

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 993**

51 Int. Cl.:

B01D 17/04 (2006.01)

C07C 407/00 (2006.01)

C07C 7/11 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.12.2014 PCT/EP2014/079480**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2015 WO15101641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.12.2014 E 14828172 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3089802**

54 Título: **Mejoras respecto a la producción de óxido de alquileo**

30 Prioridad:

03.01.2014 EP 14150139

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

29.05.2018

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague , NL**

72 Inventor/es:

**VAN MOURIK, ARIAN y
PLOEMEN, INGMAR, HUBERTUS, JOSEPHINA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 669 993 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

Mejoras respecto a la producción de óxido de alquileno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un óxido de alquileno.

5 Antecedentes de la invención

Como se describe en EP 345856 A1, los óxidos de alquileno pueden prepararse poniendo en contacto un hidroperóxido de alquil fenilo con un alqueno para obtener un óxido de alquileno y un alcohol fenil alquílico. El alcohol fenil alquílico puede convertirse entonces por deshidratación en el alqueno aromático correspondiente.

10 Los procesos de epoxidación y deshidratación mencionados anteriormente se emplean típicamente en la coproducción de óxido de propileno y estireno a partir de hidroperóxido de etil benceno y propileno.

15 Los hidroperóxidos de alquil fenilo usados en dichas reacciones de epoxidación pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto alquil arilo y oxígeno para producir una mezcla de reacción que comprende hidroperóxido de alquil fenilo, compuesto alquil arilo y oxígeno. La mezcla de reacción puede separarse en una fase líquida que comprende hidroperóxido de alquil fenilo y una fase de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno. La fase líquida que comprende el producto hidroperóxido de alquil fenilo deseado puede usarse entonces en la preparación del óxido de alquileno. La fase de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno puede condensarse y el condensado reciclarse al menos parcialmente para preparar más hidroperóxido de alquil fenilo.

Si la oxidación del compuesto alquil arilo se produce con baja selectividad, entonces la reacción también puede producir subproductos tales como alcohol fenil alquílico y alquil fenil cetona.

20 Además del hidroperóxido de alquil fenilo deseado y los subproductos mencionados anteriormente, se crea un amplio rango de contaminantes adicionales durante la oxidación de los compuestos alquil arilo. Aunque la mayor parte de estos contaminantes están presentes en cantidades pequeñas, se ha encontrado especialmente que la presencia de los ácidos orgánicos causa problemas en el uso adicional del hidroperóxido de alquil fenilo en la epoxidación. Por lo tanto, se conoce la puesta en contacto de la fase líquida de la mezcla de reacción con una base acuosa en una cantidad suficiente como para neutralizar los componentes ácidos, p. ej., como se describe en WO 2004/076408 A2. Posteriormente, la mezcla resultante puede separarse en fases en fases acuosa y orgánica (hidrocarbonacea) separadas. La fase orgánica, que contiene algo de base, puede lavarse entonces con agua para separar adicionalmente los materiales básicos, p. ej., como se describe en WO 2007/116046 A1.

30 En las circunstancias en las que es deseable coproducir óxidos de alquileno y alquenos aromáticos, es posible entonces convertir los subproductos alcohol fenil alquílico y alquil fenil cetona que resultan de la oxidación de los compuestos alquil arilo en sus alquenos aromáticos correspondientes, incrementando de esta manera el rendimiento global de alqueno aromático a partir del proceso integrado para producir óxido de alquileno y alqueno aromático.

35 Sin embargo, hay veces en las que las condiciones del mercado no favorecen la coproducción de alquenos aromáticos junto con óxido de alquileno. En dichas circunstancias, es deseable minimizar la cantidad de alcohol fenil alquílico y alquil fenil cetona coproducida durante la oxidación del compuesto alquil arilo. Es decir, mediante la mejora de la selectividad de la oxidación del compuesto alquil arilo al hidroperóxido de alquil fenilo correspondiente, es posible producir más óxido de alquileno por cada molécula de alqueno aromático coproducida.

40 Además, es deseable mejorar la selectividad de la oxidación del compuesto alquil arilo al hidroperóxido de alquil fenilo correspondiente con el fin de reducir la formación de determinados contaminantes indeseables que también reducen el rendimiento global de la carga de alimentación. Es decir, mediante la mejora de la selectividad de la oxidación del compuesto alquil arilo al hidroperóxido de alquil fenilo correspondiente, es posible disminuir el consumo global del compuesto alquil arilo por cada molécula de óxido de alquileno producida.

45 Por ejemplo, respecto a la coproducción de óxido de propileno y estireno a partir de hidroperóxido de etil benceno, la formación de 1-feniletanol y acetofenona durante la oxidación de etilbenceno incrementará la producción global de estireno frente al óxido de propileno en un proceso integrado. Sin embargo, en momentos en los que la demanda del mercado para estireno es baja, es preferible minimizar la formación de dichos subproductos con el fin de poder incrementar la producción de óxido de propileno por cada molécula de estireno coproducida.

50 En la preparación de hidroperóxido de etil benceno según el proceso general anterior en una escala industrial, se ha observado una caída de la selectividad durante un tiempo prolongado, como una tendencia progresiva. Sin embargo, por las razones descritas anteriormente, es importante una alta selectividad de reacción de oxidación en un contexto industrial en la fabricación de óxido de alquileno. Así, incluso pequeñas pérdidas en la selectividad durante la reacción de oxidación mencionada anteriormente pueden tener un impacto importante en la economía de la producción de óxido de alquileno a partir de la misma. Además, es necesario minimizar en cualquier momento las cantidades menores de subproductos que no pueden convertirse bien en óxido de propileno o estireno que se

forman durante la etapa de oxidación con el fin de maximizar la economía global del proceso.

Es un objeto de la invención abordar las caídas de la selectividad durante la preparación de hidroperóxido de alquil fenilo a partir del compuesto alquil arilo y oxígeno, mejorando de esta manera la selectividad global de un proceso para preparar un óxido de alquileo mediante la producción de más óxido de alquileo por cada molécula de alqueno aromático coproducida y minimizando la cantidad de desecho.

Declaraciones de la invención

Después de una investigación exhaustiva, se ha encontrado ahora que puede producirse una caída de la selectividad en la preparación de hidroperóxido de alquil fenilo como resultado del contenido de metal alcalino en una corriente reciclada que comprende el compuesto alquil arilo.

