



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 321 187**

51 Int. Cl.:
C07C 409/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03788266 .9**

96 Fecha de presentación : **24.07.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1546094**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.06.2005**

54 Título: **Eliminación de impurezas de peróxido.**

30 Prioridad: **15.08.2002 US 219417**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2009

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**
Delaware Corporate Center II
2 Righter's Parkway, Suite 300
Wilmington, Delaware 19803, US

72 Inventor/es: **Williams, Carl, L.;**
Lin, Shaw-Chan;
Leyshon, David, W. y
Candela, Lawrence, M.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Eliminación de impurezas de peróxido.

5 Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para eliminar peróxidos de corrientes residuales acuosas que contienen peróxidos tales como aquellas procedentes de la tecnología de monómeros óxido de propileno/estireno, de manera que la corriente tratada se pueda procesar adicionalmente antes de su eliminación.

Descripción de la técnica anterior

15 El procedimiento de Oxirano para la producción de monómero de óxido de propileno y de estireno es un procedimiento de importancia comercial muy grande. La patente básica que describe este procedimiento es la patente de EE.UU. 3.351.635. En una versión del procedimiento, el etilbenceno se oxida a hidroperóxido de etilbenceno, el hidroperóxido de etilbenceno se hace reaccionar catalíticamente con propileno para formar óxido de propileno y 1-fenil etanol, y el 1-fenil etanol se deshidrata para formar el monómero de estireno.

20 En la práctica del procedimiento hay varias etapas de separación y recuperación y se forman diversas corrientes de purga que se deben eliminar ante las siempre crecientes preocupaciones medioambientales. En diversos casos, las prácticas de eliminación que se permitieron en el pasado, puede que no se sigan permitiendo en el futuro. Por consiguiente, se están dirigiendo esfuerzos considerables a introducir mejoras en los procedimientos que se usan para 25 tratar las corrientes de purga de óxido de propileno/estireno.

Una de tales corrientes de purga es un agua residual ácida que se elimina como una corriente secundaria de destilación. En el procedimiento de Oxirano de monómeros de óxido de propileno y estireno, el etilbenceno se hace reaccionar con oxígeno molecular para producir hidroperóxido de etilbenceno. Véase, por ejemplo, la patente de 30 EE.UU. 4.066.706. El vapor procedente de la oxidación se pone en contacto con etilbenceno tibio con el fin de absorber el etilbenceno contenido en los vapores y para economizar en recuperación de calor. Normalmente, una corriente secundaria líquida acuosa ácida se recupera de la zona de contacto/absorción del absorbente y también se recupera una corriente de vapor en la parte superior comprendida principalmente de nitrógeno. El agua residual ácida contiene además de agua y diversos ácidos orgánicos, cantidades significativas de materiales peróxidos. Se ha considerado dar 35 un biotratamiento a tales corrientes pero los compuestos orgánicos contenidos tienden a vaporizarse en una balsa de biodegradación excediendo los límites para COV. Es una opción primero separar por destilación los compuestos orgánicos antes del biotratamiento pero esto podría dar lugar a que se formen concentraciones peligrosas de peróxidos en el destilador.

40 En la patente de EE.UU. 5.993.673, se muestra un procedimiento para descomponer materiales peróxidos en el que la corriente acuosa ácida se pone en contacto con un catalizador sólido de alúmina activada con hierro para realizar dicha descomposición. Se describe que se emplea un gas de barrido de nitrógeno para eliminar el oxígeno que se forma por la descomposición de los peróxidos.

45 En tales sistemas, la disposición de una fuente independiente de nitrógeno representa un gasto de proceso significativo. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, se usa el vapor de nitrógeno procedente del agente oxidante para barrer el oxígeno resultante de la descomposición de los peróxidos, evitando así la necesidad y el gasto del nitrógeno comprado separadamente.

50 Compendio de la invención

De acuerdo con la invención, las corrientes acuosas ácidas de proceso que contienen ácidos orgánicos, materiales peróxidos y etilbenceno se ponen en contacto con un catalizador en condiciones efectivas para descomponer los mate- 55 riales peróxidos, y el oxígeno formado por la descomposición se barre usando al menos una parte de efluente de vapor de nitrógeno procedente de la oxidación del etilbenceno, mediante lo cual se evita la formación de mezclas de gases explosivas.

