

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 108**

51 Int. Cl.:

C07C 37/08 (2006.01)

C07C 45/80 (2006.01)

C07C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.02.2013** **E 13156818 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017** **EP 2769970**

54 Título: **Proceso para purificar hidrocarburos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.10.2017

73 Titular/es:
BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower, Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:
SAUKONOJA, JOUNI;
LINDHOLM, TERO;
PAKALA, TERO y
PAKALA, TIMO

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 635 108 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

Proceso para purificar hidrocarburos

5 Esta invención se refiere a un proceso mejorado para purificar hidrocarburos durante la fabricación de fenol y acetona a partir de cumeno. En particular, la invención se refiere a un nuevo proceso para lavar la fracción del fondo de la columna de destilación de acetona en el proceso de cumeno y formas de maximizar la eficiencia del proceso mediante el uso de reciclados de corrientes de purga y la reutilización de agua. El proceso resultante es más eficiente que el de la técnica anterior en el sentido de que maximizamos la utilización de la materia prima. La
10 invención proporciona además un aparato adaptado para llevar a cabo el proceso de la invención.

Antecedentes

15 El fenol se fabrica comúnmente a partir de cumeno, en el que el cumeno se oxida a hidroperóxido de cumeno (CHP) y la mezcla del producto de oxidación resultante se concentra y se somete a una reacción de escisión. Posteriormente, la mezcla del producto de escisión se conduce a una sección de destilación, en la que los productos principales de la reacción de escisión, es decir, fenol y acetona, se separan primero y después se purifican a través de una serie de etapas de destilación u otras etapas de purificación. Este es el proceso del cumeno.

20 La escisión del hidroperóxido de cumeno a fenol y acetona se cataliza a menudo utilizando un ácido, lo que significa que la mezcla del producto de escisión resultante contiene no solo residuos de catalizador ácido sino sales de ácido orgánico que interfieren con la subsiguiente separación y purificación de fenol y acetona. Los ácidos orgánicos pueden incluir, por ejemplo, ácido fórmico y ácido benzoico. Antes de la destilación de los productos principales de la reacción de escisión (es decir, fenol y acetona), estos ácidos tienen que ser neutralizados para evitar, por ejemplo,
25 reacciones secundarias y/o la corrosión del equipo durante el proceso de destilación.

La neutralización se puede conseguir tratando los ácidos con un material básico, tal como un agente alcalino acuoso, generalmente NaOH (agente cáustico). Durante la reacción de neutralización, se forman sales. Sin embargo, éstas también pueden causar problemas durante la posterior purificación y recuperación de fenol y acetona por destilación. Por ejemplo, la transferencia de sal a la sección de destilación provoca ensuciamiento y tiempo de inactividad, y por tanto reducción de capacidad.

30

La neutralización de la mezcla de productos de escisión producida en un proceso de producción de fenol ha sido generalmente llevada a cabo añadiendo un agente cáustico a la mezcla o añadiendo una solución acuosa de sal que contiene opcionalmente un exceso de agente cáustico, como en el documento US-6.066.767. Esta publicación se refiere a un método para purificar productos de escisión CHP en un sistema de proceso de purificación. La purificación se realiza extrayendo hidroxi-acetona y compuestos de carbonilo con una solución de agua-sal en la etapa de neutralización mediante la adición de un agente cáustico.

35

El documento US-3.931.339 se refiere a un proceso para la eliminación y neutralización de un catalizador ácido y subproductos de ácidos orgánicos de la mezcla de reacción resultante de la escisión de hidroperóxido de cumeno. El proceso comprende extraer los ácidos de la fase orgánica en una fase acuosa y neutralizarlos usando una solución acuosa de una sal inorgánica ácida o neutra y un exceso de hidróxido de metal alcalino o fenato de metal alcalino, separando la fase acuosa que contiene los ácidos neutralizados de la mezcla y después poniendo en contacto la fase orgánica con una solución acuosa de una sal inorgánica ácida o neutra y un ácido débil y a continuación separando de nuevo la fase acuosa de la mezcla.

40
45

El documento GB-743.004 se refiere a un proceso para la producción de fenol y acetona a partir de CHP, en el cual el ácido y las impurezas orgánicas ácidas en la mezcla de escisión se neutralizan usando un material alcalino. Las sales correspondientes del ácido y las impurezas ácidas se precipitan entonces parcialmente en el efluente, por lo que se eliminan añadiendo agua a la mezcla de escisión neutralizada en una cantidad suficiente para causar la formación de dos fases. La fase acuosa contendrá sustancialmente todas las sales. El contenido de sal de la fase orgánica será, según la publicación, menor que 0,03 % en peso, a menudo tan bajo como aproximadamente 0,01 % en peso.

50
55

Por lo tanto, la neutralización del producto de escisión se lleva a cabo usualmente utilizando una solución cáustica fresca y que puede conducir a altos niveles de uso de agente cáustico. Además, cuando solo se utiliza agente cáustico fresco en la neutralización del producto de escisión, las consecuencias son las siguientes:

- 60
- 1) La cantidad de aguas residuales de la planta se incrementa, ya que se usa mucha agua para diluir el agente cáustico hasta la concentración apropiada para la neutralización;
 - 2) El consumo de ácido sulfúrico se incrementa debido a que las aguas residuales tienen que ser neutralizadas (con ácido sulfúrico) antes de la etapa de desfenolación;
 - 3) Se incrementa el consumo de vapor en la desfenolación (se requiere más agua residual para la etapa de desfenolación).
- 65

Sin embargo, la neutralización del producto de escisión a partir de la escisión catalizada por ácido no es el único uso de agente cáustico en el proceso del producto de fenol. En los documentos US5220103 y US 5120902, el agente cáustico se usa para lavar el cumeno reciclado. En particular, el documento US5220103 describe un proceso de reciclado de una corriente de cumeno que implica llevar a cabo una extracción a contracorriente utilizando una solución cáustica. Se dice que una solución de lavado cáustica que tiene 5-30 % en peso de agente cáustico es apropiada para extraer fenol del cumeno. En los documentos WO2009/080341 y WO2010/069586, el agente cáustico se usa para lavar gas oxígeno usado para la reacción de oxidación.

Sin embargo, el agente cáustico también se utiliza como solución de lavado durante la recuperación de hidrocarburos, en particular durante la recuperación de la fracción del fondo de la destilación de acetona.