En particular, se encontró que una caída de la selectividad observada en la preparación de hidroperóxido de etil benceno estaba ligada al suministro de oxígeno en un reactor de oxidación, causada por ensuciamiento. Se encontró que el ensuciamiento, a su vez, estaba causado por metal alcalino en una corriente de etilbenceno reciclada. El metal alcalino en la corriente de etilbenceno reciclada se originó a partir de la neutralización de dicha corriente con una disolución acuosa básica, que se realizó para reducir los contaminantes ácidos.

Los aspectos de la invención residen en el reconocimiento y resolución ventajosa de este problema, dando lugar a beneficios sorprendentes en la selectividad global en la fabricación de óxido de alquileo por cada molécula de alqueno aromático coproducida.

A partir de un aspecto, la invención proporciona un proceso para preparar un óxido de alquileo que comprende preparar un hidroperóxido de alquil fenilo y poner en contacto el hidroperóxido de alquil fenilo con un alqueno en una reacción de epoxidación para obtener un óxido de alquileo y un alcohol fenil alquílico, en donde el hidroperóxido de alquil fenilo se prepara por un proceso que comprende:

(a) hacer reaccionar un compuesto alquil arilo y oxígeno para producir una mezcla de reacción que comprende hidroperóxido de alquil fenilo, compuesto alquil arilo y oxígeno;

(b) separar al menos una parte de la mezcla de reacción en una corriente de producto que comprende hidroperóxido de alquil fenilo y una corriente que comprende el compuesto alquil arilo;

(c) mezclar al menos una parte de la corriente de compuesto alquil arilo separada con una disolución acuosa básica;

(d) separar al menos una parte de la mezcla de la etapa (c) con la ayuda de un separador coalescente para obtener una fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo y una fase acuosa separada; y

(e) reciclar al menos una parte de la fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo a la etapa (a).

Se ha encontrado que la separación de la mezcla de la etapa (c) con un separador coalescente mitiga el ensuciamiento durante la etapa (a), lo que se ha encontrado que a su vez ayuda a mantener la selectividad del proceso hacia el producto hidroperóxido de alquil fenilo.

El compuesto alquil arilo usado en la presente invención puede ser, en principio, cualquier compuesto alquil arilo capaz de ser oxidado para formar un hidroperóxido de alquil fenilo. Ventajosamente, el compuesto alquil arilo puede comprender o consistir en carbono e hidrógeno. Los compuestos alquil arilo que se usan lo más frecuentemente son compuestos benceno que contienen al menos 1 sustituyente alquilo, sustituyente alquilo que contiene en el intervalo de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente, en el intervalo de 2 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente, el compuesto benceno contiene, de promedio, de 1 a 2 sustituyentes. Los compuestos alquil arilo más preferidos son etilbenceno, cumeno, sec-butilbenceno y di(iso-propil)benceno. Lo más preferiblemente, el compuesto alquil arilo es etilbenceno. Cuando se usa el etilbenceno como el compuesto alquil arilo, el proceso puede usarse para preparar hidroperóxido de etilbenceno. Es decir, en una realización preferida de la presente invención, el compuesto alquil arilo es etilbenceno y el hidroperóxido de alquil fenilo es hidroperóxido de etil benceno.

La oxidación del compuesto alquil arilo en la etapa (a) del proceso puede llevarse a cabo de cualquier manera adecuada conocida en la técnica. La reacción con oxígeno puede conseguirse adecuadamente poniendo en contacto el compuesto alquil arilo con un gas o mezcla de gases que contiene oxígeno, tal como, por ejemplo, aire. La oxidación puede llevarse a cabo en la fase líquida en presencia de un diluyente. El diluyente puede ser un compuesto presente necesariamente durante la reacción. Por ejemplo, si el compuesto alquil arilo es etilbenceno, el diluyente puede ser también etilbenceno. En una realización, la etapa (a) puede implicar así preparar una disolución de hidroperóxido de etil benceno en etilbenceno. Otros diluyentes adecuados pueden ser compuestos que son líquidos bajo las condiciones de la reacción y que no reaccionan significativamente con los materiales de partida y producto obtenido.

La mezcla de reacción producida en la etapa (a) a partir de la oxidación todavía comprende oxígeno. Típicamente,

una parte de vapor de la mezcla de reacción comprende oxígeno (típicamente mezclado con otros gases del aire), así como vapor del compuesto alquil arilo.

5 En la etapa (b) del proceso, al menos una parte de la mezcla de reacción y, opcionalmente, la totalidad de esta, se separa en una corriente que comprende el hidroperóxido de alquil fenilo y una corriente que comprende el compuesto alquil arilo. Adecuadamente, la etapa (b) puede comprender separar al menos una parte de la mezcla de reacción en: una corriente líquida que comprende el hidroperóxido de alquil fenilo y el compuesto alquil arilo; y una corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno. Convenientemente, la etapa (b) puede realizarse en una zona de oxidación, p. ej., un reactor de oxidación, en donde se realiza la etapa (a). Por ejemplo, una corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno puede obtenerse como una corriente de efluente gaseoso a partir de dicha zona o reactor.

10 Antes de la etapa (c), al menos parte de la corriente que comprende el compuesto alquil arilo, y opcionalmente la totalidad de esta, puede someterse opcionalmente a una o más etapas preliminares, por ejemplo, una etapa de recuperación de calor. En una realización en la que dicha corriente es una corriente de vapor (p. ej., efluente gaseoso), la etapa de recuperación de calor puede comprender poner en contacto al menos una parte de dicha corriente con una alimentación líquida de compuesto alquil arilo usada en la etapa (a).

15 Además del hidroperóxido orgánico deseado, se crea un amplio rango de contaminantes durante la oxidación de los compuestos alquil arilo. Estos contaminantes se encuentran tanto en la corriente de producto como en la corriente separada que comprende el compuesto alquil arilo. Aunque la mayor parte de los contaminantes están presentes en cantidades pequeñas, se ha encontrado especialmente que la presencia de ácidos orgánicos causa problemas en el uso adicional del producto hidroperóxido. La eliminación de dichos contaminantes de la corriente del producto se conoce, por lo tanto, por ejemplo, a partir de US 5883268 A y WO 2007/116046 A1.

