' pari a 10,8 litri normali. La velocità media di assorbimento è stata di 0,040 atm. al minuto. Si sono trovati nel prodotto liquido di reazione 69,7 g di idroperossido. La resa rispetto alla quantità di ossigeno assorbito è stata del 95,5%. Operando alle stesse condizioni ma usando 400 cm<sup>3</sup> di cumene contenente 60 g di idroperossido di cumene preformato la velocità di assorbimento dell'ossigeno risulta praticamente identica.
- 65
- 70
- ESEMPIO 3**
- Si è operato come nell'esempio precedente ma a temperatura di 115°. Si è caricata aria fino a raggiungere la pressione di 12 atm.
- 75
- Quando la pressione si abbassa a 11 atm. si ricaricava ossigeno sino a raggiungere la pressione iniziale di 12 atm. Si è affermata l'operazione dopo 3,40' quando sono state assorbite 12,1 atm. di ossigeno corrispondenti a 14,8 litri normali.
- 80
- Le velocità media di assorbimento è stata di 0,005 atm. al minuto. Il prodotto liquido di reazione conteneva 90 g di idroperossido. La resa rispetto all'ossigeno assorbito era di poco inferiore al 90%.
- 85
- 90
- La velocità di reazione praticamente non aumenta se si aggiunge come catalizzatore al cumene dell'idrossido di cumene preformato.
- ESEMPIO 4**
- 95
- Si è operato come nell'esempio 3 ma a temperatura di 120°. Si sono aggiunti al cumene 20 cm<sup>3</sup> di metanolo invece di 25. Si è introdotta aria fino a raggiungere una pressione totale di 11 atm. Quando la pressione si abbassava a circa 10 atm. veniva riportata a 11 atm. per aggiunta di ossigeno.
- 100
- Si è arrestata l'operazione dopo 1 h e 50' quando sono state assorbite 9,46 atm. di ossigeno pari a 11,5 litri normali. La velocità media di assorbimento è stata di 0,086 atm./minuto.
- 105
- Si sono trovati 73,6 g di idroperossido nel prodotto liquido ottenuto. La resa rispetto all'ossigeno consumato è stata di ca. il 95%.
- 110
- ESEMPIO 5**
- 115
- Si è operato come nell'esempio 2 ossia a temperatura di 110°, ma con minore aggiunta di metanolo. Sono stati infatti
- 120



introdotti 400 cm<sup>3</sup> di cumene e 20 cm<sup>3</sup> di metanolo.

Si è introdotta aria sino a raggiungere la pressione totale di 10 atm. Ogni qual volta la pressione si abbassava a 9 atm. veniva introdotto ossigeno sino a ripristinare la pressione di 10 atm.

Dopo 4 h e 53' sono state assorbite 9,4 atm. di ossigeno corrispondenti a 11,8 litri normali. La velocità media di assorbimento dell'ossigeno è stata di 0,032 atm/minuto. Si sono trovati 78,5 g di idroperossido nel prodotto liquido di reazione, corrispondenti ad una resa di poco inferiore al teorico.

Sul prodotto di reazione si è separato per rettifica il metanolo e dopo aggiunta di acqua, pure per rettifica, il cumene in miscela azeotropica con l'acqua. Si è ottenuta così la massima parte dell'idroperossido ad un titolo del 93%. Nelle stesse condizioni ma impiegando cumene contenente 10 g di idroperossido preformato, la velocità di assorbimento sale a 0,035 atm/minuto.

#### ESEMPIO 6

Si è operato come nell'esempio 5 a 110°, ma introducendo 15 cm<sup>3</sup> di metanolo invece di 20.

Si era introdotta aria nell'autoclave sino alla pressione di 10 atm. e si ricaricava ossigeno quando la pressione si riduceva a 9 atm. circa. Si è fermata l'operazione dopo 5 h e 20' quando sono state assorbite 9,6 atm. di ossigeno corrispondenti a 12 litri normali.

