

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 422 586**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/24** (2006.01)

**C07C 15/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2010 E 10709097 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2411350**

54 Título: **Deshidratación de 1-fenil- etanol**

30 Prioridad:

**23.03.2009 US 383347**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.09.2013**

73 Titular/es:

**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.  
(100.0%)**

**Two Greenville Crossing 4001 Kennett Pike, Suite  
220  
Greenville, Delaware 19807, US**

72 Inventor/es:

**WIJNBELT, ERIK C. y  
HEKELAAR, ERIC H.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 422 586 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Deshidratación de 1-fenil- etanol

## 5 CAMPO DEL INVENTO

Este invento se refiere a un procedimiento para producir estireno mediante la deshidratación 1-fenil etanol.

## 10 ORIGEN DEL INVENTO

10 El estireno se produce comercialmente mediante dos procedimientos principales: (1) la deshidrogenación de etil benceno; y (2) la deshidratación de 1-fenil etanol. El procedimiento con mas éxito comercial para producir estireno utilizando la deshidratación de 1-fenil etanol ha sido el procedimiento para la co-producción de óxido de propileno y monómero de estireno (el "procedimiento POSM". El procedimiento POSM implica la oxidación de etilbenceno para formar hidroperóxido de etil benceno, la reacción catalítica del hidroperóxido con propileno para formar óxido de propileno y 1-fenil etanol, y la deshidratación del 1-fenil etanol para producir monómero de estireno. Una patente que describe este procedimiento es la patente U.S. nº 3.351.635.

20 La deshidratación de 1-fenil etanol es una reacción bien conocida. El procedimiento de deshidratación puede llevarse a cabo en la fase de vapor y la fase líquida. Por ejemplo, la deshidratación en fase de vapor de 1-fenil etanol se describe en las patentes U.S. núms. 3.442.963 y 3.658.928, y la deshidratación en fase líquida se describe, por ejemplo, en la patente U.S. nº 3.526.674.

25 Los procedimientos de deshidratación en fase de vapor utilizan típicamente catalizadores sólidos tales como titanio o alúmina. Sin embargo, estos catalizadores sólidos requieren a menudo frecuentes regeneraciones para mantener la conversión y selectividad aceptables a altos niveles. Desde el punto de vista de economía y eficiencia de operación es con frecuencia ventajoso conducir la deshidratación de 1-fenil etanol en la fase líquida en presencia de catalizadores apropiados. Si bien los catalizadores sólidos son también útiles en los procedimientos de deshidratación en fase líquida, se prefiere utilizar ácidos homogéneos tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido p-toluensulfónico (véase, por ejemplo, la patente U.S. nº 3.526.674). Una desventaja de estas tecnologías es que un cierto porcentaje del material alimentado se convierte en subproductos indeseables tales como productos de condensación pesados, rebajando de este modo la eficacia de la reacción de deshidratación.

35 La patente U.S. nº 5.639.928 describe una deshidratación en fase líquida mejorada de 1-fenil etanol a monómero de estireno. La mejora comprende el empleo de un agente inhibidor de formación de residuos (fenol nitro sustituido o ácido sulfónico nitro sustituido) durante la deshidratación en fase líquida.

En suma se precisan procedimientos nuevos y mejorados para la deshidratación de 1-fenil etanol.

## 40 SUMARIO DEL INVENTO

45 El invento es un procedimiento para producir estireno mediante la deshidratación de 1-fenil etanol en la fase líquida en presencia de una mezcla de ácido para- y orto-toluensulfónico. La proporción de ácido para-toluensulfónico frente a ácido orto-toluensulfónico es de 1:9 a 20:1. El procedimiento es efectivo para reducir la formación de subproductos residuales pesados indeseables que se producen normalmente durante la reacción de deshidratación.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

50 El procedimiento del invento comprende deshidratar 1-fenil etanol para producir estireno. La deshidratación de 1-fenil etanol se lleva a cabo en la fase líquida. La deshidratación se lleva a cabo de preferencia a temperaturas comprendidas entre 180°C y 300°C, mas preferentemente entre 190°C y 250°C, y mas preferentemente entre 200°C y 230°C. De preferencia la temperatura de reacción no debe ser superior a la temperatura de descomposición del medio de reacción en fase líquida.