Una vez que el hidroperóxido de cumeno ha sido escindido para formar fenol y acetona y una vez que los productos de reacción han sido neutralizados, el fenol y la acetona se separan por destilación y se envían a partes separadas de la planta para purificación adicional. La fracción de acetona, que contiene diversas impurezas, se envía a una columna para purificación adicional ya que la acetona en esta etapa del proceso se sigue mezclando íntimamente con impurezas tales como agua, cumeno sin reaccionar, sales de ácidos orgánicos, algo de hidróxido de sodio y algo de fenol residual. Estas impurezas deben eliminarse de la acetona antes de que pueda ser comercializada. Además, el fenol y el cumeno son recursos valiosos y preferiblemente son reciclados/aislados de la fracción de acetona.

El documento WO2004/046039 describe un proceso de recuperación de fenol a partir de una corriente de agua residual que comprende fenol, siendo el fenol extraído utilizando un disolvente de hidrocarburo fresco de la corriente de fondo de una columna de acabado de acetona. En la presente invención, el movimiento del fenol se produce en la dirección inversa, es decir desde una corriente orgánica hasta una corriente acuosa.

Los presentes inventores han hecho una serie de innovaciones para mejorar el proceso de producción aquí. En primer lugar, se ha encontrado sorprendentemente que la etapa de lavado de hidrocarburo (es decir, el lavado de los fondos de la columna de destilación de acetona) se mejora si se utilizan dos concentraciones diferentes de agente cáustico en etapas separadas. En particular, se debe emplear una solución cáustica de concentración más baja y después más alta. Se observa además que pueden conseguirse mejoras si los hidrocarburos lavados dos veces se lavan una vez más con agua. Para la eficacia del proceso, el agua utilizada en la etapa de lavado puede extraerse de la etapa de lavado y utilizarse para diluir el agente cáustico que se usa para la segunda etapa de lavado. El agente cáustico se suministra típicamente industrialmente a una concentración del 50 % en peso, la cual es demasiado alta (y demasiado cara) para su uso industrial.

Además, el agente cáustico utilizado en la segunda etapa de lavado puede diluirse adicionalmente con agua para actuar como el agente cáustico para la primera etapa de lavado. Esa agua puede derivarse de nuevo de la tercera etapa de lavado o puede estar simplemente presente en la fracción del fondo inherentemente.

Como ventaja final, la concentración de agente cáustico utilizado en la primera etapa de lavado está también en un nivel ideal para uso en la etapa de neutralización que tiene lugar después de la reacción de escisión con hidroperóxido de cumeno. Por lo tanto, el uso de un reciclado del primer lavado cáustico del lavado de los fondos de acetona hasta la etapa de neutralización forma un aspecto adicional de la invención. Se ha encontrado sorprendentemente que, en vez de usar solo agente cáustico fresco para esa neutralización, se puede usar el agente cáustico del lavado de hidrocarburos para reemplazar parte o la totalidad del agente cáustico fresco generalmente utilizado. Eso tiene grandes ventajas en términos de costos de materias primas.

Por consiguiente, los presentes inventores han ideado un proceso mejorado que maximiza el uso de materias primas tales como el agua y el agente cáustico, el cual en la escala usada en las plantas industriales ofrece grandes beneficios económicos.

Sumario de la invención

Así, visto desde un aspecto, la invención proporciona un proceso, por ejemplo, para lavar/purificar hidrocarburos, comprendiendo dicho proceso:

(I) destilar una mezcla de acetona en bruto obtenida preferiblemente de la escisión del hidroperóxido de cumeno y que contiene hidrocarburos y agua para formar una fracción del fondo que contiene cumeno y/o α -metilestireno en una fase orgánica y una fase acuosa;

(II) poner en contacto al menos una parte de dicha fracción del fondo con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 0,1 a 5 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;

(III) separar la fase acuosa y la fase orgánica;

(IV) poner en contacto al menos una parte de la fase orgánica de la etapa (III) con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 6 a 20 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;

- (V) separar la fase orgánica y la fase acuosa formada en la etapa (IV);
- (VI) lavar al menos una parte de la fase orgánica de la etapa (V) con agua.

5 En una realización preferida, al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (VI) se usa para diluir hidróxido para formar la solución de MOH requerida en la etapa (IV). En una realización preferida, al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (IV) se diluye con agua para formar el hidróxido añadido en la etapa (II). En una realización preferida, se utiliza al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (II) para neutralizar los productos de escisión de una reacción de hidroperóxido de cumeno catalizada con ácido.

10 En otra realización preferida, al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (II) se usa en la desfenolación. Por lo tanto, también se describe en la presente memoria un proceso de desfenolación, comprendiendo dicho proceso:

- 15 (I) destilar una mezcla de acetona en bruto obtenida preferiblemente de la escisión del hidroperóxido de cumeno y que contiene hidrocarburos y agua para formar una fracción del fondo que contiene cumeno y/o α -metilestireno en una fase orgánica y una fase acuosa;
- (II) poner en contacto al menos una parte de dicha fracción del fondo con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 0,1 a 5 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
- 20 (III) separar la fase acuosa y la fase orgánica;
- (IV) transferir al menos una parte de la fase acuosa a la desfenolación donde el fenolato metálico contenido en la fase acuosa se neutraliza con el fin de convertir el fenolato en fenol, por ejemplo, con ácido sulfúrico y después extraer con vapor para eliminar el fenol de la fase acuosa.

25 En una realización preferida, la invención proporciona un proceso, por ejemplo, para lavar/purificar hidrocarburos, comprendiendo dicho proceso:

- 30 (I) destilar una mezcla de acetona bruta obtenida de la escisión del hidroperóxido de cumeno y que contiene hidrocarburos y agua para formar una fracción del fondo que contiene cumeno y/o α -metilestireno en una fase orgánica y una fase acuosa;
- (II) poner en contacto dicha fracción del fondo con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 0,1 a 5 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
- 35 (III) separar la fase acuosa y la fase orgánica;
- (IV) poner en contacto la fase orgánica de la etapa (III) con una solución acuosa de hidróxido metálico que tiene una concentración de 6 a 20 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
- (V) separar la fase orgánica y la fase acuosa formada en la etapa (IV);
- (VI) lavar la fase orgánica de la etapa (V) con agua.

