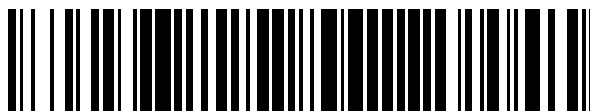


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 827**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)
C07C 7/00 (2006.01)
C07C 7/05 (2006.01)
C07C 7/10 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07D 301/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2016 PCT/EP2016/074892**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.04.2017 WO17067887**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2016 E 16784474 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3365314**

54 Título: **Procedimiento para producir estireno**

30 Prioridad:

19.10.2015 EP 15190427

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

18.03.2020

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 748 827 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir estireno

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir estireno.

5 Antecedentes de la invención

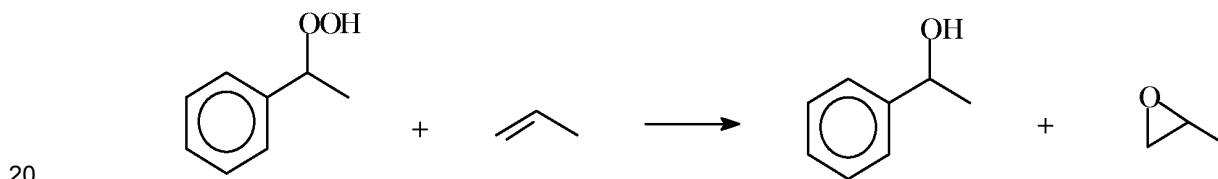
Los procedimientos para la preparación conjunta de estireno y óxido de propileno son bien conocidos en la técnica y se conocen comúnmente como procedimientos de monómero de estireno/óxido de propileno (SM/PO).

En general, un procedimiento SM/PO comprende las etapas de:

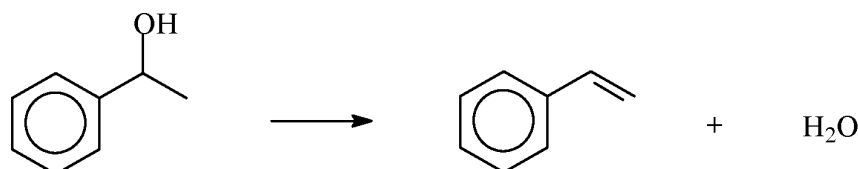
- (a) hacer reaccionar eteno y benceno para formar etilbenceno,
 10 (b) hacer reaccionar etilbenceno con oxígeno o aire para formar hidroperóxido de etilbenceno,
 (c) hacer reaccionar al menos parte del hidroperóxido de etilbenceno obtenido con propileno en presencia de un catalizador de epoxidación para formar óxido de propileno y 1-fenil etanol (también conocido como metilfenil carbinol (MPC)), y
 15 (d) deshidratar al menos parte del 1-fenil etanol obtenido a estireno en presencia de un catalizador de deshidratación adecuado.

La etapa (a) anterior puede realizarse como parte integral de un procedimiento SM/PO o, alternativamente, puede realizarse como una etapa separada, por ejemplo en otra ubicación, antes de la etapa (b).

Por lo tanto, en dicho procedimiento SM/PO, el estireno se produce a través del hidroperóxido de etilbenceno que se usa para convertir propileno en óxido de propileno, formando así también 1-fenil etanol, como sigue:



En una siguiente etapa, dicho 1-fenil etanol se convierte en estireno por deshidratación, como sigue:



25 Una desventaja de la producción de estireno a través del procedimiento SM/PO mencionado anteriormente es que durante la purificación y el tratamiento de las corrientes de producto, el estireno debe separarse del agua y, por lo tanto, está presente en las corrientes de aguas residuales y puede polimerizarse y causar incrustaciones en intercambiadores de calor presentes en plantas de tratamiento de aguas residuales que utilizan procedimientos térmicos.

Dichas incrustaciones requieren una limpieza regular de los equipos de intercambio de calor en las plantas de aguas residuales, lo que no solo es costoso, sino que también consume mucho tiempo.

30 Por lo tanto, se desea proporcionar un procedimiento para producir estireno que maximice los rendimientos de estireno recuperados de diversos productos y corrientes de residuos al tiempo que reduce la cantidad de incrustaciones del intercambiador de calor.