20 Para reducir la cantidad de contaminantes en la corriente separada que comprende el compuesto alquil arilo, el proceso comprende mezclar al menos una parte de la corriente del compuesto alquil arilo separada, y opcionalmente la totalidad de esta, con una disolución acuosa básica en la etapa (c). Cuando la corriente del compuesto alquil arilo separada está en forma de vapor, al menos una parte de la corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno puede condensarse y ponerse en contacto con la disolución acuosa básica en la etapa (c) para formar una mezcla líquida para la separación y reciclado en las etapas (d) y (e). Convenientemente, las partes condensables de la corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo pueden condensarse poniendo en contacto dicha corriente con la disolución acuosa básica en la etapa (c).

25 Por "mezclado" se entiende que la corriente que comprende el compuesto alquil arilo y la disolución acuosa básica se ponen en contacto entre sí de una manera tal que se obtiene una mezcla de las dos. Mediante el mezclado, puede crearse un área de interfase grande entre la corriente que comprende el compuesto alquil arilo y la disolución acuosa, lo que permite la transferencia de masa. El mezclado en la etapa (c) puede llevarse a cabo de cualquier manera que el experto en la técnica sepa que es adecuada para dicho proceso, incluyendo, por ejemplo, mediante un mezclador estático, un tanque agitado, una columna con bandejas o empaquetada o mediante dispositivos de contacto fibrosos.

30 Preferiblemente, se usa una disolución acuosa básica que contiene uno o más compuestos de metal alcalino. Las fuentes de álcali adecuadas para uso en la disolución acuosa de metal alcalino incluyen hidróxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino e hidrógeno carbonatos de metal alcalino. Los ejemplos de estos compuestos son NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 y KHCO_3 .

35 A la vista de su fácil disponibilidad, se prefiere usar NaOH y/o Na_2CO_3 . La cantidad de metal alcalino presente en la disolución acuosa de metal alcalino puede variar ampliamente. Preferiblemente, se usan concentraciones del 1 al 30 % p/p de metal alcalino y más preferiblemente concentraciones del 10 al 25 % p/p de metal alcalino sobre la base de la disolución acuosa total.

40 En una realización, la etapa (c) comprende dispersar al menos parte de la corriente que comprende el compuesto alquil arilo, y opcionalmente la totalidad de esta, en la disolución acuosa básica de manera que la mezcla obtenida es una dispersión de gotitas orgánicas en una fase acuosa.

45 En una realización, la etapa (c) comprende dispersar la disolución acuosa básica en al menos parte de la corriente que comprende el compuesto alquil arilo, y opcionalmente la totalidad de esta, de manera que la mezcla obtenida es una dispersión de gotitas de disolución acuosa básica en una fase orgánica.

50 La disolución acuosa básica comprende típicamente metal alcalino y así introduce una cantidad de metal alcalino en la corriente que comprende el compuesto alquil arilo, que puede carecer de otra manera sustancialmente de metal alcalino. Así, aunque la cantidad de ácidos orgánicos puede disminuirse por el lavado del metal alcalino, la cantidad de contaminantes de metal alcalino se incrementa.

55 Como se ha dicho anteriormente, se ha apreciado que los contaminantes en la corriente que comprende el compuesto alquil arilo dan lugar a ensuciamiento en el reciclado a la etapa de oxidación (a). En la etapa (d), el proceso comprende, por lo tanto, separar al menos parte de la mezcla obtenida en la etapa (c), y opcionalmente la

totalidad de esta, con la ayuda de un separador coalescente para obtener una fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo y una fase acuosa separada, antes de que la fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo se recicle a la etapa (a).

5 Por separación "con la ayuda de un separador coalescente" se quiere decir que el proceso de separación comprende al menos una etapa en la que un separador coalescente se pone en contacto con al menos una parte de la mezcla o una parte preseparada de esta. El separador coalescente potencia la eficiencia de la separación y la efectividad de la etapa (d) y se ha encontrado que aborda el problema de ensuciamiento de las entradas de aire en el reactor y finalmente el problema resultante de una caída de la selectividad.

10 Ventajosamente, la mezcla obtenida en la etapa (c) puede separarse en la etapa (d) de manera que la fase orgánica tiene un contenido de metal alcalino de menos de 20 ppm en peso, preferiblemente menos de 5 ppm en peso, lo más preferiblemente menos de 3 ppm en peso.

15 En una realización, el proceso comprende, en la etapa (d), pasar al menos una parte de la mezcla de la etapa (c), y opcionalmente la totalidad de esta, a un recipiente de separación de fases con el fin de separar una cantidad de la fase acuosa de esta, p. ej., mediante la sedimentación y separación de fases, y posteriormente pasar una parte remanente (predominantemente orgánica) de la mezcla, resultante de esta separación, al separador coalescente para separar una cantidad adicional de la fase acuosa de esta. Así, el separador coalescente puede actuar ventajosamente en sinergia con un recipiente de separación de fases o sedimentación preliminar.

20 Si se desea, la mezcla obtenida en la etapa (c) puede filtrarse adicionalmente o alternativamente a través de un filtro antes de ponerse en contacto con el separador coalescente. Dichos filtros tienen generalmente aberturas como máximo de 20 micrómetros, preferiblemente como máximo de 10 micrómetros.

El separador coalescente puede ser de cualquier tipo adecuado. En una realización, el separador coalescente comprende fibras seleccionadas de metal (p. ej., acero), fibras poliméricas, papel plegado tratado con silicio y combinaciones de estos. En una realización, el separador coalescente comprende fibras de fluoropolímero.

25 El separador coalescente para uso en la presente invención puede ser cualquier separador coalescente que un experto en la técnica sepa que es adecuado.

El separador coalescente se pondrá frecuentemente en un recipiente de separación, es decir, un recipiente en donde puede llevarse a cabo la separación de la fase acuosa y la fase orgánica. Ventajosamente, al menos una parte de la mezcla obtenida de la etapa (c), o una parte preseparada de esta, puede pasarse a través de dicho recipiente de separación con separador coalescente.

30 Los recipientes de separación en los que puede usarse el separador coalescente incluyen recipientes verticales u horizontales. Un recipiente de separación puede comprender uno o más separadores coalescentes. En una realización, un recipiente de separación comprende de 1 a 50, p. ej., de 1 a 10 separadores coalescentes. Dichos separadores coalescentes pueden estar localizados en dicho recipiente de separación de cualquier manera conocida por el experto en la técnica. Por ejemplo, dichos separadores coalescentes pueden estar localizados horizontalmente, diagonalmente o verticalmente en el recipiente de separación. En una realización preferida, la mezcla, o una parte preseparada de esta, fluye a través del separador coalescente en una dirección esencialmente horizontal a través de un recipiente de separación esencialmente horizontal.