40 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un aparato adecuado para llevar a cabo un proceso como se ha definido anteriormente, que comprende:

- una columna de destilación de acetona (1);
- un conducto (6) para transportar la fracción del fondo de la columna (1) a un recipiente de separación (2) que
- 45 contiene opcionalmente deflectores horizontales y placas de separación;
- un conducto (9) para añadir NaOH al recipiente de separación (2);
- un conducto (7) para transportar la fase orgánica del recipiente (2) al recipiente de separación (3) que contiene opcionalmente deflectores horizontales y placas de separación;
- un conducto (10) para añadir NaOH al recipiente de separación (3);
- 50 – un conducto (8) para transportar la fase orgánica del recipiente (3) al recipiente de separación (4) que contiene opcionalmente deflectores horizontales y placas de separación;
- un conducto (12) para añadir agua al recipiente (4);
- un conducto (11) para transportar la al menos una parte de la fase acuosa del recipiente (4) para diluir el NaOH añadido a través del conducto (10) y opcionalmente un
- 55 – un conducto (13) para transportar al menos una parte de la fase acuosa que contiene MOH del recipiente (3) para añadirla al recipiente (2) a través del conducto (9) y opcionalmente
- un conducto (14) para transportar al menos una parte de la fase acuosa del recipiente (2) para la neutralización del producto de escisión a partir de la escisión del hidroperóxido de cumeno.

60 El aparato también puede estar provisto de un conducto para transportar al menos una parte de la fase acuosa del recipiente (2) a la desfenolación.

Descripción detallada de la invención

La invención cubre un nuevo procedimiento para lavar/purificar una corriente de hidrocarburos desde la etapa de purificación de acetona del proceso de cumeno para la fabricación de fenol y acetona. El proceso del cumeno para la fabricación de fenol es bien conocido e implica la conversión de cumeno en hidroperóxido de cumeno y la escisión de ese hidroperóxido en fenol y acetona.

Así, el hidroperóxido de cumeno se escinde en fenol y acetona en reactores de escisión. Los ácidos tales como el ácido sulfúrico se usan como catalizador en ese proceso y en una etapa de lavado de escisión, ese ácido se neutraliza generalmente con NaOH y la sal resultante se elimina por lavado. El producto de lavado de la escisión generalmente contiene fenol, acetona, cumeno, AMS y agua disuelta.

La acetona y el fenol se separan después y el fenol en bruto que contiene algunos alquitranes fenólicos pesados e impurezas se elimina a través de una fracción del fondo. El producto superior se extrae para destilación adicional donde se destila parte de la acetona y se devuelve a los reactores de escisión. Esto mejora el funcionamiento de los reactores de escisión. Se añade NaOH para eliminar las impurezas de aldehído a través de una reacción de condensación aldólica en esta etapa. La reacción aldólica se cataliza con NaOH.

El resto de acetona, agua, cumeno y AMS y NaOH se extraen del fondo de esa columna y se alimentan a la columna de destilación.

Esta es la fracción de acetona bruta según la invención y por lo tanto se envía a una columna de destilación. La acetona bruta utilizada en el proceso de la presente invención es la obtenida después de la escisión, la neutralización y la separación de hidroperóxido de cumeno de la acetona formada y el fenol por destilación.

La fracción de acetona bruta obtenida después de las etapas descritas anteriormente contiene generalmente diversas impurezas incluyendo algunos hidrocarburos. Los hidrocarburos lavados en el proceso de la invención comprenden al menos cumeno y alfa metil estireno. Las impurezas en la fracción de acetona en bruto pueden incluir agua, cumeno sin reaccionar, AMS, hidróxido de sodio, fenol y algunas sales de ácidos orgánicos formadas a partir de impurezas presentes en la mezcla de reacción tales como sales de ácido fórmico y acético.

Durante esta etapa de destilación de acetona, la acetona se extrae por encima. Las impurezas se concentran en la fracción del fondo y es esta fracción del fondo la que se lava de acuerdo con la primera etapa de la invención. La fracción del fondo comprende al menos cumeno y/o α -metilestireno.

Aunque la invención se describirá ahora con referencia al uso de hidróxido sódico (agente cáustico) como base, se apreciará que también se puede usar otro hidróxido de metal alcalino, tal como KOH.

El lavado de la fracción del fondo es la etapa de lavado cáustico de menor concentración. Aunque generalmente se conoce el lavado de la fracción del fondo de la columna de destilación de acetona con agente cáustico en esta etapa, el proceso de la presente invención es más sofisticado y asegura una mejor calidad del producto y maximiza los recursos de materia prima.

La finalidad de la etapa de lavado es eliminar uno o más, preferiblemente todo de agua, ácidos orgánicos, fenol e hidróxido de sodio de la fracción del fondo de la columna de acetona antes de que la fracción orgánica restante se lleve a una etapa de destilación adicional. En la siguiente etapa de destilación, cualquier ácido orgánico residual en la fase orgánica provoca corrosión y los residuos de sodio causan el intercambio de calor y el ensuciamiento de la bandeja de destilación. Además, el fenol no es deseado en etapas posteriores del proceso donde perturba la selectividad en los reactores.

Desde el fondo de la columna de destilación de acetona viene por lo tanto una corriente con agua, cumeno y alfa metil estireno con cantidades bajas de otras impurezas, tales como NaOH, fenol y ácidos orgánicos. El contenido de agua de la fracción a lavar en esta etapa de la invención puede ser de 30 a 60 % en peso, preferiblemente de 40 a 50 % en peso, tal como 45 % de agua. El contenido de cumeno de la fracción a lavar puede ser de 30 a 60 % en peso, tal como 35 a 50 % en peso, preferiblemente 43 % de cumeno. El contenido en alfa metil estireno (AMS) de la fracción del fondo puede ser de 5 a 20 % en peso, tal como 10 a 15 % en peso, preferiblemente 12 % de alfa metil estireno. El contenido de fenol e hidróxido sódico como impurezas puede ser menor que 5 % en peso, pero a menudo más de 0,4 % en peso. Los ácidos orgánicos que están presentes están generalmente presentes en niveles de menos del 0,4 % en peso.

Como hay fases orgánicas y acuosas en esta fracción del fondo, se presenta como dos fases líquidas que pueden separarse por decantación. Sin embargo, antes de la separación, se añade NaOH a la fracción del fondo, generalmente antes de que el material entre en un recipiente de separación. Esta adición puede tener lugar a presión y temperatura ambiente.

La cantidad de NaOH añadida está diseñada para crear una concentración de 0,1 a 5 % en peso en la fase acuosa de la fracción del fondo que se está lavando, preferiblemente de 0,5 a 2 % en peso de la solución de concentración. Idealmente, se añade suficiente solución de NaOH de modo que la fase acuosa se ajuste a aproximadamente 1 % en peso de NaOH. Se apreciará que puede usarse alguna forma de aparato mezclador para asegurar la mezcla íntima entre la solución de NaOH y la fracción del fondo.

