

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 491 894**

51 Int. Cl.:

C07C 7/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2006 E 06743043 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1893554**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de estireno puro a partir de una fracción de bencina de pirólisis**

30 Prioridad:

23.06.2005 DE 102005029643

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

08.09.2014

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)**

**ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

GEHRKE, HELMUT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 491 894 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

Procedimiento para la obtención de estireno puro a partir de una fracción de bencina de pirólisis

El invento se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de estireno puro a partir de una fracción de bencina de pirólisis. Unos procedimientos, que obtienen estireno puro con una calidad para polimerización a partir de unas fracciones de bencina de pirólisis mediante una destilación extractiva, se conocen a partir del documento de patente de los EE.UU. US 3.684.665 de Toray y a partir de las publicaciones de Sato, Hydrocarbon Processing [Tratamiento de hidrocarburos], Mayo de 1973, páginas 141 y siguientes, de Morimoto y colaboradores, Bulletin of the Japan Petroleum Institute [Boletín del Instituto Japonés del Petróleo], Volumen 16, N° 1, Mayo de 1974, páginas 38 y siguientes, de Gentry y colaboradores, Hydrocarbon Processing, Junio de 1997, páginas 73 y siguientes, de Emmrich y colaboradores, Int. J. of Hydrocarbon Engineering [Revista Internacional de Ingeniería de los Hidrocarburos], Volumen 3, N° 9 de Octubre de 1998, páginas 62 y siguientes, y de Gentry y colaboradores, Hydrocarbon Processing, Junio de 2004, páginas 62 y siguientes.

El usual modo de procedimiento según el habitual estado de la técnica se compone de las siguientes etapas:

- (1) Separación de una fracción de C₇ como fracción de cabezas en una primera columna de destilación y obtención de una fracción de C₈₊ como fracción de colas,
- (2) separación de una fracción de C₉₊ en el sumidero de una segunda columna de destilación y obtención de una fracción de C₈ en la cabeza de esta columna,
- (3) hidrogenación selectiva del fenilacetileno en la fracción de C₈,
- (4) aportación de la fracción de C₈ hidrogenada selectivamente a una columna de destilación extractiva y realización de la destilación para la obtención de una fracción de estireno y un disolvente en el sumidero de la columna y de una fracción pobre en estireno en la cabeza de la columna,
- (5) tratamiento posterior de la fracción de estireno para la eliminación de componentes donantes de color, y
- (6) tratamiento final de la fracción de estireno tratada posteriormente para la eliminación de los productos secundarios, que se habían formado al realizar el tratamiento posterior.

La etapa (3) de la hidrogenación selectiva de fenilacetileno es necesaria, con el fin de eliminar este componente desde la corriente empleada para la destilación extractiva. El fenilacetileno (= feniletino) es, al igual que el estireno, un compuesto insaturado. Su punto de ebullición está situado en 142,4 °C y por consiguiente cerca del punto de ebullición del estireno, que es de 145,8 °C. Por consiguiente, no es posible una sencilla separación por destilación con respecto del estireno. A causa de su polaridad, el fenilacetileno tampoco puede ser separado con respecto del estireno en una destilación extractiva en presencia de un disolvente que actúa selectivamente, puesto que la afinidad del fenilacetileno para el disolvente que actúa selectivamente es más fuerte que la afinidad del estireno para este disolvente. De esta manera, el fenilacetileno resultaría en común con el estireno como un extracto de una destilación extractiva.

J.C.Gentry y C.S. Kumar en Hydrocarbon Processing, Junio de 1997, páginas 73-76, US Gulf Publishing Company Houston, describen las posibilidades de la recuperación de productos petroquímicos a partir de corrientes de combustibles y de bencinas de pirólisis mediante una destilación extractiva. Se explican en particular las posibilidades de la recuperación de benceno, tolueno, xileno y estireno. Como un apropiado medio se menciona en particular la destilación extractiva, puesto que muchos de los componentes que se han de obtener poseen unos puntos de ebullición situados muy juntos y no se pueden separar por medio de una sencilla destilación. Se describe como especialmente digno de pretenderse el mejoramiento de la obtención de estireno, puesto que los procedimientos de obtención que están a disposición para este producto hasta ahora son sólo insuficientemente aprovechables. Como un problema que se ha de resolver se describe la presencia de unos componentes que hierven a la misma, o casi la misma, temperatura en la bencina de pirólisis, mencionándose unos ejemplos. Como la única sustancia, que no es eliminable por medio de la mencionada destilación extractiva, se cita el fenilacetileno. Este compuesto se puede eliminar por medio de una hidrogenación selectiva a partir de la mezcla de sustancias. El estireno obtenido posee una pureza de 99,9 por ciento en peso.