35 El documento US2008300416 describe un procedimiento de fabricación de óxido de propileno y estireno cuyo procedimiento comprende: (i) poner en contacto el propeno con una mezcla de hidroperóxido de etilbenceno y etilbenceno en presencia del catalizador para obtener óxido de propileno y 1-feniletanol, (ii) separar el óxido de propileno de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (i), (iii) someter la mezcla obtenida en la etapa (ii) a destilación para obtener una corriente superior que contiene etilbenceno y una corriente inferior que contiene 1-feniletanol, (iv) someter la corriente inferior que contiene 1-feniletanol obtenido en la etapa (iii) a una destilación adicional para obtener una corriente superior que contiene 1-feniletanol purificado y una corriente inferior que contiene subproductos pesados,
 40 (v) poner en contacto la corriente superior que contiene 1-feniletanol obtenido en la etapa (iv) con un catalizador de

deshidratación para obtener estireno y agua, (vi) someter la mezcla de reacción obtenida en la etapa (v) a destilación para obtener una corriente superior que contiene estireno y agua y una corriente inferior que contiene 1-feniletanol, 2-feniletanol, metilfenilcetona no convertidos y subproductos, (vii) someter la corriente inferior que contiene 1-feniletanol, 2-feniletanol, metilfenilcetona y otros subproductos obtenidos en la etapa (vi) a destilación para obtener una corriente superior que contiene metilfenilcetona y una corriente inferior que contiene 2-feniletanol y subproductos pesados, y (viii) reciclar a la etapa (iv) la corriente inferior que contiene 2-feniletanol y subproductos pesados obtenidos en la etapa (vii), en donde la corriente inferior obtenida en la etapa (vii) se introduce en la destilación de la etapa (iv) por debajo del punto en el que se introduce la corriente inferior que contiene 1-feniletanol obtenido en la etapa (iii).

Sumario de la invención

10 Sorprendentemente, en la presente invención se ha encontrado un procedimiento para la producción de estireno a partir de 1-fenil etanol que no solo permite una mayor recuperación del estireno de las corrientes de aguas residuales, sino que también reduce la cantidad de incrustaciones del intercambiador de calor.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de estireno o estirenos sustituidos que comprende las etapas de:

15 (a) someter una alimentación que contiene 1-fenil etanol o 1-fenil etanol sustituido a un tratamiento de deshidratación en presencia de un catalizador de deshidratación adecuado;

(b) someter la mezcla de producto resultante a un tratamiento de separación, obteniendo así una corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido y una fracción residual que contiene fracciones pesadas;

(c) tratar la corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido con una base;

20 (d) separar la corriente tratada de la etapa (c) en una corriente de producto rico en estireno o estireno sustituido y una corriente de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido;

(e) tratar la corriente de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido con vapor en una columna de destilación, obteniendo así una corriente de agua residual tratada y una corriente tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido.

25 Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un diagrama que muestra una realización del presente procedimiento de producción de estireno en donde hay una integración con el procedimiento SM/PO mencionado anteriormente.

Descripción detallada de la invención

30 La producción de estireno y estirenos sustituidos por deshidratación de 1-fenil etanol y 1-fenil etanol sustituido es bien conocida en la técnica y puede llevarse a cabo tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida.

Los catalizadores de deshidratación adecuados incluyen, por ejemplo, materiales ácidos tales como alúmina, alúmina alcalina, silicatos de aluminio y zeolitas sintéticas de tipo H.

35 Las condiciones de deshidratación también son bien conocidas y generalmente incluyen temperaturas de reacción en el intervalo de 100 a 200 °C para la deshidratación en fase líquida y en el intervalo de 210 a 320 °C, típicamente en el intervalo de 280 a 310 °C, para deshidratación en fase gaseosa. Las presiones generalmente varían de 0,01 a 1 MPa (0,1 a 10 bar).

En principio, cualquier procedimiento de deshidratación conocido puede aplicarse en la etapa (a) del procedimiento según la presente invención. Para el propósito de la presente invención, se prefiere la deshidratación en fase gaseosa.