Obsérvese que la fracción del fondo contiene tanta agua en esta etapa del proceso que es poco práctico y demasiado costoso dirigir un nivel alto de NaOH en la fase acuosa en este punto del proceso. Por lo tanto, no se favorecen porcentajes de más de 5 % en peso de NaOH en la fase acuosa.

La cantidad de NaOH añadida puede variar, pero generalmente la solución de NaOH se añade en una relación en peso de aproximadamente 1:10 a 1:200 con relación al peso de la fracción del fondo, tal como 1:50 a 1:150, por ejemplo 1:100. Por lo tanto, si hay 16 toneladas de fracción del fondo, tal vez se requieran 130 kg de solución acuosa de NaOH en función de la concentración de NaOH presente en la solución.

La concentración real de solución de NaOH añadida también puede variar, pero puede ser generalmente de alrededor del 15 % en peso de NaOH. La concentración utilizada dependerá del contenido de agua en la fracción del fondo. En una realización preferida, la concentración de la solución de NaOH añadida será la misma que la concentración de la solución de NaOH extraída en la fase acuosa del recipiente (3) durante el proceso de la etapa (V).

Esta etapa de lavado permite la eliminación de ácidos orgánicos tales como ácido fórmico y ácido acético de la fase orgánica y fenol de la fase orgánica como las sales de sodio correspondientes. Estas sales se dividen en la fase acuosa junto con la solución de NaOH. Se ha encontrado sorprendentemente que el uso de soluciones de NaOH de baja concentración, tal como hasta 2 % en peso de NaOH en la fase acuosa es suficiente para eliminar la mayor parte de los ácidos orgánicos y fenol de la fase orgánica. Además, este nivel de NaOH permite que se produzca una separación de fases apropiada entre las fases orgánica y acuosa. Por lo tanto, la adición de más NaOH no es necesaria y daría lugar a costes adicionales.

En este punto del proceso, las fases acuosa y orgánica se separan. La fase orgánica se transfiere preferiblemente a un recipiente de separación adicional. La fase acuosa puede tratarse adicionalmente. Por ejemplo, la fase acuosa puede tratarse para recuperar fenol presente en la fase acuosa, ya que es un recurso valioso. El fenol existe como el fenolato en la fase acuosa en este punto y para recuperar el fenol, se prefiere acidificar la fase acuosa para regenerar el fenol. Esto se puede conseguir con un ácido tal como ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico está fácilmente disponible, ya que se usa generalmente como catalizador ácido en la reacción de escisión de CHP. Una vez convertido de nuevo en fenol, puede extraerse de la fase acuosa de una manera convencional, por ejemplo, mediante separación con vapor. Esto constituye un aspecto adicional de la invención.

Sin embargo, en una realización preferida, la fase acuosa se divide en este punto. Una parte de la fase acuosa se transfiere a la neutralización del producto de escisión y la otra parte a la desfenolación, donde el pH de la solución se reduce como se ha discutido anteriormente con un ácido y los fenóxidos de sodio convertidos en consecuencia en fenol que se recupera adicionalmente. El proceso de neutralización se discute más adelante. Las cantidades relativas de cada corriente no son cruciales. Sin embargo, en una realización, las proporciones en peso de cada corriente pueden ser una corriente acuosa para la neutralización de escisión de 5 a 30 % en peso, preferiblemente 15 % en peso de corriente acuosa hasta la desfenolación 70 a 95 % en peso, preferiblemente 85 % en peso.

En general, se transfiere suficiente fase acuosa a la etapa de neutralización para efectuar la neutralización. Esto obviamente reduce el requisito de agente cáustico fresco en la etapa de neutralización y representa un ahorro de costes. Obsérvese que la presencia de cualquier impureza residual en la fase acuosa no es un problema para la etapa de neutralización ya que estas impurezas se eliminan eventualmente posteriormente en el proceso.

La fase orgánica formada después del primer lavado con NaOH también se trata adicionalmente. Se transfiere preferiblemente a un recipiente de separación adicional. En la presente invención, la fase orgánica se somete entonces a una segunda etapa de lavado con agente cáustico, aunque esta vez a una concentración cáustica mucho más alta. Dado que la fase orgánica está esencialmente exenta de agua en esta etapa del proceso, es mucho más fácil poner en contacto con la fase orgánica con alta concentración de agente cáustico.

Por lo tanto, la fase orgánica se pone preferiblemente en contacto con suficiente solución de NaOH para formar una solución de 6 % en peso o más de agente cáustico en la fase acuosa del proceso en este punto, tal como 6 a 20 % en peso de solución cáustica en la fase acuosa, p. 10 a 17 % en peso de solución cáustica. Idealmente, una solución de NaOH al 15 % en peso está presente en la fase acuosa. La cantidad de solución cáustica añadida puede variar, pero preferiblemente hay suficiente para formar una fase acuosa discernible en el segundo recipiente de separación.

Por ejemplo, el segundo lavado cáustico puede representar al menos 20 % en peso de la fase orgánica presente, tal como al menos 50 % en peso. En una realización preferida, la cantidad de solución cáustica añadida tiene el mismo peso en la fase orgánica en este punto del proceso, es decir, la relación de mezcla es de aproximadamente 1:1.

- 5 También puede añadirse un exceso de solución acuosa de NaOH, por ejemplo, hasta una relación de 1:2 en peso, entre la fase orgánica y la fase acuosa. Esta adición puede tener lugar a presión y temperatura ambiente o la temperatura puede estar ligeramente elevada, por ejemplo, a 30 a 50 ° C.

10 Los inventores han encontrado sorprendentemente que todavía hay residuos de fenol en la fase orgánica antes de este segundo lavado cáustico. Con el fin de convertir dichos residuos de fenol en fenolatos y, por tanto, forzarlos a dividirse en la fase acuosa, los inventores han determinado que el uso de soluciones de NaOH de alta concentración es ideal. En una realización preferida, se utiliza una solución de NaOH al 10 % en peso o más para asegurar la conversión del fenol presente en los desechos de hidrocarburo en fenolato y, por lo tanto, dividirse en agua. Se apreciará que la concentración de NaOH en la fase acuosa después de la segunda etapa de lavado es esencialmente la misma que la concentración de NaOH en la solución de lavado, ya que no hay ninguna otra fuente significativa de agua o NaOH presente.