La velocità media di assorbimento dell'ossigeno è stata di 0,030 atm/minuto.

Il prodotto liquido di reazione conteneva 75,4 g di idroperossido corrispondente ad una resa in ossigeno del 93%. Nelle stesse condizioni ma impiegando 400 cm<sup>3</sup> di cumene contenente 10 g di idroperossido preformato la velocità di assorbimento sale a 0,041 atm/minuto.

#### ESEMPIO 7

Si è operato come nell'esempio 6 ma impiegando 10 cm<sup>3</sup> di metanolo invece di 15 cm<sup>3</sup>. Temperatura 110°, pressione massima 10 atm.

Si è fermata l'operazione dopo 6 h e 35' dopo aver assorbito 9,5 atm. di ossigeno corrispondenti a 12 litri normali.

La velocità di assorbimento è stata di 0,024 atm/minuto. La velocità di assorbimento è risultata però molto più eleva-

ta nelle ultime ricariche (0,05 atm/minuto).

Il prodotto liquido della reazione aveva un contenuto di 78 g di idroperossido di cumene. La resa rispetto all'ossigeno è risultata di poco inferiore al teorico.

Dopo separazione del metanolo e del cumene non reagito per distillazione azeotropica con acqua, si è ottenuto un idroperossido avente un titolo del 98%.

Impiegando cumene contenente idroperossido di cumene preformato (20 g su 400 cm<sup>3</sup> di miscela), la velocità di reazione sale a 0,041 atm/minuto.

#### ESEMPIO 8

Si è operato come nelle prove 5-6 e 7 (temperatura 110°, pressione 10 atm.), ma senza aggiunta di metanolo. La reazione è stata molto più lenta che nelle prove precedenti.

La velocità media di assorbimento dell'ossigeno è stata di 0,005 atm/minuto (ossia 6,4 volte minore che nel caso dell'es. 5 in cui era presente il 5% in volume di metanolo rispetto al cumene).

Dopo 6 h e mezzo erano state assorbite soltanto 1,65 atm. di ossigeno e il prodotto di reazione conteneva soltanto il 4,8% di idroperossido di cumene.

#### ESEMPIO 9

Si è operato come nell'es. 4 ossia 120° ma senza aggiunta di metanolo al cumene. La velocità di assorbimento dell'ossigeno è risultata molto più lenta e l'operazione è stata interrotta dopo che sono state assorbite 5,21 atm. di ossigeno corrispondenti a 6,36 litri normali in 7 h e 9', pari ad una velocità media di 0,01215 atm./minuto primo.

Il prodotto liquido di reazione conteneva g 41 di idroperossido e la resa rispetto all'ossigeno è risultata del 95%.

#### ESEMPIO 10

Si è operato come nell'esempio 9 ma in presenza di grammi 10,59 di idroperossido come catalizzatore.

In queste condizioni si nota un leggero incremento nella velocità di assorbimento dell'ossigeno. L'operazione è stata interrotta dopo che sono state assorbite 6,73 atm. di ossigeno, corrispondenti a 8,23 litri normali in ore 7 e 30' pari a una velocità media di 0,015 atm./minuto primo.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