55 La presión con la que se produce la reacción de deshidratación no es particularmente crítica, si bien se prefiere operar a presiones suficientes para mantener la fase líquida mientras que se permite la eliminación de agua y estireno del producto como vapor. Si bien pueden utilizarse presiones atmosférica, super-atmosférica o sub-atmosférica en los procedimientos de este invento, se desea, normalmente, utilizar presiones que sean sub-atmosféricas o ligeramente por encima de la atmosférica. Son mas preferidas presiones que oscilan entre 100 y 600 milibares (mbar) (10 a 60 kPa), de presión absoluta, siendo de lo mas preferidas presiones comprendidas entre 200 y 300 mbar (20 a 30 kPa).

65 La materia prima de 1-fenil etanol utilizada en el procedimiento del invento puede contener impurezas que no afecten la reacción de deshidratación. Por ejemplo la corriente de 1-fenil etanol producida en el procedimiento POSM contiene típicamente impurezas oxigenadas tales como acetofenona, 2-fenil etanol y alcohol bencílico. Estas

impurezas oxigenadas pueden estar presentes en el 1-fenil etanol alimentado a la reacción de deshidratación en cantidades de hasta alrededor del 15 por ciento en peso.

5 Durante el curso de la reacción el 1-fenol etanol reacciona para formar agua y el producto de estireno. A las condiciones de reacción utilizadas el agua y el estireno se volatilizan de preferencia sustancialmente tan rápidamente como se forman y por consiguiente se eliminan fácilmente del recipiente de reacción. En caso de que el 1-fenil etanol también se volatilice a medida que prosigue la reacción éste se condensa de preferencia y retorna al recipiente de reacción.

10 El catalizador utilizado en la reacción de deshidratación es una mezcla de ácido paratoluensulfónico y ácido orto-toluensulfónico. La relación de ácido para-toluensulfónico frente a ácido orto-toluensulfónico es de 1:9 a 20:1, de preferencia entre 1:1 y 8:1, y mas preferentemente entre 2:1 y 5:1. El empleo de una mezcla de ácido para- y orto-toluensulfónico conduce a un rendimiento mejorado y resistencia a la corrosión comparado con el catalizador de ácido para-toluensulfónico estandar. En adición la mezcla de de ácido para- y orto-toluensulfónico disminuye la  
15 formación de sub-productos residuales pesados indeseables durante la reacción de deshidratación.

La cantidad de mezcla de ácido necesaria para el procedimiento de este invento no es especialmente crítica. De preferencia la mezcla de ácido para- y orto-toluensulfónico se utiliza en una cantidad de por lo menos 10 ppm en peso, mas preferentemente por lo menos 20 ppm en peso, basado en la alimentación para la deshidratación, con un  
20 máximo preferible de alrededor de 150 ppm en peso. Mas preferentemente la mezcla de ácido se utiliza en una cantidad que oscila entre 30 y 100 ppm.

El medio de reacción en fase líquida puede ser precisamente el 1-fenil etanol alimentado, pero puede también incluir un disolvente adicional. Caso de utilizarse, el disolvente tiene de preferencia un punto de ebullición que es superior al punto de ebullición del 1-fenil etanol, mas preferentemente por lo menos 10°C superior y mas preferentemente por lo menos 30°C superior al del 1-fenil-etanol. El disolvente puede ser polar o no polar, pero es, de preferencia no polar. Los disolventes no polares apropiados incluyen hidrocarburos de alto punto de ebullición tales como  
25 trifenilmetano, antraceno, fenantreno, destilados del petróleo hidrocarburo de alto punto de ebullición tales como aceites blancos, aceites minerales y otros cortes destilados de petróleo apropiados. Los disolventes polares apropiados incluyen cresoles, pirocatecol, resorcinol, pirogalol, 1,2,4-bencenotriol, y floroglucinol y sus derivados alquil sustituidos. Se prefiere especialmente el trifenilmetano.

El procedimiento del invento puede llevarse a cabo en forma de partidas o en continuo y es apropiado especialmente para operación en continuo. En la operación en continuo, las velocidades espaciales de 1-fenil etanol (definido como volúmenes de 1-fenil etanol alimentado por hora por volumen de medio de reacción de fase líquida) entre  
35 alrededor de 0,1 y alrededor de 3 se utilizan de preferencia para efectuar conversiones sustancialmente completas, o sea para obtener conversiones de 1-fenil etanol tan altas como del 85% o mas. Es mas preferido utilizar velocidades espaciales en base a 1-fenil etanol entre alrededor de 0,2 y alrededor de 2 y es mas preferido utilizar estas velocidades espaciales entre alrededor de 0,3 y alrededor de 1,5.

40 Debido a que la reacción de deshidratación es endotérmica el control de la temperatura de reacción requiere entrada de calor a la reacción. Esto puede proporcionarse fácilmente con técnicas conocidas, por ejemplo mediante inclusión de serpentines calefactores dentro del reactor de deshidratación.