20 Con este nivel más alto de NaOH, cualquier fenol restante se convierte en fenóxido de sodio y se elimina de la fase orgánica en la fase acuosa. Además, se prefiere extraer una pequeña corriente de purga de la fase acuosa en este punto para suministrar el NaOH necesario para la etapa de NaOH inferior descrita anteriormente. Esta purga se puede diluir adicionalmente con agua para asegurar el contenido de agua apropiado para la primera etapa de lavado. Además, el agua se puede extraer de la fase acuosa de la siguiente etapa del proceso, como se discute más adelante, si se desea. Idealmente, la dilución tiene lugar utilizando la fase acuosa presente en la fracción del fondo.

25 De manera correspondiente, se puede alimentar NaOH fresco para mantener la concentración de NaOH al nivel más alto en el segundo proceso de lavado.

30 Por lo tanto, se puede considerar que el segundo lavado cáustico implica un sistema de circulación donde se añade NaOH al recipiente de separación, se produce la separación, se elimina la fase acuosa y se añade de nuevo al recipiente, mientras que se toma una pequeña purga que actuará como solución de NaOH para la etapa (II) y se añade agente cáustico fresco para mantener la concentración de NaOH.

35 La fase orgánica después de la segunda etapa de lavado cáustico se puede lavar posteriormente con agua, por ejemplo, en otro recipiente de separación. La fase orgánica preferiblemente libre de fenol puede tratarse para eliminar las últimas ppm restantes de NaOH disuelto. Esto se logra preferiblemente usando un lavado con agua. El agua utilizada es preferiblemente tal que su concentración de Na es inferior a 100 ppm. Cualquier NaOH en la fase orgánica se disuelve en el agua dejando una fase orgánica que contiene solo compuestos hidrocarbonados, principalmente cumeno y alfa metil estireno. La etapa de lavado con agua puede tener lugar a presión y temperatura ambiente o la temperatura puede estar ligeramente elevada, por ejemplo, a 30 a 50 °C. De nuevo, la cantidad de la fase acuosa que se necesita puede variar y no es crítica. Generalmente, el agua añadida representa al menos 20 % en peso de la fase orgánica, tal como al menos 50 % en peso.

45 La fase acuosa que resulta de esta etapa de lavado es también una fuente ideal de agua para producir la sosa cáustica de mayor concentración añadida a la segunda etapa del proceso. El agente cáustico se suministra a menudo comercialmente en una concentración más alta que la que queremos utilizar en la segunda etapa, tal como una solución cáustica al 50 % en peso o una solución cáustica al 25 % en peso. La dilución de este agente cáustico con agua fresca utiliza una gran cantidad de agua. Sin embargo, si se toma una purga de la fase acuosa de la etapa 3 del proceso para diluir el NaOH usado en el lavado con NaOH de concentración "más alta" en la etapa 2, entonces el agua se puede usar dos veces. Esta purga también mantiene la concentración de Na en la circulación de lavado por debajo de 100 ppm. Sin esta purga, el contenido de Na en el agua de lavado puede acumularse.

55 La fase orgánica, ahora libre de ácidos orgánicos, fenol y sodio, se somete a la destilación para separar los compuestos orgánicos. Ese proceso es convencional y no se discutirá más en la presente memoria. En general, el alfa-metil-estireno se hidrogena para formar cumeno y el cumeno formado durante la hidrogenación así como el cumeno ya presente en la fase orgánica se combinan y reciclan al comienzo de todo el proceso (o en alguna otra parte conveniente del proceso).

60 Se prefiere el uso de esta etapa final de lavado con agua, ya que permite que el proceso sea aún más eficiente. Con un lavado con agua no debe haber transferencia de agente cáustico a la fase orgánica. Cualquier agente cáustico puede iniciar reacciones de ensuciamiento tales como reacciones de polimerización cuando la fase orgánica se destila posteriormente para separar componentes orgánicos.

También existe el riesgo de que cualquier NaOH residual pueda retornar a la sección de oxidación de la planta.

65 Como se ha indicado anteriormente, el cumeno presente en la fase orgánica se recicla de vuelta al inicio del proceso. Además, el alfa-metil-estireno presente en la fase orgánica se hidrogena para formar cumeno y también se

recicla. Si hay NaOH presente en la fase orgánica, puede, por lo tanto, volver al inicio del proceso y, por tanto, a los reactores de oxidación a través del reciclaje de cumeno. Esto no es deseable ya que el agente cáustico cataliza la escisión del hidroperóxido de cumeno en fenol y acetona y la presencia de fenol en el reactor de oxidación se ralentiza y tal vez incluso detiene la reacción de oxidación del cumeno a CHP.

De nuevo, por lo tanto, la etapa de lavado con agua puede implicar una circulación cuando se añade agua al recipiente de separación, se produce la separación, se retira el agua y se recicla al recipiente con una purga tomada para efectuar la dilución del segundo lavado cáustico (y posiblemente el primer lavado cáustico) y se añade agua fresca para mantener el nivel del agua.

Como se ha indicado anteriormente, también se puede usar una parte de la fase acuosa formada después del lavado con agua para diluir la solución cáustica requerida para el primer lavado cáustico. Esto maximiza la utilización de agua en el proceso de la invención. Por lo tanto, el agente cáustico requerido para la primera etapa de lavado se deriva preferiblemente de la fase acuosa del segundo lavado diluido opcionalmente con la fase acuosa de la etapa de lavado con agua.

Como se ha indicado anteriormente, al menos una parte de la purga acuosa de la primera etapa de lavado cáustico que contiene bajos niveles de agente cáustico puede transferirse a una reacción de neutralización de escisión y usarse para neutralizar el catalizador ácido y los residuos de ácido formados durante la escisión de hidroperóxido de cumeno. En la operación convencional, solo se añade agente cáustico fresco al producto de escisión para causar la neutralización. Usando una corriente de reciclado, usamos menos agente cáustico y maximizamos el recurso de materia prima. La etapa de neutralización es por lo demás convencional.

Preferiblemente, como se mencionó anteriormente, la escisión del hidroperóxido de cumeno en productos de escisión (los principales son fenol y acetona) se produce a través de una reacción catalizada por ácido que hace que la mezcla del producto de escisión sea ácida. El ácido presente en esta mezcla orgánica que contiene ácido es preferiblemente un ácido inorgánico y más preferiblemente ácido sulfúrico. La concentración de ácido añadido en la mezcla del producto de escisión es de aproximadamente 0,005 a 0,2 % en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,15 % en peso. La cantidad de NaOH necesaria para la neutralización es por lo tanto fácil de calcular.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, los ácidos añadidos se neutralizan ajustando el pH de la mezcla a aproximadamente 4,5 - 6,5 usando una solución cáustica acuosa.