El proceso de una destilación extractiva con la meta de la obtención de estireno a partir de unas bencinas de pirólisis se describe a modo de ejemplo en el documento US 5849982 A. Este documento describe un procedimiento para la destilación extractiva con el fin de efectuar la separación de por lo menos un compuesto aromático insaturado sustituido a partir de una bencina de pirólisis, conteniendo esta bencina de pirólisis en la mezcla unos compuestos aromáticos y por lo menos un par de compuestos aromáticos, que poseen unos puntos de ebullición situados muy juntos, y un disolvente extractor se escoge entre dos componentes, y el primer componente se escoge entre el conjunto de los compuestos carbonato de propileno, sulfolano, metilcarbinol, 1-metil-2-pirrolidona, 2-pirrolidona o unas mezclas de ellos, y el segundo componente es agua.

Las especificaciones para un estireno puro prevén que el contenido de fenilacetileno en el estireno puro no ha de sobrepasar un determinado valor límite. Por lo tanto, es necesario eliminar el fenilacetileno a partir de la corriente que contiene estireno antes de la destilación extractiva. Una medida técnica para la eliminación es la hidrogenación selectiva (3). En el caso de esta etapa de procedimiento, el fenilacetileno es transformado mediante hidrógeno en estireno y/o en etilbenceno. Una típica forma de realización de esta etapa de procedimiento hidrogena al fenilacetileno en la fase líquida bajo una presión elevada en condiciones suaves de temperatura. Por lo demás, para esta etapa se necesita un catalizador. Usualmente un experto en la especialidad se sirve en tal caso de un catalizador de metal noble (p.ej. Pt o Pd), que había sido aplicado sobre un soporte (p.ej. Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2).

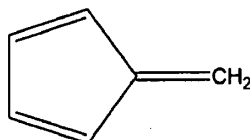
Las condiciones de hidrogenación se optimizan en lo que se refiere a la presión, la temperatura, el período de tiempo de permanencia y la cantidad del catalizador en el sentido de que el contenido de fenilacetileno en el efluente del reactor es tan pequeño, que en el caso de la ulterior obtención de estireno el remanente contenido de fenilacetileno en el estireno no sobrepasa el exigido valor límite y la pérdida de estireno se reduce a un mínimo a causa de una hidrogenación en exceso.

Para el tratamiento posterior según la etapa (5) se conocen a partir del documento US 3.763.015 el tratamiento con ácido nítrico HNO_3 al 60 % y a partir del documento de patente alemana DE 198 53 916 el tratamiento con anhídrido de ácido maleico (MSA). Es desventajoso en el caso de estos dos procedimientos, sin embargo, el hecho de que en general se necesitan otros productos químicos para el tratamiento posterior, y además el elevado gasto en aparatos para los recipientes de reacción y las etapas de tratamiento que se necesitan y la elevada pérdida de estireno por medio del tratamiento con HNO_3 o respectivamente con MSA, que está condicionada predominantemente por una polimerización del estireno.