35 El recipiente de separación con separador coalescente puede contener uno o más separadores coalescentes, por ejemplo, en la forma de un separador coalescente en rejilla o un separador coalescente en cartucho. El uso de cartuchos puede ser ventajoso si se desea un área de contacto mayor. Un área de contacto mayor permite velocidades espaciales menores.

40 El recipiente de separación con separador coalescente puede comprender un manguito o sumidero aguas abajo de uno o más separadores coalescentes para potenciar la separación de fases y permitir una retirada controlada de la fase acuosa separada.

45 Los separadores coalescentes adecuados se describen, por ejemplo, en "Liquid-Liquid coalescer Design Manual" de ACS Industries, LP, Houston, Tejas, EEUU. Los separadores coalescentes adecuados también están disponibles comercialmente, por ejemplo, en Facet (TM) o Pall (TM) Corporation.

50 El separador coalescente para uso en la presente invención puede usarse de la manera convencional como conocen los expertos en la técnica. Es habitual monitorizar la caída de la presión en un separador coalescente durante la operación. Si la caída de la presión se ha vuelto inaceptable, el separador coalescente puede limpiarse, por ejemplo, por retrolavado.

55 La separación de la fase orgánica y la fase acuosa en la etapa (d) se lleva a cabo preferiblemente de una manera continua. En una realización, al menos una parte de la mezcla obtenida en la etapa (c), o una parte preseparada de esta, se alimenta en un separador coalescente a un flujo de masa en el intervalo de 5 a 50 m³/hr/m², por ejemplo, en el intervalo de 15 a 25 m³/hr/m². La presión usada durante la separación puede variar ampliamente. La separación

se lleva a cabo preferiblemente en la fase líquida preferiblemente a una presión en el intervalo de 0,01 a 80 bares, más preferiblemente en un intervalo de 0,1 a 17 bares. Preferiblemente, la separación de la fase orgánica y la fase acuosa en la etapa (d) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 0 °C a 150 °C, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 100 °C, e incluso más preferiblemente en el intervalo de 40 °C a 80 °C.

- 5 En una etapa del proceso adicional (f), al menos parte de la corriente que comprende el hidroperóxido de alquil arilo, y opcionalmente la totalidad de esta, puede someterse a concentración y/o purificación para obtener un producto de hidroperóxido de alquil arilo y entonces ponerse en contacto con un alqueno en una etapa de epoxidación para obtener óxido de alquileo y un alcohol aril alquílico.

- 10 Por ejemplo, la corriente puede ponerse en contacto con una base acuosa, lavarse con agua y la mezcla resultante separarse con la ayuda de un separador coalescente para formar una fase de producto orgánica que comprende el producto de hidroperóxido de alquil arilo.

- 15 En el proceso de la presente invención, el hidroperóxido de alquil arilo se pone en contacto con un alqueno para obtener un óxido de alquileo, mediante lo cual el hidroperóxido de alquil arilo se convierte en su alcohol correspondiente. Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. Un ejemplo de un catalizador homogéneo es un catalizador que comprende molibdeno. Un catalizador heterogéneo preferido para dicho proceso comprende titanio en sílice y/o silicato y/o silicalito. Los catalizadores preferidos adicionales se describen, por ejemplo, en EP 345856 A1. La reacción se realiza generalmente a temperaturas y presiones moderadas, en particular, a temperaturas en el intervalo de 25 a 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 135 °C. La presión precisa no es crítica siempre que sea suficiente para mantener la mezcla de reacción como un líquido o como una mezcla de vapor y líquido. En general, las presiones pueden estar en el intervalo de 1 a 100 bares, preferiblemente en el intervalo de 20 a 80 bares. El óxido de alquileo puede separarse del producto de la reacción de cualquier manera que un experto en la técnica sepa que es adecuada. Por ejemplo, el producto líquido de la reacción puede procesarse por destilación fraccionada y/o extracción selectiva. El disolvente, el catalizador y cualquier alqueno o hidroperóxido que no haya reaccionado pueden reciclarse para una utilización adicional.
- 20
- 25

- Preferiblemente, el compuesto alquil arilo para uso en la presente invención es etilbenceno, que se convierte en la etapa (f) en 1-feniletanol. Si el compuesto alquil arilo es etilbenceno dicho proceso comprende además generalmente: (g) separar al menos parte del 1-feniletanol de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (f), y (h) convertir el 1-feniletanol obtenido en la etapa g) en estireno. Los procesos que pueden usarse para esta etapa se han descrito en WO 99/42425 A y WO 99/42426 A. Sin embargo, en principio, puede usarse cualquier proceso adecuado conocido por un experto en la técnica.
- 30

- Alternativamente, por ejemplo, cuando se usa cumeno como el compuesto alquil arilo para la oxidación, el alcohol obtenido después de la epoxidación con el hidroperóxido puede recuperarse del producto de la epoxidación y experimentar deshidratación / hidrogenación o hidrogenolisis para formar cumeno de nuevo y reciclarse a la etapa (a).
- 35

El alcohol fenil alquílico producido en el proceso de la presente invención puede deshidratarse adicionalmente o someterse a hidrogenolisis para producir el fenilalquilo que puede reciclarse, evitando así completamente la formación del coproducto.

- 40 El alqueno usado en el proceso de la presente invención dependerá del óxido de alquileo que se va a preparar. Preferiblemente, el alqueno contiene de 2 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. En una realización preferida de la presente invención, el alqueno es propileno y el óxido de alquileo correspondiente es óxido de propileno.

- Los procesos y catalizadores que pueden usarse para la etapa de epoxidación se han descrito en EP 0345856 A1, WO 2005/005402 A1, WO 2005/016903 A1 y WO 2007/128666 A1. Sin embargo, en principio, puede usarse cualquier proceso y catalizadores adecuados conocidos por un experto en la técnica.
- 45

El aparato para uso en el proceso de la presente invención, p. ej., una configuración industrial, comprende:

- un sistema de reactor para hacer reaccionar el compuesto alquil arilo y el oxígeno para proporcionar una corriente de producto líquida que comprende el hidroperóxido de alquil arilo y el compuesto alquil arilo y una corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno;
- 50 una columna de condensación para condensar y poner en contacto al menos parte de la corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y el oxígeno con una disolución acuosa básica para obtener una corriente condensada neutralizada que comprende el compuesto alquil arilo y una corriente de vapor depurada;
- un sistema de separación que comprende un separador coalescente para separar al menos parte de la corriente condensada neutralizada en fase acuosa usada y una corriente de compuesto alquil arilo purificada; y
- 55

un conducto de reciclado para reciclar al menos parte de la corriente de compuesto alquil arilo purificada al sistema de reactor.