La temperatura durante la neutralización y la eliminación de la sal de la presente invención se mantendrá generalmente a 30-50 °C, preferiblemente a aproximadamente 40 °C.

Por lo tanto, esta invención reduce la cantidad de agente cáustico fresco utilizado en el proceso de cumeno, ya que el mismo NaOH se puede usar en las dos etapas de lavado y en la neutralización. Se minimiza el uso de agua ya que se puede utilizar la misma agua para el lavado con agua, la dilución de la primera y la segunda solución cáustica y, finalmente, también en la etapa de neutralización.

Debido al uso de dos concentraciones de disolución cáustica diferentes en etapas de lavado separadas, también se reduce la cantidad de ácido, tal como ácido sulfúrico, requerido para recuperar fenol durante la desfenolación. Como la mayor parte del fenol se extrae en la fase acuosa durante la primera etapa de lavado, se requiere menos ácido para formar fenol en comparación con la situación en la que se usa una concentración de solución cáustica más alta.

También reducimos la cantidad de agua utilizada y la cantidad de vapor requerida en la desfenolación. Debido a que se recicla parte de la fase acuosa cáustica obtenida después de la etapa (II) para la neutralización de escisión del producto, hay menos fase acuosa que acidificar para aislar fenol. Por lo tanto, utilizamos menos ácido. Además, con menos fenol para recuperar, usamos menos vapor para la extracción de fenol del agua.

Estas ventajas conducen a ahorros considerables en la planta. El consumo de agente cáustico por tonelada de fenol producido puede disminuir. El ácido, como el consumo de ácido sulfúrico por tonelada de fenol producido puede disminuir. El consumo de vapor por tonelada de fenol producido puede disminuir. El uso de agua por tonelada de fenol producido puede disminuir. También minimizamos la cantidad de agua residual producida.

La invención se describirá ahora con referencia a las figuras 1 a 3. La Figura 1 muestra una escisión de hidroperóxido de cumeno diseñada con posterior separación de fenol/acetona. La figura 2 muestra un aparato de uso en el proceso de la invención y la figura 3 muestra los caudales posibles en el aparato de la figura 2.

Descripción del proceso de lavado del hidrocarburo

En la figura 1, el hidroperóxido de cumeno se escinde en fenol y acetona en los reactores de escisión. El ácido sulfúrico se utiliza como catalizador y en el lavado de escisión se neutraliza el ácido con NaOH y se elimina la sal resultante. El producto de lavado de escisión contiene fenol, acetona, cumeno, AMS y agua disuelta. En la columna 20, el fenol en bruto que contiene algunos alquitranes fenólicos pesados e impurezas se elimina del fondo de la

columna. El producto superior se lleva a la columna 21, donde se destila parte de la acetona y se devuelve a los reactores de escisión. Esto mejora el funcionamiento de los reactores de escisión. El resto de acetona, agua, cumeno y AMS y se extrae del fondo de la columna 21 y se alimenta a la columna 1.

5 En la columna 21, se añade algo de NaOH para eliminar las impurezas de aldehído a través de la reacción de condensación aldólica (que se cataliza con NaOH). Este NaOH va con el producto del fondo a la columna 1.

10 En la columna 1, la acetona pura se separa como destilado. Debido a que la acetona, un agente disolvente, se separa de la mezcla, se forman dos fases líquidas en el fondo de la columna. Esta corriente de dos fases es la "fracción del fondo" de la etapa (I) del proceso reivindicado y se lleva al recipiente de separación 2 según el esquema de la figura 2.

15 El propósito del proceso reivindicado es eliminar agua, compuestos orgánicos, fenol y sodio del producto del fondo de la columna de acetona bruta 1 antes de llevarla a la siguiente etapa de destilación. En la siguiente etapa de destilación, los ácidos orgánicos causan corrosión y el sodio provoca el intercambio de calor y el ensuciamiento de la bandeja de destilación. El fenol no es deseado en etapas posteriores del proceso donde perturba la selectividad en los reactores.

20 Desde el fondo de la destilación 1 se produce una corriente con 45 % de agua, 43 % de cumeno y 12 % de AMS, además de algunos fenoles, ácidos orgánicos e hidróxido de sodio como impurezas. Esta corriente tiene dos fases líquidas (orgánica y acuosa) que se separan por decantación en el recipiente de separación 2. La concentración de NaOH de la fase acuosa se ajusta mediante la adición de NaOH a través del conducto (9) hasta aproximadamente el 1 % en peso. Esto se hace para eliminar ácidos orgánicos y fenol de la fase orgánica como las sales de sodio correspondientes. Estos se reparten en la fase acuosa. Es suficiente 1 % en peso de NaOH para eliminar la mayor parte de los ácidos y fenol y para permitir una separación de fases adecuada. La adición de más NaOH no es necesaria y estaría asociada a costes adicionales.

30 La fase acuosa que sale del recipiente de separación 2 a través del conducto (14) se divide en dos corrientes; una corriente que va a la neutralización del producto de escisión (no mostrada) y la otra a la desfenolación (no mostrada), donde el pH de la solución se reduce con ácido y los fenóxidos de sodio se convierten por consiguiente en fenol que se recupera adicionalmente, por ejemplo, por destilación a vapor.

35 La fase orgánica del recipiente de separación 2 se lleva al recipiente 3, donde se pone en contacto con una circulación de NaOH al 15 % en peso. Con NaOH al 15 %, el fenol restante de la fase orgánica se convierte en fenóxido de sodio y se elimina de la fase orgánica por medio de una separación en la fase acuosa. Se toma una pequeña corriente de purga de la circulación de NaOH al 15 % al recipiente de separación 2 a través del conducto (9), con el fin de mantener la concentración de NaOH al 1 % en peso. Correspondientemente, el NaOH fresco se alimenta al recipiente 3 a través del conducto (10) para mantener la concentración de NaOH al 15 % en peso en la circulación.

40 La fase orgánica libre de fenol se lleva entonces al recipiente 4, donde las pocas ppm restantes de NaOH disuelto se eliminan con un lavado con agua. El lavado con agua se realiza con una circulación de agua que contiene menos de 100 ppm de Na. Se toma una purga de esta corriente de agua para diluir NaOH al 25 % en peso en NaOH al 15 % en peso en el conducto (10). Esta purga también mantiene la concentración de Na en la circulación de lavado por debajo de 100 ppm. La fase orgánica del recipiente 4, ahora libre de ácidos orgánicos, fenol y sodio, se somete a continuación a destilación.