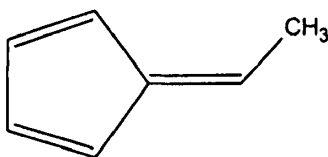
El tratamiento posterior es necesario, puesto que el producto de estireno que se ha obtenido con la etapa (4) cumple ciertamente todos los requisitos previamente establecidos a partir de la norma ASTM D-2827 en lo que se refiere a las impurezas todavía contenidas, pero no cumple el requisito en cuanto al color del producto. Esto lo enseñan en particular las publicaciones de Sato en 1973, de Morimoto en 1974 y de Emmrich y colaboradores en 1998. La antes mencionada norma ASTM exige un color más pequeño o igual que el de 10 mg de Pt/l (según la norma ASTM D-1209). El producto de estireno que se ha obtenido a partir de la destilación extractiva está coloreado sin embargo, según sea la procedencia de la bencina de pirólisis, con un color amarillo desde ligero hasta fuerte. Esta coloración se debe en lo esencial a la presencia de unos derivados de 1,3-ciclopentadieno o de otros sistemas insaturados múltiples veces.

Unos ejemplos de estas sustancias son:

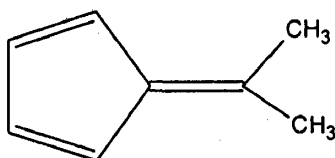
5-metilen-1,3-ciclopentadieno (fulveno)



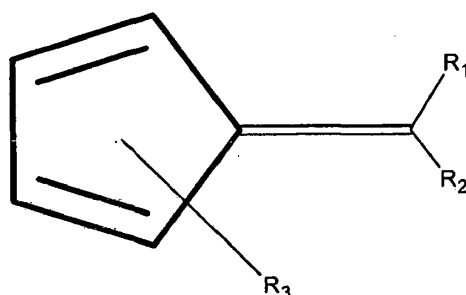
5-etiliden-1,3-ciclopentadieno (6-metil-fulveno),



5-((1-metil-etiliden)-1,3-ciclopentadieno (6,6-dimetil-fulveno)



Por lo general, en el caso de los fulvenos se trata de unos conjuntos de sustancias con la siguiente estructura de base:



con $R_1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ o C_4H_9

con $R_2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ o C_4H_9

con $R_3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ o C_4H_9

5 Estos componentes y otros compuestos diénicos y triénicos conjugados, no cíclicos, son unos componentes insaturados en alto grado y, a causa de su sistema conjugado de dobles enlaces, absorben luz en la región visible. Por lo tanto, estos componentes están intensamente coloreados. Tanto los fulvenos como también otros sistemas conjugados coloreados se designan en lo sucesivo como "donantes de color". Los donantes de color se distinguen por el hecho de que sus moléculas contienen grupos cromóforos. Se designan como "grupos cromóforos" aquellos grupos de átomos situados dentro de una molécula, que absorbían luz en la región visible. Los fulvenos y otros donantes de color se forman en el caso del craqueo con vapor de nafta. El punto de ebullición de la estructura de base de fulveno está situado a la presión atmosférica en aproximadamente 60 °C, y el punto de ebullición del 6,6-dimetil-fulveno está situado en aproximadamente 160 °C.

15 A causa de los puntos de ebullición de los donantes de color, se podría pensar que éstos o bien se habrían de separar de manera preferida en la destilación previa junto con la fracción de C_7 . (etapa (1)) o se habrían de separar con respecto del estireno en la destilación extractiva junto con la fracción de material refinado pobre en estireno (etapa (2)). No obstante, los dobles enlaces conjugados, tal como los poseen los donantes de color más arriba mencionados, están en la situación de reaccionar a través de una reacción de Diels-Alder con unos compuestos dienófilos, aquí en particular unas olefinas. Los compuestos que se forman en tal caso tienen unos puntos de ebullición más altos que los componentes que se aportan a la reacción. Los productos de esta reacción se denominarán en lo sucesivo "productos de Diels-Alder". La reacción de Diels-Alder es una reacción reversible, y por lo tanto los productos de Diels-Alder se pueden descomponer de nuevo en los productos de partida, que en el presente caso son los compuestos con los dobles enlaces conjugados y la olefina.