El aparato puede disponerse o configurarse para llevar a cabo cualquiera de las etapas del proceso descritas anteriormente en la presente memoria.

- 5 Los aspectos de la presente descripción también prevén el reemplazo del separador coalescente con otro componente que sirve para el mismo o un propósito similar. Por ejemplo, la eliminación del metal alcalino hasta niveles como se ha definido anteriormente en la presente memoria también podría conseguirse con una centrifuga.

Así, a partir de otro aspecto adicional de la descripción, se proporciona un proceso para preparar un óxido de alquileno que comprende preparar un hidroperóxido de alquil fenilo y poner en contacto el hidroperóxido de alquil fenilo con un alqueno en una reacción de epoxidación para obtener un óxido de alquileno y un alcohol fenil alquílico, en donde el hidroperóxido de alquil fenilo se prepara por un proceso que comprende:

- (a) hacer reaccionar un compuesto alquil arilo y oxígeno para producir una mezcla de reacción que comprende hidroperóxido de alquil fenilo, compuesto alquil arilo y oxígeno;
- 15 (b) separar al menos una parte de la mezcla de reacción en una corriente de producto que comprende el hidroperóxido de alquil fenilo y una corriente que comprende el compuesto alquil arilo;
- (c) mezclar al menos una parte de la corriente de compuesto alquil arilo separada con una disolución acuosa básica;
- (d) separar al menos una parte de la mezcla de la etapa (c) para obtener una fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo y menos de 5 ppm en peso de metal alcalino y una fase acuosa separada; y
- 20 (e) reciclar al menos una parte de la fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo a la etapa (a).

En una realización preferida del proceso de la presente invención, el alcohol fenil alquílico y/o la alquil fenil cetona producida durante la etapa (a) y/o la reacción de epoxidación posterior se convierte en el alqueno aromático correspondiente.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprenden" y "contienen" y las variaciones de las palabras, por ejemplo, "que comprenden" y "comprende", significan "incluyendo pero no limitado a" y no excluyen otros restos, aditivos, componentes, números enteros o etapas. Además, el singular engloba el plural a no ser que el contexto requiera otra cosa: en particular, cuando se usa el artículo indefinido, debe entenderse que la memoria descriptiva contempla la pluralidad, así como la singularidad, a no ser que el contexto requiera otra cosa. Cuando se citan los límites superior e inferior para una propiedad, entonces también puede sobrentenderse un intervalo de valores definido por una combinación de cualquiera de los límites superiores con cualquiera de los límites inferiores.

En esta memoria descriptiva, las referencias a propiedades lo son - a no ser que se afirme otra cosa - a propiedades medidas en condiciones ambientales, es decir, a presión atmosférica y a una temperatura de aproximadamente 20 °C.

Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora adicionalmente con referencia a los dibujos adjuntos de los cuales:

40 La Figura 1 es una vista esquemática de una configuración industrial para preparar hidroperóxido de etil benceno en donde se observó una caída de la selectividad;

La Figura 2 es una vista esquemática de una configuración industrial para preparar hidroperóxido de etil benceno según las etapas (a) a (e) del proceso de la presente invención.

Descripción Detallada

A. Identificación del Problema de la Caída de la Selectividad

45 Se observó una disminución de la selectividad en una configuración industrial para preparar hidroperóxido de etil benceno mostrada esquemáticamente en la Figura 1.

La configuración industrial 2 comprendía un sistema de reactor convencional 1 de cuatro reactores en serie (mostrado esquemáticamente como uno en la Figura 1) para hacer reaccionar una corriente calentada de etil benceno (EB) 8 y oxígeno (O₂) en una corriente de aire 5, para proporcionar una mezcla de reacción 7 que comprendía hidroperóxido de etil benceno (EBHP), etil benceno y oxígeno.

La mezcla de reacción 7 se separó en el sistema de reactor 1 en una corriente de producto líquida 9 que comprendía EBHP y EB, retirada del reactor para una purificación adicional hasta un producto final y una corriente de vapor (efluente gaseoso) 6 que comprendía EB y oxígeno/aire.

5 La corriente de vapor 6 se alimentó desde el sistema de reactor a una columna de recuperación de calor 4, donde se puso en contacto con EB líquido 3, 26 que se va a alimentar al sistema de reactor 1 como la corriente calentada de etil benceno 8.

A partir de la columna de recuperación de calor 4, la corriente de vapor remanente 10 se pasó a una columna de condensación 12 para poner en contacto la corriente de vapor 10 con una corriente de disolución acuosa básica 14 para obtener una corriente condensada neutralizada 16 y gas de purga 17.

10 La corriente condensada neutralizada 16 se pasó a un sistema de separación 18 que comprendía un recipiente de separación de fases convencional 20. En este recipiente 20 la corriente condensada neutralizada se separó en fase acuosa usada 24 y una corriente de etil benceno purificada 26.

La corriente de etil benceno purificada 26 se recicló a la columna de recuperación de calor 4 y finalmente al sistema de reactor a través de la corriente líquida calentada 8.

15 En esta configuración 2, se observó una tendencia progresiva descendente de la selectividad de la reacción hacia el hidroperóxido de etilbenceno en el sistema de reactor durante un periodo de tiempo.

La investigación sobre las razones para dicha caída progresiva de la selectividad no fue directa. Un gran número de variables estaban en juego durante la producción industrial, particularmente porque las caídas de la selectividad están frecuentemente enmascaradas por ajustes automáticos durante un tiempo considerable.

20 Entre muchas causas posibles para las caídas de la selectividad, se investigó el impacto de las irregularidades en el flujo de aire. El impacto de dichas irregularidades está enmascarado en la operación industrial por ajustes en las aperturas de la válvula del control del aire y/o presión del compresor.

25 Para estudiar el impacto de las irregularidades en el flujo de aire, se creó una simulación de un sistema de reactor que comprende cuatro reactores para comparar el impacto del flujo de oxígeno "regular" y "desigual" a los reactores sobre la base mostrada en la Tabla 1. El flujo desigual se simuló variando las concentraciones de oxígeno en las corrientes de efluente gaseoso que surgen de diferentes secciones de los reactores.