40 En una realización preferida, la deshidratación en fase gaseosa se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C, más preferiblemente en el intervalo de 260 a 320 °C, usando un catalizador de deshidratación basado en alúmina. Se ha encontrado ventajoso aplicar estas temperaturas relativamente bajas para la deshidratación en fase gaseosa para limitar la formación de componentes de alto punto de ebullición como los poliestirenos. Este último se sumará a las fracciones pesadas de los que no se pueden obtener productos valiosos.

45 Se describen condiciones adecuadas para efectuar la conversión en la etapa (a) por J.K.F. Buijink et al. en la Sección 3.3 ("Catalytic dehydration") del Capítulo 13 ("Propylene Epoxidation via Shell's SMPO Process: 30 Years of Research and Operation") de "Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis", editado por T. Oyama, Elsevier, 2008, páginas 367-369.

50 La alimentación que contiene 1-fenil etanol o 1-fenil etanol sustituido utilizada en la etapa (a) del presente procedimiento se obtiene adecuadamente de una etapa de epoxidación anterior, en donde el hidroperóxido de etilbenceno opcionalmente sustituido se hace reaccionar con propeno para producir óxido de propileno y 1-fenil etanol o 1-fenil etanol sustituido.

En dicha etapa de epoxidación, se puede aplicar un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo. Como catalizadores homogéneos, los compuestos de molibdeno se aplican con frecuencia, mientras que los catalizadores basados en titanio en un soporte de sílice a menudo se usan como catalizadores heterogéneos. Las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la epoxidación son bien conocidas en la técnica e incluyen temperaturas de 75 a 150 °C y presiones de hasta 8 MPa (80 bares) con el medio de reacción en fase líquida.

Por ejemplo, la conversión de hidroperóxido de etilbenceno (EBHP) y propileno en óxido de propileno, 1-fenil etanol y metilfenil cetona (MPK) se puede llevar a cabo en la fase líquida a una temperatura de 30 a 200 °C, preferiblemente de 50 a 150 °C y a una presión de 1 a 10 MPa (10 a 100 bar), preferiblemente de 3 a 7 MPa (30 a 70 bar). El propileno puede usarse en exceso. La relación molar de propileno a EBHP puede ser de 2 a 10, típicamente de 3 a 8. Además, preferiblemente, el catalizador es un catalizador que contiene titanio, que está preferiblemente soportado sobre sílice. El último catalizador puede prepararse en un procedimiento de múltiples etapas en fase gaseosa por tratamiento de un vehículo de sílice con tetracloruro de titanio, calentando el material obtenido, seguido de vaporización y sililación. Se describen condiciones adecuadas para efectuar dicha conversión por J.K.F. Buijink et al. en la Sección 2 ("Catalytic Epoxidation") del Capítulo 13 ("Propylene Epoxidation via Shell's SMPO Process: 30 Years of Research and Operation") de "Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis", editado por T. Oyama, Elsevier, 2008, páginas 358-362.

El effluente de la etapa de epoxidación normalmente se somete primero a un tratamiento de separación para eliminar el óxido de propileno formado, después de lo cual la corriente residual, que contiene 1-fenil etanol, se somete adecuadamente a uno o más tratamientos de separación adicionales, entre otros para eliminar etilbenceno para reutilizar en una etapa anterior del procedimiento.

La etapa (b) del procedimiento de la presente invención comprende someter la mezcla de producto resultante de la etapa (a), y que entre otras cosas contiene el monómero de estireno formado, a un tratamiento de separación. La fracción rica en estireno, es decir, la corriente que contiene estireno o estireno sustituido, que también contiene el agua de deshidratación, se eliminará como la fracción superior, mientras que una fracción residual que contiene fracciones pesadas formados durante la deshidratación se obtendrá como fracción inferior. Dicha separación puede efectuarse de varias maneras, pero la más adecuada se logra mediante evaporación instantánea o destilación.

La fracción superior separada de la etapa (b), es decir, la corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido también contiene ácidos.

En consecuencia, en la etapa (c), la corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido se somete a un tratamiento con base para neutralizar cualquier ácido presente en la corriente. Los materiales de base adecuados no están limitados y pueden seleccionarse típicamente de uno o más de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio.

Tras el tratamiento en la etapa (c), la corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido también contiene los ácidos neutralizados y una pequeña cantidad de exceso de base, de modo que el pH está típicamente entre 7 y 10, preferiblemente entre 8 y 9.