25 Por medio de la reacción de Diels-Alder, los donantes de color "son enmascarados". Los donantes de color, que inicialmente hierven a bajas temperaturas, que a causa de su punto de ebullición hubieran debido ser separables en la destilación previa junto con la fracción de C_7 , permanecen en la fracción de C_{8+} . La fracción de C_{8+} es destilada de nuevo en la segunda columna de destilación. En tal caso unas partes de los productos de Diels-Alder, a causa de las altas temperaturas y del período de tiempo relativamente largo de permanencia de la fracción de colas en el sumidero de la columna, son desdoblados de retorno en los donantes de color y en los correspondientes compuestos dienófilos. Por consiguiente, los donantes de color llegan a la fracción de C_8 . Una parte de los donantes de color en la fracción de C_8 reacciona de nuevo con unas olefinas para formar unos productos de Diels-Alder. Esto sucede en particular en el caso de unos largos períodos de permanencia, tales como por ejemplo los que predominan en recipientes con reflujo o en recipientes amortiguadores para productos intermedios. Estos otros productos de Diels-Alder enmascaran una vez más a los donantes de color. De esta manera, es posible que los donantes de color enmascarados como productos de Diels-Alder lleguen a la columna separadora por arrastre del sistema de destilación extractiva y allí, a causa de las altas temperaturas, en particular en la parte de salida y en el sumidero de la columna, sean desdoblados en sus componentes de partida, es decir los donantes de color y las olefinas. Una parte de los donantes de color, que están contenidos en la bencina de pirólisis, llega por consiguiente, a pesar de su situación de los puntos de ebullición, a la fracción de estireno procedente de la destilación extractiva y conduce allí a una coloración del producto.

La misión del invento es, por lo tanto, poner a disposición un procedimiento para la obtención de un estireno incoloro con una calidad para polimerización a partir de unas fracciones de bencina de pirólisis, que se contente sin una etapa final para la descoloración del estireno puro que ha resultado como extracto de una destilación extractiva y mediante el ahorro de etapas de tratamiento haga posible una producción rentable.

45 El invento resuelve el problema planteado por esta misión de un modo correspondiente a la reivindicación principal por medio de una destilación extractiva, mediante el recurso de que

- la fracción de bencina de pirólisis es separada dentro de una columna con pared separadora en una fracción de núcleo de C_8 , una fracción de C_7 . y una fracción de C_{9+} ,

- la fracción de núcleo de C_8 que se ha obtenido es sometida a una hidrogenación selectiva del fenilacetileno C_8H_6 que está contenido en ella, y
- a continuación se lleva a cabo una separación por destilación extractiva de la fracción de C_8 que se ha obtenido, en una fracción de estireno y en una fracción pobre en estireno.

5 Por medio del empleo de la columna con pared separadora es posible llevar los donantes de color a la fracción de C_7 , sin que resulte la posibilidad del enmascaramiento como un producto de Diels-Alder. A causa de las temperaturas usualmente bajas en la columna con pared separadora, la velocidad de la reacción exotérmica de Diels-Alder es solamente pequeña, de manera tal que se forman unos productos de Diels-Alder solamente en una medida muy pequeña. Estas pequeñas cantidades de productos de Diels-Alder formados llegan al sumidero de la columna y allí son eliminadas junto con la fracción de C_{9+} .

10 Unas columnas con paredes separadoras destinadas a su empleo en la destilación extractiva se han conocido con anterioridad. El documento de solicitud de patente internacional WO2004052492 A1 describe un procedimiento para la separación de una mezcla de partida a base de dos o más componentes mediante una destilación extractiva con un disolvente selectivo dentro de una columna con pared separadora, siendo llevado a cabo el procedimiento dentro de una columna con pared separadora, que tiene una pared separadora dispuesta en la dirección longitudinal de la columna, la cual está dispuesta atravesada de un lado a otro hasta llegar al extremo superior de la columna, de tal manera que el espacio interior de la columna es subdividido en una primera zona parcial, en una segunda zona parcial y en una zona inferior común de la columna, y la mezcla de partida es aportada a la primera zona parcial, y a partir de la primera zona parcial se retira una primera corriente de cabezas y a partir de la segunda zona parcial se retira una segunda corriente de cabezas, las cuales tienen en cada caso una especificación previamente establecida, y el disolvente selectivo es alimentado a las zonas superiores de las zonas parciales primera y/o segunda, y la cantidad de la corriente de disolvente que se ha alimentado a la primera zona parcial es ajustada de una manera tal que se respetan las especificaciones previamente establecidas en cada caso.