Tabla 1

Entradas de aire en el reactor	Conc O₂ (% en vol)-flujo regular	Conc O₂ (% en vol)-flujo desigual
Reactor 1, Sección 1	5,34	4,94
Reactor 1, Sección 2	5,50	5,90
Reactor 2, Sección 1	5,50	5,10
Reactor 2, Sección 2	5,50	5,90
Reactor 3, Sección 1	5,50	5,10
Reactor 3, Sección 2	5,50	5,90
Reactor 4, Sección 1	5,50	5,10
Reactor 4, Sección 2	5,50	5,90

30 Bajo estas diferentes condiciones de flujo de oxígeno, pero con todas las demás variables constantes, la simulación devolvió las predicciones de resultados del sistema de reactor como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	Composición obtenida con flujo de O ₂ regular (% en peso)	Composición obtenida con flujo de O ₂ desigual (% en peso)	% de desviación para desigual
O ₂	2,25882E-03	2,09914E-03	
EB	8,70045E+01	8,69951E+01	-0,011
EBHP	1,09375E+01	1,09299E+01	-0,070
1-feniletanol	8,84732E-01	8,97009E-01	1,388
Acetofenona	9,94455E-01	9,98689E-01	0,426
H ₂ O	1,07782E-02	1,10230E-02	2,271
Ácido benzoico	1,07805E-01	1,08093E-01	0,267
N ₂	2,84978E-02	2,85896E-02	0,322
Metano	3,58775E-05	3,78282E-05	5,437
Ácido acético	4,49678E-03	4,50112E-03	0,097
Ácido fórmico	3,52790E-03	3,53108E-03	0,090
Fenol	2,13930E-02	2,14359E-02	0,201

5 Se observa a partir de los resultados predichos que se consume más etilbenceno, se forma menos hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) y se incrementan los subproductos 1-feniletanol y acetofenona y otros contaminantes, incluyendo ácidos, cuando el flujo de oxígeno a los reactores es desigual.

10 Los resultados indican así que el flujo de aire desigual da lugar a una menor selectividad para EBHP y, consecuentemente, afectará adversamente la producción global de óxido de alquileno en la reacción de epoxidación posterior. Como las posibilidades para enmascarar el flujo de aire desigual están finalmente limitadas, p. ej., por la presión del compresor y apertura máxima de la válvula de control, la simulación confirma que finalmente el suministro de oxígeno desigual a los reactores da lugar a caídas de la selectividad en una configuración industrial en la vida real.

15 La uniformidad de los flujos de aire/oxígeno en los reactores de la configuración industrial de la Figura 1 se identificó así como un factor determinante de la selectividad. El flujo de aire uniforme depende de la ausencia/mitigación de ensuciamiento de las entradas de aire. Las entradas ensuciadas dan lugar a un flujo de aire desigual y puede concluirse, por lo tanto, a partir de los resultados, que las entradas ensuciadas dan lugar a caídas de la selectividad. También hay una reducción en la capacidad por la limitación de la cantidad global de oxígeno que puede alimentarse en el sistema de reactor debido al ensuciamiento de las entradas de aire.

20 Para poder medir el ensuciamiento en el separador coalescente, se determinó un "factor de ensuciamiento" para las entradas de aire de los cuatro reactores en la configuración de la Figura 1. El "factor de ensuciamiento" se calculó a partir de los valores de la apertura de la válvula de control (promedios diarios) de las entradas de aire en la primera y segunda sección respectiva de los cuatro reactores de oxidación, corregido por el cuadrado de los flujos de aire relevantes. Cuando la apertura de la válvula de control respecto al cuadrado del flujo de aire se incrementa, esto es indicativo de un ensuciamiento incrementado.

25 El "factor de ensuciamiento" medido durante un periodo de más de dos años en el sistema de la Figura 1, es decir, mientras se producía una caída de la selectividad, se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3

Entradas de aire en el reactor (Fig 1)	Factor de ensuciamiento (Apertura de la válvula de control/flujo de aire ²)
Reactor 1, Sección 1	16,9
Reactor 1, Sección 2	56,9
Reactor 2, Sección 1	88,0
Reactor 2, Sección 2	32,2
Reactor 3, Sección 1	32,9
Reactor 3, Sección 2	19,1
Reactor 4, Sección 1	16,4
Reactor 4, Sección 2	16,7

Notablemente, las diferencias entre los reactores se deben a la selección de diferentes tamaños de válvulas de control para las secciones relevantes.

5 **B. Solución**

En un intento de abordar la causa identificada de la pérdida de selectividad, la configuración industrial se modificó según una realización de la invención, para incluir un separador coalescente en el sistema de separación 18.

10 Con referencia a la Figura 2, una configuración industrial 200 según una realización de la invención comprende los mismos componentes que la configuración 2 de la Figura 1, usándose numerales de referencia semejantes para partes semejantes, salvo que un separador coalescente 22 se instala aguas abajo del recipiente de separación 20 para purificar adicionalmente la corriente de etil benceno purificada 26.

15 El separador coalescente comprendía un recipiente de separación con separador coalescente horizontal que comprendía separadores coalescentes de fibra de fluoropolímero. El flujo a través del separador coalescente también fue horizontal y se confirmó mediante ensayo que el separador coalescente reducía la concentración de metal alcalino en la corriente de etil benceno purificada adicionalmente 26a hasta menos de 2 ppm en peso.

20 Como se ha mencionado anteriormente, en una configuración industrial los efectos en la selectividad están enmascarados por otras variables, así como paros. De acuerdo con esto, no fue posible una medición directa sobre el impacto del separador coalescente en la selectividad. En lugar de esto, la efectividad del separador coalescente se midió por el "factor de ensuciamiento", como se ha descrito anteriormente respecto al sistema de la Figura 1, sabiendo (a partir de la Tabla 2) de que el ensuciamiento está ligado a la selectividad.

El "factor de ensuciamiento" medido durante un periodo de más de dos años en el sistema de la Figura 2 se muestra en la Tabla 4, con los valores de la Figura 1 mostrados para comparación.