Breve descripción de los dibujos

60 El dibujo anexo ilustra esquemáticamente la práctica de la invención.

Descripción detallada

65 El procedimiento de la invención es aplicable especialmente al tratamiento de corrientes acuosas ácidas de purga procedentes de la producción de monómeros de óxido de propileno/estireno. Tales corrientes comprenden predominantemente agua, ácidos orgánicos, componentes peróxidos, y etilbenceno. Generalmente las corrientes de purga comprenden en peso al menos 70% de agua, hasta 20% de componentes peróxidos, hasta aproximadamente 30% de ácidos orgánicos, y hasta aproximadamente 1% de etilbenceno. Generalmente el pH es aproximadamente 1,5-3.

ES 2 321 187 T3

La invención se puede quizás describir mejor por referencia al dibujo esquemático que la acompaña. El etilbenceno se alimenta mediante la línea 1 a la zona 2 de oxidación en la que el etilbenceno se oxida en la fase líquida para formar hidroperóxido de etilbenceno. Los gases reaccionantes, que comprenden oxígeno molecular y nitrógeno inerte como en el aire, se introducen a la zona 2 mediante la línea 3. Ejemplos de condiciones ilustrativas para llevar a cabo la oxidación se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 4.066.706.

Una corriente líquida de producto de reacción que comprende hidroperóxido de etilbenceno se retira de la zona 2 mediante la línea 4 y esta corriente se puede usar en el procedimiento de Oxirano para que reaccione con propileno para formar óxido de propileno (no mostrado).

Durante la oxidación del etilbenceno, una corriente de vapor que comprende nitrógeno y etilbenceno junto con agua, ácidos y diversos materiales peróxidos, se separa mediante la línea 5 de la zona 2, y pasa al economizador 6 que es una zona de contacto vapor/líquido convencional. Se alimenta etilbenceno líquido relativamente tibio a la zona 6 por medio de la línea 7 y en la zona 6 el etilbenceno líquido se calienta por contacto íntimo con vapores procedentes de la zona 2, mientras absorben el etilbenceno contenido. La corriente de etilbenceno líquido caliente pasa de la zona 6 mediante la línea 1 a la zona 2 de oxidación.

Una corriente secundaria líquida acuosa ácida se retira de la zona 6 mediante la línea 8 y se pasa a la zona 9 de descomposición de peróxidos, en la que tiene lugar la descomposición catalítica de los materiales peróxidos contenidos. El procedimiento de descomposición usado puede emplear un catalizador sólido como se describe en la patente de EE.UU. 5.993.673.

Además de los catalizadores sólidos de descomposición tales como el catalizador de alúmina activada con hierro de la patente de EE.UU. 5.993.673, se pueden emplear en la descomposición diversos catalizadores heterogéneos y homogéneos. Un procedimiento especialmente preferido es usar acetilacetato de hierro(III) como catalizador, en cuyo caso el catalizador se añade apropiadamente como una disolución del catalizador en alcohol de metilbencilo, acetofenona o etilbenceno, o una mezcla de dos o más de estos.

Cuando se emplean procedimientos de descomposición en fase líquida homogénea, se emplean concentraciones de catalizador ilustrativamente de 2 a 10 ppm en peso como Fe. Son útiles temperaturas de descomposición de 30 a 100°C y se prefieren tiempos de permanencia en la zona de descomposición de 5 a 60 min.

Aunque el acetilacetato de hierro(III) es especialmente útil, se pueden usar otros catalizadores solubles que comprendan preferiblemente metales de transición. Son ejemplos CuSO_4 , $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y similares.

Una característica esencial del procedimiento de esta invención es el uso de al menos una parte de la corriente de vapor de nitrógeno procedente de la zona 6 como un gas de barrido para diluir y retirar el oxígeno generado por la descomposición de los materiales peróxidos procedentes de la zona 9 de descomposición y evitar la formación de mezclas de gases que son inflamables o explosivos.

La corriente de vapor que comprende principalmente nitrógeno pasa de la zona 6 como una corriente elevada mediante la línea 10 a la parte superior de la zona 9 y la corriente de vapor que comprende nitrógeno más oxígeno formado por la descomposición de los peróxidos se separa mediante la línea 11. Se separa una corriente acuosa de purga agotada en componentes peróxidos mediante la línea 12 y se puede tratar adicionalmente mediante procedimientos convencionales.

Como consecuencia del procedimiento anterior, se consiguen ahorros sustanciales en comparación con los procedimientos en los que se usa un gas inerte comprado para el barrido del oxígeno.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Con referencia a la Figura, el etilbenceno se alimenta a razón de 621.980 kg/h (1.370.000 lbs/h) mediante la línea 1 a la zona 2 de oxidación en la que a 160°C y 207 kN/m² (30 psig) el etilbenceno se hace reaccionar con oxígeno molecular para formar hidroperóxido de etilbenceno. El gas oxidante, que comprende 21% en moles de oxígeno y 79% en moles de nitrógeno, se alimenta a la zona 2 mediante la línea 3 a razón de 54.480 kg/h (120.000 lbs/h).