La corriente tratada de la etapa (c) se separa después en la etapa (d) en una corriente de producto rico en estireno o en estireno sustituido y una corriente residual pobre en estireno o estireno sustituido por medios mecánicos mediante decantación, fusión o centrifugación, preferiblemente mediante decantación simple y fusión. Esta separación se realiza a la misma temperatura, que se logra tras la condensación de la corriente de producto bruto a 40 a 90 °C, preferiblemente entre 45 y 65 °C.

Opcionalmente, una porción de la corriente de producto rico en estireno o estireno sustituido de la etapa (d) puede reciclarse a la etapa (a) del procedimiento, es decir, a la unidad de separación, para actuar como agente de reflujo.

En la etapa (e) del procedimiento de la presente invención, la corriente de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido de la etapa (d) se trata con vapor en una columna de destilación, obteniendo así una corriente de agua residual tratada y una corriente tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido.

El vapor puede obtenerse del producto inferior re-evaporado de la columna de destilación o inyectarse como "vapor vivo" de una fuente externa. La columna de destilación puede funcionar a presión atmosférica, por encima de la presión atmosférica o a vacío para minimizar la polimerización de estireno en la columna. Preferiblemente, la presión está entre 0,03 a 0,08 MPa (0,3 y 0,8 bares).

Opcionalmente, parte o la totalidad de la corriente tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido de la etapa (e) puede reciclarse a la etapa (d) del procedimiento. Dicha corriente puede someterse opcionalmente a un tratamiento adicional antes de reciclarse a la etapa (d).

Como se mencionó anteriormente, el presente procedimiento de producción de estireno puede integrarse convenientemente con un procedimiento SM/PO.

Por ejemplo, con referencia a la Figura 1, en una primera sección de epoxidación (no mostrada en la Figura 1), el

5 hidropéroxido de etilbenceno y el propileno se envían a una unidad de reacción de epoxidación en donde se convierten en una mezcla de producto que comprende óxido de propileno, 1-fenil etanol y metilfenil cetona (MPK). Dicha mezcla que comprende óxido de propileno, 1-fenil etanol y metilfenil cetona también puede comprender propileno no convertido que puede separarse de dicha mezcla y reciclarse a la unidad de reacción de epoxidación (no mostrada en la Figura 1). Dicha mezcla de producto que comprende óxido de propileno, 1-fenil etanol y metilfenil cetona se envía a una unidad de separación (no mostrada en la Figura 1) en la que el óxido de propileno se separa de los componentes más pesados, que incluyen 1-fenil etanol y metilfenil cetona, cuya fracción se somete adicionalmente a una separación, dando como resultado una mezcla que comprende 1-fenil etanol y metilfenil cetona.

10 Dicha mezcla que comprende 1-fenil etanol y metilfenil cetona se envía por una línea a un reactor de deshidratación (no mostrado en la Figura 1) en donde se convierte en presencia de un catalizador de deshidratación en una mezcla 1 que comprende estireno y metilfenil cetona. Dicha mezcla 1 que comprende estireno y metilfenil cetona también puede comprender agua que puede separarse opcionalmente de dicha mezcla (no mostrado en la Figura 1).

15 La mezcla 1 que comprende estireno y metilfenil cetona se envía a la unidad de separación C-1 en la que el estireno y el agua en dicha mezcla se separan por la línea 3 de la fracción residual que contiene fracciones pesadas y metilfenil cetona, que sale por la línea 2.

La mezcla de fracciones pesadas y metilfenil cetona de la línea 2 puede separarse adicionalmente para producir metilfenil cetona, que se recicla, y fracciones pesadas que dejan el procedimiento como un combustible.

20 Posteriormente, la corriente 3 que contiene agua y estireno o estireno sustituido se trata con una base 4 y se separa en un recipiente S-1 de decantación. La corriente tratada se separa en una corriente 5 de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido y una corriente 6 de producto rico en estireno o estireno sustituido. La corriente 6 de estireno bruto o producto rico en estireno sustituido puede someterse a una purificación adicional (no mostrada en la Figura 1). La corriente 5 de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido se elimina con vapor introducido a través de la línea 7 en una columna C-2 de destilación, obteniendo así una corriente 8 de agua residual tratada, esencialmente libre de estireno y una corriente 9 tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido

25 Opcionalmente, la corriente 9 tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido puede reciclarse a S-1 o C-1 para una recuperación adicional de estireno o estireno sustituido a través de la línea 6.