Tabla 4

Entradas de aire en el reactor	Factor de ensuciamiento-Fig2 (Apertura de la válvula de control/flujo de aire ²)	Factor de ensuciamiento-Fig1 (Apertura de la válvula de control/flujo de aire ²)
Reactor 1, Sección 1	16,6	16,9
Reactor 1, Sección 2	40,8	56,9

Entradas de aire en el reactor	Factor de ensuciamiento-Fig2 (Apertura de la válvula de control/flujo de aire²)	Factor de ensuciamiento-Fig1 (Apertura de la válvula de control/flujo de aire²)
Reactor 2, Sección 1	47,8	88,0
Reactor 2, Sección 2	29,4	32,2
Reactor 3, Sección 1	32,4	32,9
Reactor 3, Sección 2	18,9	19,1
Reactor 4, Sección 1	16,6	16,4
Reactor 4, Sección 2	16,1	16,7

Se observa que, especialmente en la parte frontal del tren de reacción, el factor de ensuciamiento disminuyó después de la instalación del separador coalescente (es decir, en el sistema 200 de la Figura 2 comparado con el sistema 2 de la Figura 1), indicando menos tendencia al ensuciamiento.

- 5 Cuando estos resultados se toman en combinación con la conclusión de los resultados de la simulación de la Tabla 2, está claro que el separador coalescente 22 es efectivo para abordar la caída observada de la selectividad, abordando al menos una causa de esta.

10 El mecanismo de acción del separador coalescente 22 puede suponerse que es una reducción del contenido de metal alcalino en la corriente reciclada de etilbenceno, que a su vez reduce el ensuciamiento y ayuda a mantener la selectividad para EBHP.

15 Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, los incrementos en la selectividad para EBHP y la formación reducida de 1-feniletanol, acetofenona y otros subproductos dan lugar a la producción mejorada de óxido de propileno a partir de EBHP y propileno en una reacción de epoxidación, dando lugar a la preparación de más óxido de propileno por cada molécula de estireno coproducida y también al menor consumo de etilbenceno por cada molécula de óxido de propileno producida.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un óxido de alquileo que comprende preparar un hidroperóxido de alquil fenilo y poner en contacto el hidroperóxido de alquil fenilo con un alqueno en una reacción de epoxidación para obtener un óxido de alquileo y un alcohol fenil alquílico, en donde el hidroperóxido de alquil fenilo se prepara por un proceso que comprende:
- 5 (a) hacer reaccionar un compuesto alquil arilo y oxígeno para producir una mezcla de reacción que comprende hidroperóxido de alquil fenilo, compuesto alquil arilo y oxígeno;
- (b) separar al menos una parte de la mezcla de reacción en una corriente de producto que comprende el hidroperóxido de alquil fenilo y una corriente que comprende el compuesto alquil arilo;
- 10 (c) mezclar al menos una parte de la corriente de compuesto alquil arilo separada con una disolución acuosa básica;
- (d) separar al menos una parte de la mezcla de la etapa (c) con la ayuda de un separador coalescente para obtener una fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo y una fase acuosa separada; y
- 15 (e) reciclar al menos una parte de la fase orgánica separada que contiene el compuesto alquil arilo a la etapa (a).
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la etapa (b) comprende separar al menos una parte de la mezcla de reacción en: una corriente líquida que comprende el hidroperóxido de alquil fenilo y el compuesto alquil arilo; y una corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde al menos una parte de la corriente de vapor que comprende el compuesto alquil arilo y oxígeno se condensa y se pone en contacto con la disolución acuosa básica en la etapa (c) para formar una mezcla líquida para la separación y reciclado en las etapas (d) y (e).
- 20 4. El proceso de la reivindicación 3, en donde las partes condensables de la corriente de vapor que comprenden el compuesto alquil arilo se condensan poniendo en contacto dicha corriente con la disolución acuosa básica en la etapa (c).
- 25 5. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la mezcla de la etapa (c) se separa en la etapa (d) de manera que la fase orgánica tiene un contenido de metal alcalino de menos de 5 ppm en peso.
6. El proceso de cualquier reivindicación precedente, que comprende, en la etapa (d), pasar la mezcla de la etapa (c) a un recipiente de separación de fases con el fin de separar una cantidad de fase acuosa de esta y posteriormente pasar una parte remanente de la mezcla a un separador coalescente para separar una cantidad adicional de fase acuosa de esta.
- 30 7. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde la mezcla de la etapa (c) se separa en la etapa (d) poniendo en contacto la mezcla con un separador coalescente que comprende fibras seleccionadas de metal, fibras poliméricas, papel plegado tratado con silicio y combinaciones de estos.
8. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el alcohol fenil alquílico y/o la alquil fenil cetona producida durante la etapa (a) y/o la reacción de epoxidación posterior se convierte en el alqueno aromático correspondiente.
- 35 9. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto alquil arilo es etilbenceno y el hidroperóxido de alquil fenilo es hidroperóxido de etil benceno.
- 40 10. El proceso de cualquier reivindicación precedente, en donde el alqueno es propileno y el óxido de alquileo es óxido de propileno.