El oxidado líquido se retira de la zona 2 mediante la línea 4 a razón de 485.780 kilos por hora (1.070.000 libras por hora). El oxidado contiene 8% en peso de hidroperóxido de etilbenceno y este oxidado se hace reaccionar con propileno para formar óxido de propileno (no mostrado).

Se pasa una corriente de vapor, que comprende en peso 66% de etilbenceno, 32% de nitrógeno, 0,4% de agua, 1% de oxígeno y 0,6% de otros materiales, a razón de 2.292.700 kg/h (5.050.000 lbs/h) desde la zona 2 mediante la línea 5 a la zona 6 de contacto vapor/líquido. Se alimenta el etilbenceno a razón de 535.720 kg/h (1.180.000 lbs/h) a la zona 6 mediante la línea 7 a 40°C, y en la zona 6 se pone en contacto íntimo con los vapores procedentes de la zona 2 a razón de 2.292.700 kg/h (5.050.000 lbs/h).

ES 2 321 187 T3

Una corriente líquida de etilbenceno a 130°C pasa desde la zona 6 mediante la línea 1 a la zona 2 de oxidación.

Una corriente líquida acuosa ácida de purga se retira de la zona 6 mediante la línea 8 y se pasa a razón de 1135 kg/h (2500 lbs/h) a la zona 9 de descomposición. La composición en peso de esta corriente líquida es 83% de agua, 6% de ácidos orgánicos, 9% de materiales peróxidos, 0,1% de etilbenceno y 1,9% de otros.

La zona 9 de descomposición se rellena con un catalizador de alúmina activada con hierro tal como se describe en la patente de EE.UU. 5.993.673 y la corriente acuosa ácida de purga se pone en contacto a 80°C y 34 kN/m² (5 psig) con el catalizador, cuyas condiciones son efectivas para descomponer los materiales peróxidos en la purga acuosa.

Los vapores se eliminan por la parte de arriba de la zona 6 y aproximadamente 44492 kg/h (98000 lbs/h) se pasan mediante la línea 10 a la zona 9. Estos vapores comprenden en peso aproximadamente 93% de nitrógeno, 3% de oxígeno, 3% de etilbenceno y 1% de otros, y son efectivos para barrer el oxígeno formado por la descomposición de los peróxidos de la purga líquida acuosa. Una corriente de vapor en peso de 93% de nitrógeno, 3% de etilbenceno, 3,1% de oxígeno y 0,9% de otros se retira de la zona 9 mediante la línea 11 a razón de 44492 kg/h (98000 lbs/h), y esta corriente se puede hacer arder. La corriente líquida acuosa ácida de purga sustancialmente exenta de materiales peróxidos se retira a razón de 1135 kg/h (2500 lbs/h) mediante la línea 12 y esta corriente se puede tratar adicionalmente mediante procedimientos convencionales.

20 Ejemplo 2

Se repite el ejemplo 1 excepto que la zona 9 de descomposición comprende una zona de reacción con deflectores adaptada para flujo pistón líquido y para un barrido de vapor en la parte superior. La corriente líquida introducida mediante la línea 8 se mezcla con 31,8 g/h (0,07 lb/h) de acetyl acetato de hierro (III) (CAS 14024-18-1) y se pasa en flujo pistón a través de la zona 9 de descomposición a 60°C y 186 kN/m² (27 psig), siendo el tiempo de permanencia 20 min. La corriente de vapor introducida mediante la línea 10 pasa a través de la sección superior de la zona 9 barriendo con ello el oxígeno formado por la descomposición de los peróxidos.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para purificar una corriente acuosa ácida de purga procedente de la producción de monómeros de óxido de propileno/estireno que contiene ácidos orgánicos, materiales peróxidos y etilbenceno, cuya producción incluye las etapas de oxidar etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno y recuperar separadamente una corriente de vapor que comprende nitrógeno y una corriente acuosa líquida de purga, y descomponer catalíticamente los materiales peróxidos en dicha corriente de purga, la mejora que comprende barrer el oxígeno generado por la descomposición con al menos parte de dicha corriente de vapor.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador sólido para descomponer los materiales peróxidos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador homogéneo para descomponer los materiales peróxidos.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa acetilacetato de hierro (III) para descomponer los materiales peróxidos.