La Tabla 1 resume propiedades típicas en los recipientes 2, 3 y 4.

Unidad	2	3	4
T / C	40	40	40
P / bar	1	1	1
Relación fase ac./org.	0,8	1,8	0,6

50

La Tabla 2 resume la naturaleza del material en cada etapa del proceso y los flujos posibles basados en la figura 3.

Flujo	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Fase	Org+Ac	Org	Org	Org	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac	Ac
Caudal kg/h	16000	9000	9000	9000	16000	130	5000	75	125	200	1500	5500
Org	9000	9000	9000	9000								

ES 2 635 108 T3

kg/h												
Agua kg/h	7000				16000	130	5000	75	125	200	1500	5500
NaOH % en peso	0,4				15	15			25		1	1
NaOH ppm		~100	~20	5			100	100				

E es el flujo de material acuoso que sale del recipiente. 3. F es el flujo de NaOH al recipiente 2. G es el flujo de la fase acuosa que sale del recipiente 4. H es el flujo de G para diluir el NaOH que entra en I. I es el flujo de NaOH fresco. J es el flujo de agua fresca (12). K es flujo para la neutralización de escisión y L para la desfenolación.

5

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:

- 5 (I) destilar una mezcla de acetona en bruto que contiene hidrocarburos y agua para formar una fracción del fondo que contiene cumeno y/o α -metilestireno en una fase orgánica y una fase acuosa;
 (II) poner en contacto al menos una parte de dicha fracción del fondo con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 0,1 a 5 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
 10 (III) separar la fase acuosa y la fase orgánica;
 (IV) poner en contacto al menos una parte de la fase orgánica de la etapa (III) con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 6 a 20 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
 (V) separar la fase orgánica y la fase acuosa formada en la etapa (IV);
 15 (VI) lavar al menos una parte de la fase orgánica de la etapa (V) con agua.

2. Un proceso según la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso:

- 20 (I) destilar una mezcla de acetona en bruto obtenida de la escisión del hidroperóxido de cumeno y que contiene hidrocarburos y agua para formar una fracción del fondo que contiene cumeno y/o α -metilestireno en una fase orgánica y una fase acuosa;
 (II) poner en contacto dicha fracción del fondo con una solución acuosa de hidróxido metálico para proporcionar una concentración de 0,1 a 5 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
 (III) separar la fase acuosa y la fase orgánica;
 25 (IV) poner en contacto la fase orgánica de la etapa (III) con una solución acuosa de hidróxido metálico que tiene una concentración de 6 a 20 % en peso de MOH, donde M es un metal alcalino, en la fase acuosa;
 (V) separar la fase orgánica y la fase acuosa formada en la etapa (IV);
 (VI) lavar la fase orgánica de la etapa (V) con agua.

30 3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que MOH es NaOH.

4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (VI) se usa para diluir hidróxido para formar la solución de MOH requerida en la etapa (IV).

35 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (IV) se diluye con agua para formar el hidróxido añadido en la etapa (II).

40 6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (II) se utiliza para neutralizar los productos de escisión de una reacción de hidroperóxido de cumeno catalizada con ácido.

45 7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (II) se desfenoliza, donde el fenolato metálico contenido en la fase acuosa se neutraliza con el fin de convertir un fenolato en fenol y después se extrae con vapor para eliminar el fenol de la fase acuosa.

50 8. Un proceso según la reivindicación 7, en el que al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (II) se utiliza para neutralizar los productos de escisión de una reacción de hidroperóxido de cumeno catalizada con ácido y en el que al menos una parte de la fase acuosa formada después de la etapa (II) se desfenoliza y en el que de 5 a 30 % en peso de la fase acuosa pasa a la neutralización de escisión y de 70 a 95 % en peso de la fase acuosa pasa a la desfenolación.

55 9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de MOH en la fase acuosa en la etapa (II) es del 1 % en peso.

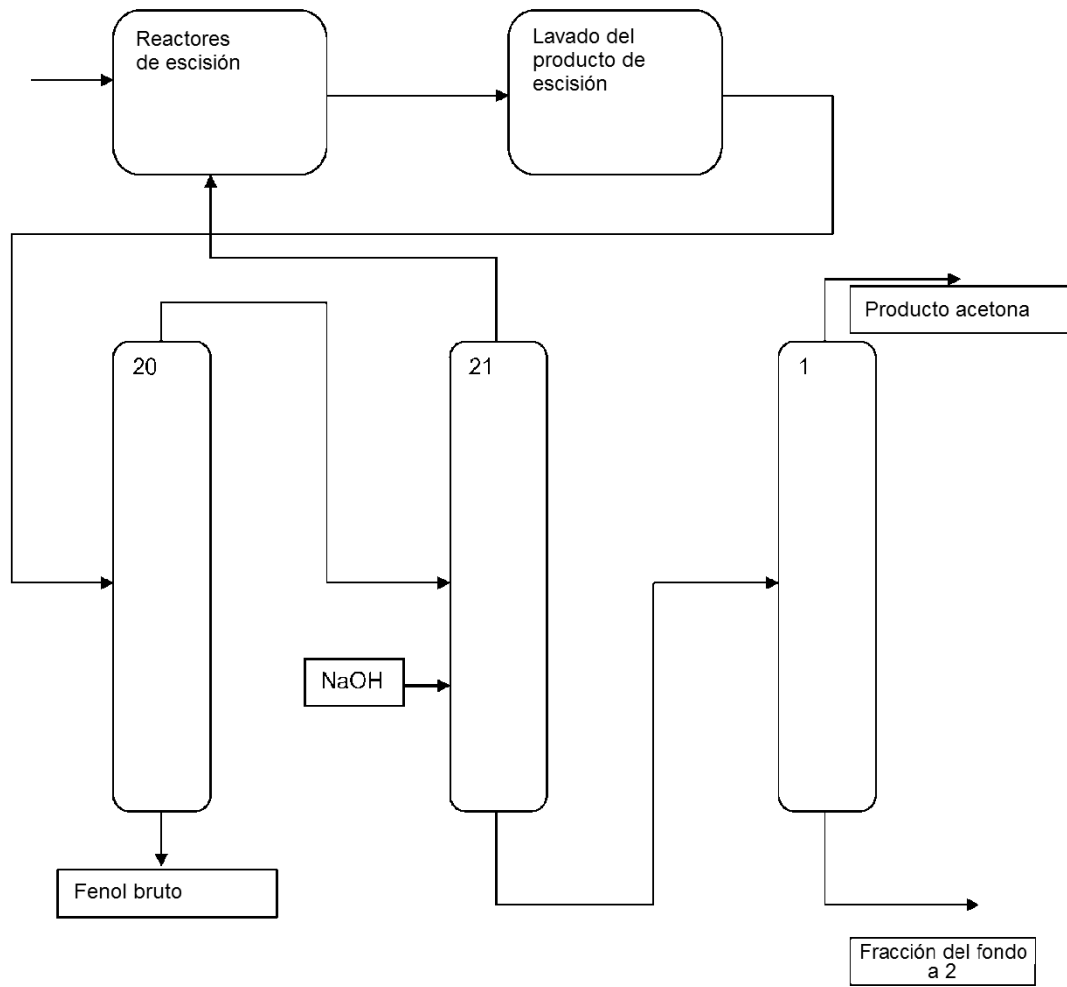
10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de MOH en la fase acuosa en la etapa (IV) es del 15 % en peso.