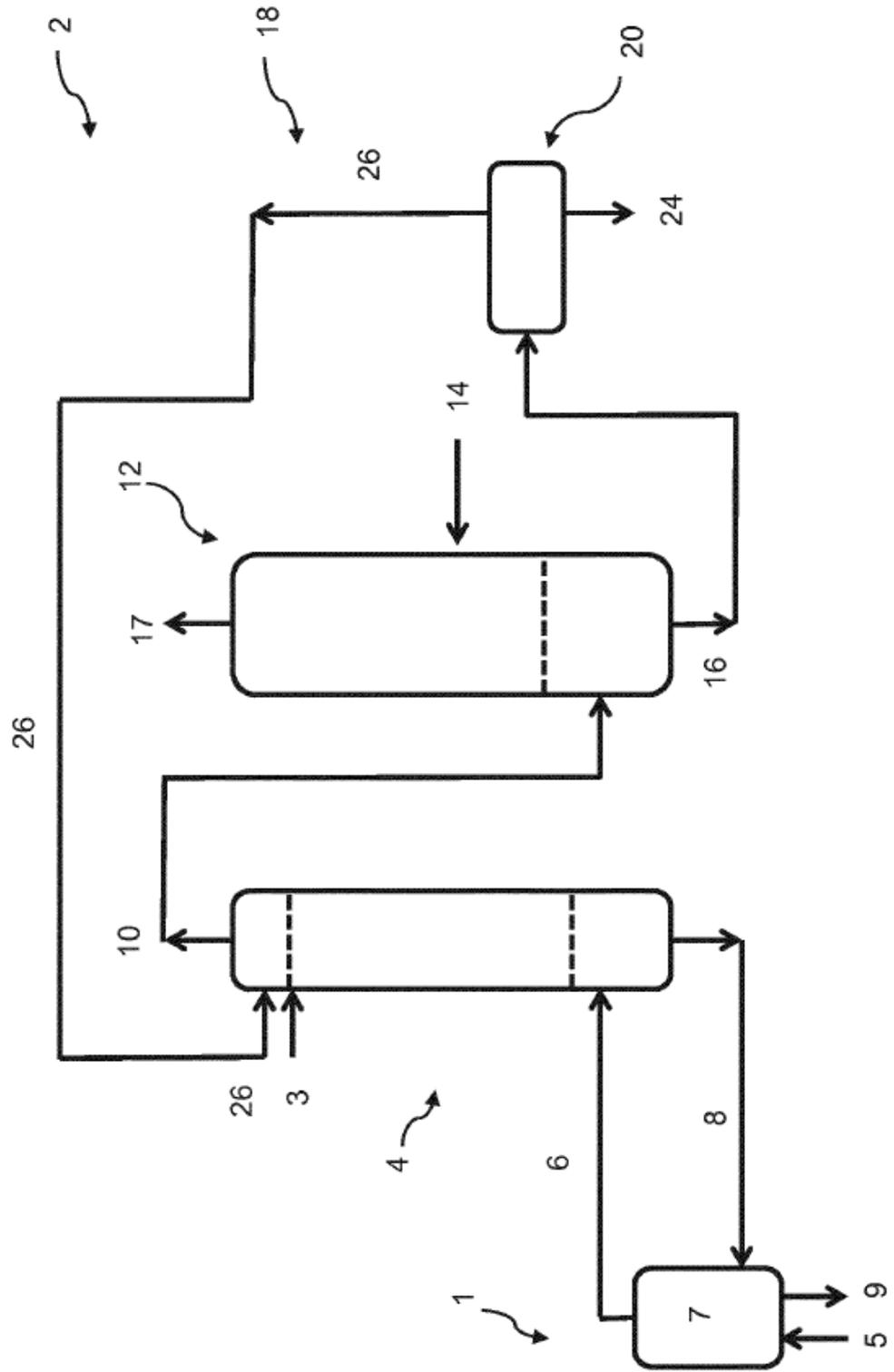


Figura 1

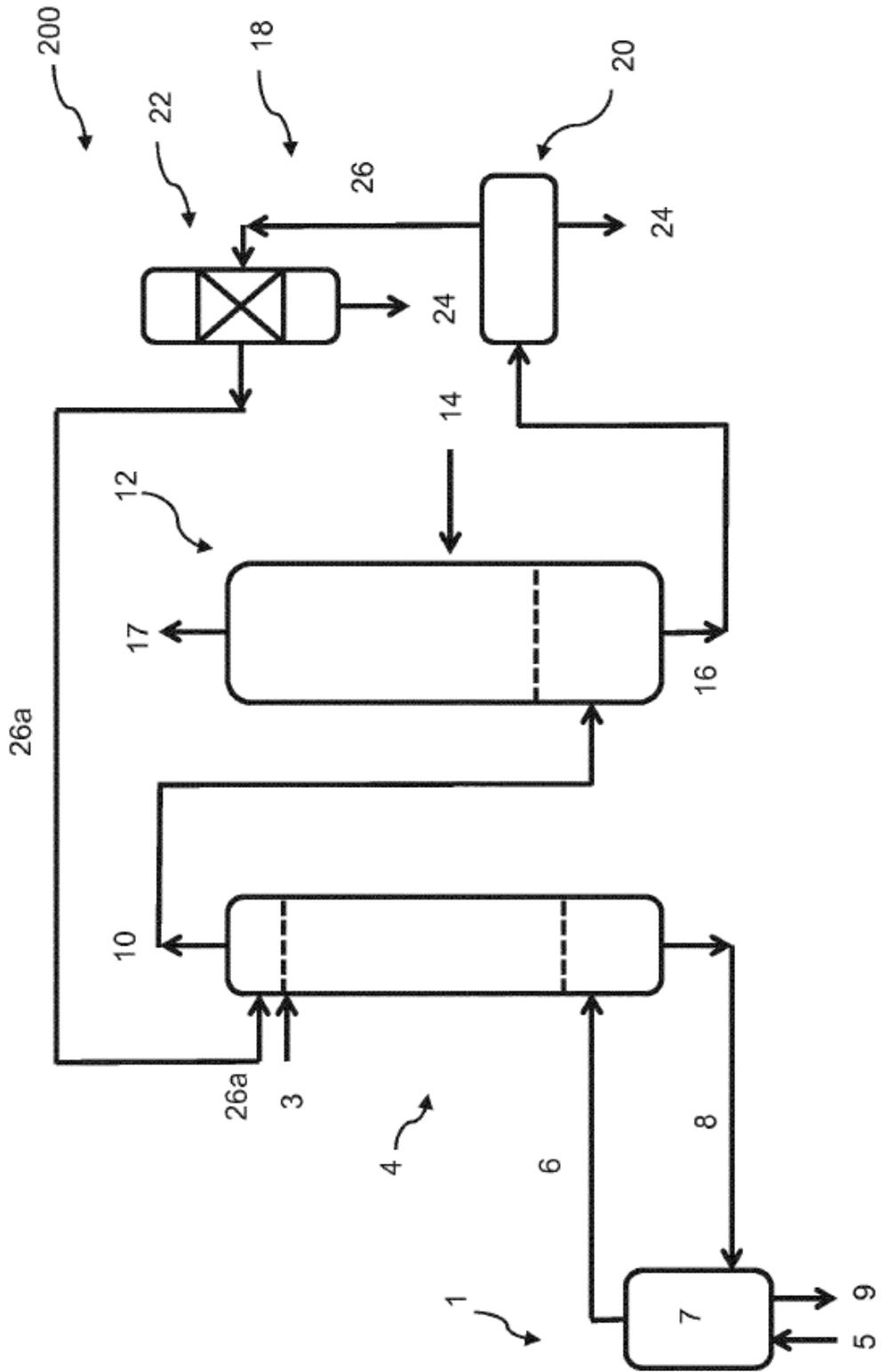


Figura 2