30 Además, la corriente de agua 8 residual tratada puede contener una variedad de componentes orgánicos no destilados, tales como sales orgánicas. Opcionalmente, dicha corriente puede purificarse adicionalmente para permitir la descarga al medio ambiente. Tales procedimientos de purificación pueden incluir, pero no se limitan a, biotratamiento, tratamiento con oxidantes, adsorción e incineración.

Ejemplos

El ejemplo se obtuvo por simulación con ordenador (usando el software de modelado Aspen) de la configuración del reactor que se muestra en la Figura 1.

35 La Tabla 1 muestra los resultados de simular el procedimiento de destilación de C-2 utilizando una columna de destilación de "vapor vivo".

Dicha simulación proporciona la siguiente información sobre los componentes clave de las composiciones de las corrientes que entran y salen de la columna según las corrientes designadas en la Figura 1.

Tabla 1

	Corriente 5 de agua de alimentación	Destilación de la corriente 7 de vapor	Corriente 9	Corriente 8 de agua destilada
Fase	Líquida	Vapor	Vapor	Líquida
Flujo total, kg/h	19350	1500	543	20306
Temperatura, grados C	61	130	86	90
Presión, kPa	1030	250	60	70
Composición, ppm				
Etilbenceno (EB)	2	0	82	0
Estireno (SM)	519	0	18470	0,001
Metilfenil cetona (MPK)	70	0	1615	24
1-fenil etanol	61	0	241	52
H ₂ O (% en peso)	100	100	98	100

La corriente de agua de alimentación 5 en la Tabla 1 contiene 519 ppm de estireno. En contraste, es evidente a partir de la Tabla 1 que después de la aplicación de la etapa (e) del procedimiento de la presente invención, la corriente 8 de agua destilada está esencialmente libre de estireno.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de estireno o estirenos sustituidos que comprende las etapas de:
- (a) someter una alimentación que contiene 1-fenil etanol o 1-fenil etanol sustituido a un tratamiento de deshidratación en presencia de un catalizador de deshidratación adecuado;
- 5 (b) someter la mezcla de producto resultante a un tratamiento de separación, obteniendo así una corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido y una fracción residual que contiene fracciones pesadas;
- (c) tratar la corriente que contiene agua y estireno o estireno sustituido con una base;
- (d) separar la corriente tratada de la etapa (c) en una corriente de producto rico en estireno o estireno sustituido y una corriente de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido;
- 10 (e) tratar la corriente de agua residual pobre en estireno o estireno sustituido con vapor en una columna de destilación, obteniendo así una corriente de agua residual tratada y una corriente tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el 1-fenil etanol o el 1-fenil etanol sustituido utilizado en la etapa (a) se obtiene de una etapa de epoxidación anterior, en donde el hidroperóxido de etilbenceno opcionalmente
- 15 sustituido se hace reaccionar con propileno para producir óxido de propileno y 1-fenil etanol o 1-fenil etanol sustituido.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa (a) se lleva a cabo en la fase gaseosa a una temperatura en el intervalo de 230 a 320 °C usando un catalizador de deshidratación a base de alúmina.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la base en la etapa (c) se selecciona de uno o más de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde La corriente tratada de la etapa (c) se separa en la etapa (d) mediante decantación, fusión o centrifugación.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde una porción de la corriente de producto rico en estireno o estireno sustituido de la etapa (d) se recicla a la etapa (a) del procedimiento.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el vapor para usar en la etapa (e) se obtiene del producto inferior re-evaporado de la columna de destilación o se inyecta en la columna de destilación desde una fuente externa.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la columna de extracción funciona a presión atmosférica, por encima de la presión atmosférica o a vacío.
- 30 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde parte o la totalidad de la corriente tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido de la etapa (e) se recicla a la etapa (d).
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en donde parte o la totalidad de la corriente tratada que comprende vapor y estireno o estireno sustituido de la etapa (e) se somete a un tratamiento adicional antes de reciclarse a la etapa (d).

Figura 1