95

100

105

110

115

120

- 5 Rispetto all'esempio 9 la velocità di reazione è risultata alquanto aumentata per effetto dell'idroperossido di cumene presente all'inizio della reazione, ma la resa di trasformazione rispetto all'ossigeno risulta solo del 78%: infatti il prodotto liquido di reazione contiene g 43,41 di idroperossido.
- 10 **ESEMPIO 11**
- Si è operato come nell'esempio 8 ossia a 110° ma in presenza di g 10,51 di idroperossido di cumene come catalizzatore.
- 15 Come nell'esempio precedente si verifica anche per questa prova un incremento della velocità per effetto dell'idroperossido inizialmente presente. Si arresta l'operazione dopo avere assorbito 3,23 atm. di ossigeno pari a 4,05 litri normali in 7 h e 55' corrispondenti ad una velocità di 0,00710 atm/minuto primo.
- 20 Il prodotto liquido della reazione conteneva g 23 di idroperossido e la resa di trasformazione rispetto all'ossigeno dell'84%.
- 25 Dagli esempi suesposti risulta che la velocità di reazione è enormemente più elevata quando si opera in presenza di alcool e pertanto la presente invenzione rappresenta un notevole progresso tecnico ed industriale.
- 30 Il trovato è stato illustrato in una delle sue forme preferite di esecuzione, ma si intende che varianti esecutive potranno esservi in pratica apportate senza uscire dall'ambito di protezione della presente privativa industriale.
- 35
- 40 **RIVENDICAZIONI**
1. - Procedimento per la produzione di idroperossidi, per mezzo di ossidazione di idrocarburi aventi una catena paraffinica, satura con un atomo di carbonio terziario, con una fase gassosa contenente ossigeno molecolare e in particolare per l'ossidazione del cumene e la produzione del rispettivo idroperossido, caratterizzato dal fatto che gli idrocarburi vengono mescolati con piccole quantità di un alcole alifatico che agisce da forte acceleratore della reazione e consente di ottenere un idroperossido di maggiore purezza.
- 45
- 50
- 55
- 60
2. - Procedimento per la produzione di idroperossido di cumene per mezzo di ossidazione dell'atomo di carbonio terziario del cumene con gas contenenti ossigeno molecolare, caratterizzato dal fatto che il cumene viene mescolato con piccole quantità di un alcool alifatico che agisce, da forte acceleratore della reazione e consente di ottenere un idroperossido di maggiore purezza. 65
3. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la miscela gassosa contenente ossigeno molecolare è costituita dall'aria. 70
4. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera a pressioni totali della fase gassosa comprese fra 1 e 30 atm. preferibilmente fra le 8 e le 15 atm. 75
5. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'alcool alifatico preferibilmente usato è il metanolo. 80
6. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la quantità di metanolo nella miscela di reazione è compresa fra il 2÷15% preferibilmente fra il 3÷6%. 85
7. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si fa svolgere l'ossidazione a temperature nei limiti 85÷130°C, preferibilmente fra i 90÷120°C. 90
8. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si opera in presenza di metanolo nella fase liquida, in recipienti metallici, preferibilmente rivestiti internamente in acciaio inossidabile. 95
9. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la presenza di metanolo in fase gassosa consente di operare con aria a pressione atmosferica o superiore a quella atmosferica, sino a 10 o 15 atm., senza che sia in presenza di una fase gassosa esplosiva. 100
10. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che la presenza di metanolo in fase gassosa consente di adoperare con miscele gassose contenenti ossigeno molecolare in percentuale maggiore o a pressioni maggiori di quelle che sarebbero consentite operando senza metanolo, per mantenersi sotto il limite di sicurezza per quanto riguarda l'esplosività. 105
- 110
- 115
- 120

11. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'aggiunta di metanolo permette di evitare l'impiego di altri catalizzatori e consente l'impiego diretto di cumene commerciale senza particolari requisiti di purezza. 5
12. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che il metanolo impiegato viene recuperato per rettifica del prodotto greggio di reazione, dal quale si può separare successivamente il cumene non reagito dall'idroperossido con metodi noti. 10
13. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che durante la reazione si reintegra l'ossigeno molecolare consumato mediante introduzione di solo ossigeno, in quantità corrispondente a quello consumato. 20
14. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che si possono ottenere rese superiori al 95% del teorico riferite all'ossigeno assorbito. 25
15. - Procedimento secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto che l'idroperossido così ottenuto dopo la separazione del metanolo e del cumene, ha un grado di purezza sensibilmente superiore a quello che si sarebbe ottenuto operando in assenza di metanolo. 30