15 Si en el sumidero de la columna con pared separadora, a pesar de todo, unos productos de Diels-Alder son desdoblados de retorno en sus productos de partida, entonces ellos, a causa de sus puntos de ebullición, pueden llegar solamente a la fracción de cabezas de C_7 y no a la corriente lateral de C_8 . Por consiguiente, se excluye también cualquier posibilidad, de que ellos descoloren al producto final de la destilación extractiva, es decir al estireno puro. Por lo tanto, la etapa de tratamiento posterior (etapa (5)) y la destilación que sigue a ésta (etapa (6)) se pueden suprimir desde el habitual estado de la técnica, y de igual manera el empleo de los productos químicos utilizados en ellas.

20 El invento es explicado con más detalle en lo sucesivo con ayuda de dos ejemplos de realización. Las Figs. 1 y 2 muestran en tal caso unos esquemas de flujos simplificados del procedimiento, cada uno de ellos con una destilación previa dentro de una columna con pared separadora, con una hidrogenación selectiva y con una destilación extractiva, siendo representada la destilación extractiva en la Fig. 1 de un modo convencional y en la Fig. 2 en otra columna con pared separadora.

25 La bencina de pirólisis en bruto 1 es alimentada por el lado de la columna con pared separadora 2 que contiene el plato de entrada, en el que se lleva a cabo la destilación previa. Se retiran como producto de colas la fracción de C_{9+} 3, como producto de cabezas la fracción de C_7 4, y como fracción central la fracción de núcleo de C_8 5. La fracción de núcleo de C_8 5 es sometida en común con hidrógeno 6 a una hidrogenación selectiva 7.

30 La Fig. 1 muestra que la fracción de núcleo de C_8 hidrogenada 8, que se ha retirado a partir de la hidrogenación selectiva 7, es conducida a una columna de destilación extractiva 9, desde cuya cabeza se retira una fracción de núcleo de C_8 empobrecida en estireno 10, y una corriente de estireno 11 disuelta en el medio de extracción se conduce desde el sumidero hasta la columna de separación por arrastre 12, donde el medio de extracción 13 es recuperado para su empleo en la columna de destilación extractiva 9 y el estireno puro 14 es evacuado a través de la cabeza.

35 La Fig. 2 muestra alternativamente que la fracción de núcleo de C_8 hidrogenada 8, que se ha retirado a partir de la hidrogenación selectiva 7, es conducida a una columna de destilación extractiva con pared separadora 15 con un lado derecho cerrado por su parte superior en la zona de la pared separadora, estando integrado el elemento de arrastre en el sumidero así como en el lado derecho de la columna con pared separadora, el estireno puro 14 es retirado desde la conducción de retirada lateral de la zona derecha de la pared separadora, el medio de extracción 13 recuperado es alimentado por encima de la parte de la pared separadora que contiene el plato de alimentación de hidrocarburos y en la cabeza de la columna de destilación extractiva con pared separadora 15 es retirada una fracción de núcleo de C_8 empobrecida en estireno 10.

40 Para las etapas de procedimiento individuales en el procedimiento de acuerdo con el invento se indican en la Tabla 1 las típicas condiciones de los procesos:

45

Tabla 1	Intervalo de parámetro	Intervalo de parámetro preferido	Ejemplo
Columna de destilación previa con pared separadora			
Temperatura en la cabeza	50 - 120 °C	50 - 100 °C	100 °C
Temperatura en el sumidero	100 - 150 °C	120 - 140 °C	128 °C
Presión en la cabeza	100 - 400 mbar	200 - 300 mbar	300 mbar
Hidrogenación selectiva			
Temperatura de reacción	20 - 60 °C	20 - 40 °C	25 °C
Presión parcial de hidrógeno	1 - 20 bar	5 - 10 bar	8 bar
Velocidades espaciales VEHL	1 - 20 L/(L·h)	5 - 10 U(L·h)	8 U(L·h)
Modo de funcionamiento		Fase líquida	Fase líquida
Catalizador		Basado en un Metal noble	Pd sobre Al ₂ O ₃
Destilación extractiva (según la Fig. 1)			
Temperatura en la cabeza	20 - 120 °C	50 - 80 °C	77 °C
Temperatura en el sumidero	100 - 150 °C	120 - 140 °C	129 °C
Presión en la cabeza	10 - 400 mbar	50 - 200 mbar	90 mbar
Relación de circulación	1 - 20 kg de disolvente / kg de alimentación	5 - 15 kg disolvente / kg de alimentación	8,8 kg disolvente / kg de alimentación
Columna separadora por arrastre (según la Fig. 1)			
Temperatura en la cabeza	20 - 120 °C	50 - 80 °C	67 °C
Temperatura en el sumidero de	100 - 180 °C	140 - 160 °C	150 °C
Presión en la cabeza	10 - 400 mbar	50 - 200 mbar	80 mbar