60 11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura en al menos una de las etapas (II), (IV) o (VI) es de 30 a 50 °C.

65 12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en al menos una de las etapas (II), (IV) o (VI) es la presión atmosférica.

13. Un aparato adecuado para llevar a cabo un proceso según las reivindicaciones 1 a 12, que comprende:
- una columna de destilación de acetona (1);
 - un conducto (6) para transportar la fracción del fondo de la columna (1) a un recipiente de separación (2);
 - un conducto (9) para añadir NaOH al recipiente de separación (2);
- 5
- un conducto (7) para transportar la fase orgánica del recipiente (2) al recipiente de separación (3);
 - un conducto (10) para añadir NaOH al recipiente de separación (3);
 - un conducto (8) para transportar la fase orgánica del recipiente (3) al recipiente de separación (4);
 - un conducto (12) para añadir agua al recipiente (4);
- 10
- un conducto (11) para transportar la al menos una parte de la fase acuosa del recipiente (4) para diluir el NaOH añadido a través del conducto (10).
14. Un aparato según la reivindicación 13, que comprende además al menos uno de:
- un conducto (13) para transportar al menos una parte de la fase acuosa que contiene MOH del recipiente (3) para añadirla al recipiente (2) a través del conducto (9) y
- 15
- un conducto (14) para transportar al menos una parte de la fase acuosa del recipiente (2) para la neutralización del producto de escisión de la escisión del hidroperóxido de cumeno.
- 20
15. Un aparato según la reivindicación 13 o 14, que comprende además un conducto para transportar al menos una parte de la fase acuosa del recipiente (2) a la desfenolación.

Figura 1:



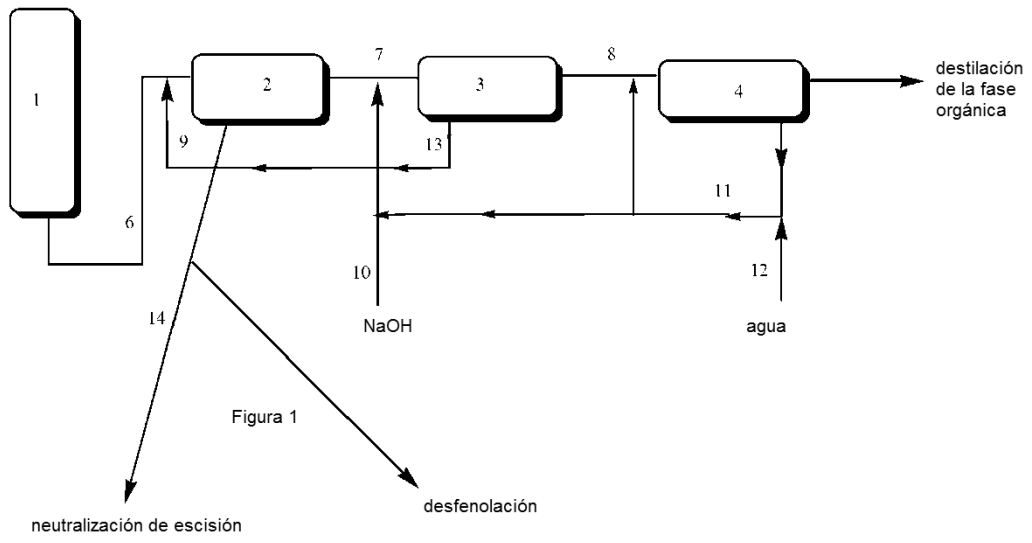


Figura 2

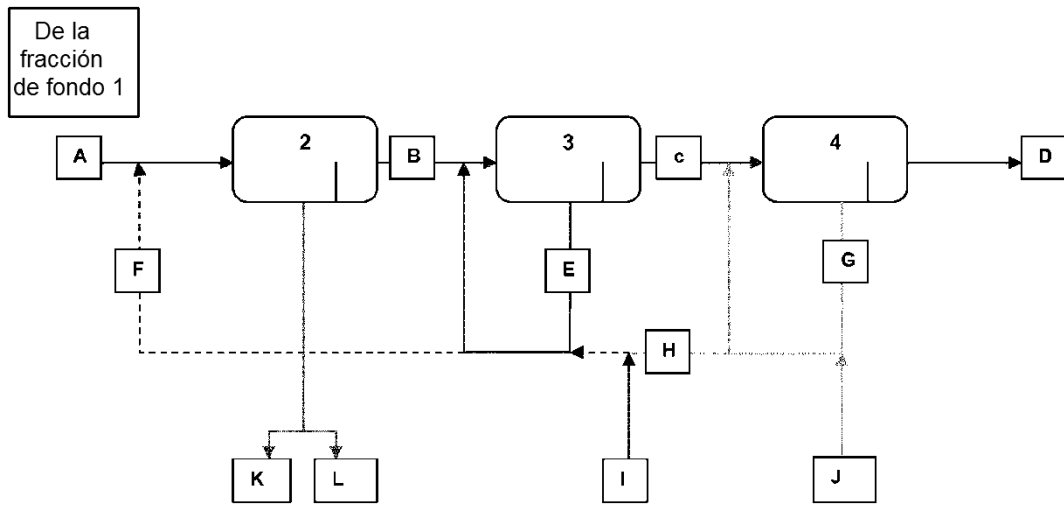


Figura 3