45 El procedimiento de deshidratación del invento produce estireno con alta selectividad, con una pequeña cantidad de subproductos. Los subproductos incluyen etil benceno y un residuo pesado. El residuo pesado se elimina de preferencia del medio de reacción en fase líquida, periódicamente o de forma continua, para impedir que el residuo se acumule hasta una cantidad indeseable.

50 El procedimiento del invento resulta, de preferencia, en una selectividad de reacción frente a estireno de por lo menos el 92%, medido con el número de moles de estireno formado por mol de 1-fenil etanol convertido, y una actividad de por lo menos el 90%, medido con el número de moles de 1-fenol etanol convertido respecto al número total de moles de 1-fenil etanol en la alimentación. Se prefiere, especialmente, una actividad de por lo menos el 92% y una selectividad de por lo menos el 94%.

#### 55 EJEMPLO 1: DESHIDRATACIÓN DE 1-FENIL ETANOL

Ejemplo 1A comparativo: La deshidratación de 1-fenil etanol a estireno se conduce en un reactor Alloy 20 (4,3 m.D.I. x 13 m) y se cataliza mediante adición de ácido para-toluensulfónico (pTSA). El reactor se opera a 260 mbara (26 kPa), 204°C, y se calienta mediante vapor de 51 bara (5100 kPa) vía intercambiadores internos. Se alimenta al reactor 1-fenil etanol a una tasa de 54 ton/hora y pTSA (130 ppm, en peso del 1-fenil etanol alimentado), se inyecta vía rociadores situados en el fondo del reactor. La conversión de 1-fenil etanol se controla al 94% con la adición de pTSA. Los vapores se tratan en un lavador para evitar el arrastre de pTSA y se devuelve al reactor una corriente de agua conteniendo pTSA. El catalizador se purga en el fondo del reactor junto con algo del residuo pesado  
65 indeseado.

Ejemplo 1B: Se repite el ejemplo comparativo 1A con la excepción de que se utilizan 45 ppm de una mezcla de ácido para-toluensulfónico y ácido orto-toluen sulfónico. La relación de pTSA:oTSA es de 80:20.

- 5 Los resultados muestran que el uso de la mezcla de pTSA-oTSA reduce el residuo pesado indeseado, convirtiendo 22 kg de pesados por tonelada de 1-fenil etanol en 16 kg de pesados (reducción de aproximadamente del 25%), correspondiendo a una mejora de selectividad del 0,7%. Los resultados muestran también que se requiere menos catalizador cuando se utiliza la mezcla de pTSA-oTSA (45 ppm comparado con 130 ppm), mostrando una conversión mejorada para la mezcla de pTSA-oTSA. El cambio a una mezcla de PTSA-oTSA redujo también las incrustaciones de depósito y por consiguiente hizo descender de forma significativa las temperaturas de la piel del
- 10 tubo del reactor en los calefactores del reactor de deshidratación (de 260 a 230°C), correspondiendo por tanto a una prestación de corrosión mejorada. La temperatura de piel del tubo reducida conlleva una disminución en el ratio de corrosión de aproximadamente 10 milésimas del pulgada a 2 milésimas del pulgadas por año y por consiguiente un aumento mayor del ciclo de vida del reactor.
- 15 Los resultados indican que el empleo de una mezcla de pTSA-oTSA resulta en una producción reducida de pesados indeseados, una conversión y selectividad mejorada de 1-fenil etanol, e inferiores tasas de corrosión comparado con pruebas utilizando solo pTSA.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un procedimiento para producir estireno, que comprende deshidratar 1-fenil etanol en la fase líquida en presencia de una mezcla de ácido para- y orto-toluensulfónico, que tiene una proporción de ácido para-toluensulfónico:ácido orto-toluensulfónico en el rango de 1:9 a 20:1.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la proporción de ácido para-toluensulfónico frente a ácido orto-toluensulfónico es de 1:1 a 8:1.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la proporción de ácido para- toluensulfónico frente a ácido orto-toluensulfónico es de 2:1 a 5:1.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la deshidratación se lleva a cabo a una temperatura dentro del rango de 180°C a 300°C y una presión dentro del rango de 100 a 600 mbar.
- 15 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la mezcla de ácido para- y orto-toluensulfónico se utiliza en una cantidad de por lo menos 20 ppm en peso, basado en la cantidad total de la alimentación a la deshidratación.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la deshidratación se lleva a cabo en presencia de trifenilmetano.