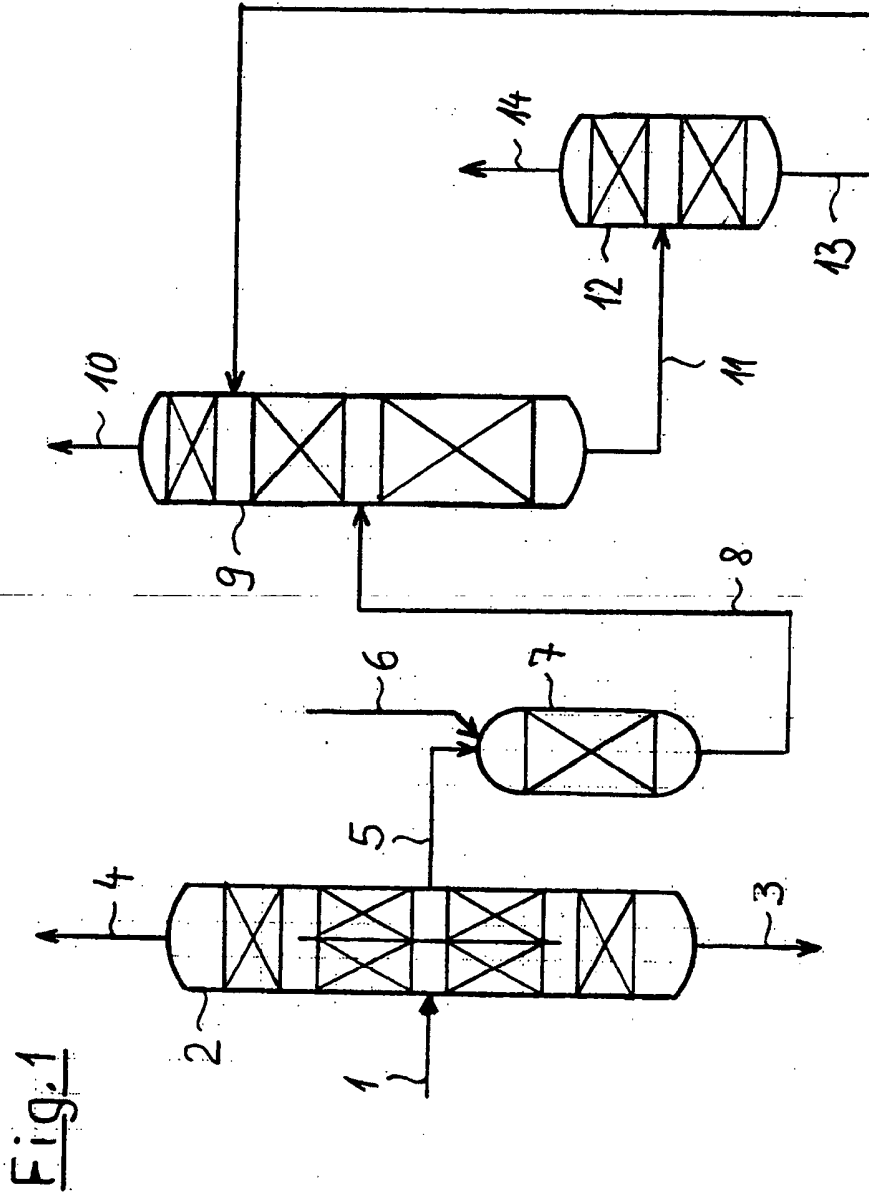
Destilación extractiva (según la Fig. 2)			
Temperatura en la cabeza (por el lado del material refinado)	20 - 120 °C	50 - 80 °C	67 °C
Temperatura en la cabeza (por el lado del extracto)	20 - 120 °C	50 - 80 °C	70 °C

Destilación extractiva (según la Fig. 2)			
Temperatura en el sumidero	100 - 180 °C	120 - 160 °C	150 °C
Presión en la cabeza	10 - 400 mbar	50 - 200 mbar	80 mbar
¡Todos los datos de presión como presiones absolutas!			

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de estireno con una calidad para polimerización a partir de unas fracciones de bencina de pirólisis que contienen estireno por medio de una destilación extractiva, **caracterizado porque**

- 5
- la fracción de bencina de pirólisis es separada dentro de una columna con pared separadora en una fracción de núcleo de C_8 , en una fracción de C_7 y en una fracción de C_{9+} ,
 - la fracción de núcleo de C_8 que se ha obtenido es sometida a una hidrogenación selectiva del fenilacetileno C_8H_6 que está contenido en ella, y
 - a continuación se lleva a cabo una separación por destilación extractiva de la fracción de C_8 que se ha obtenido, en una fracción de estireno y en una fracción pobre en estireno.



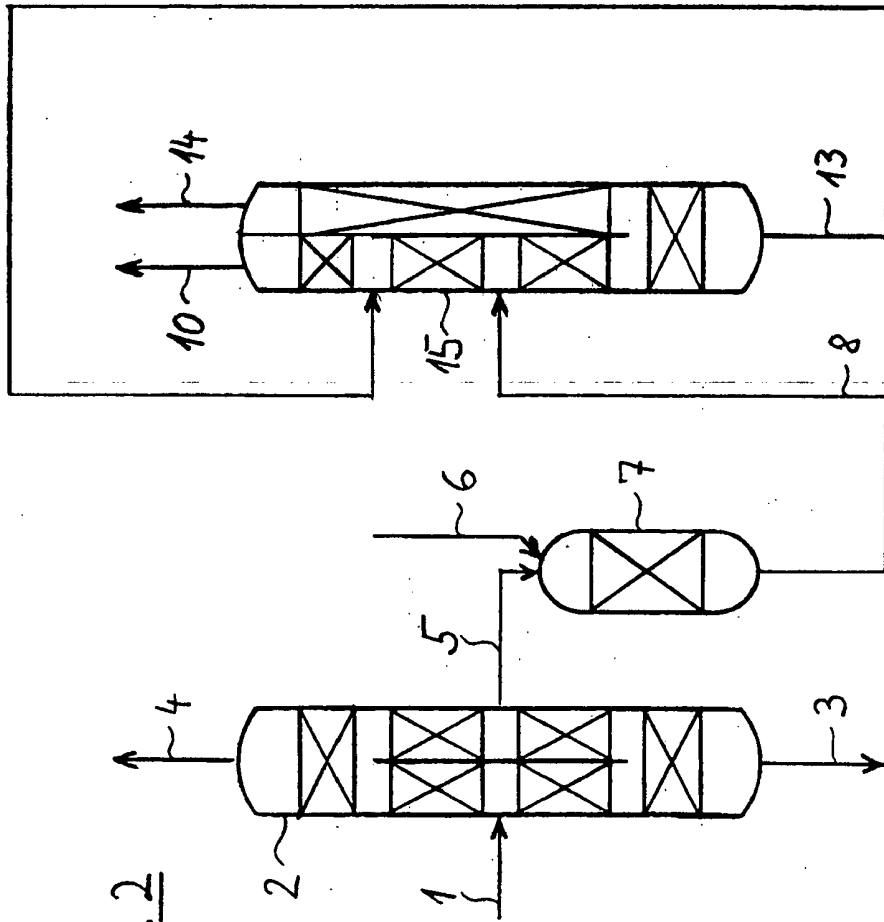


Fig. 2