



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 128**

51 Int. Cl.:
C07C 407/00 (2006.01)
C07D 301/12 (2006.01)
B01D 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07727911 .5**
96 Fecha de presentación : **10.04.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2004598**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.12.2008**

54 Título: **Procedimiento para preparar un hidroperóxido orgánico, sistema industrial para el mismo y procedimiento en el que se usa tal hidroperóxido orgánico en la preparación de un óxido de alquileo.**

30 Prioridad: **12.04.2006 SG 200602449**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.09.2010

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es: **Derking, Anke;
Foong, Wan Shi;
June, Raymond Lawrence;
Kho, Chao-Yuan;
Othman, Mohammad Azmi Bin y
Yuen, Hoi-Yan**

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

Procedimiento para preparar un hidroperóxido orgánico, sistema industrial para el mismo y procedimiento en el que se usa tal hidroperóxido orgánico en la preparación de un óxido de alquileno.

Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un hidroperóxido de alquilarilo, un sistema industrial para el mismo y un procedimiento en el que se usa dicho peróxido de alquilarilo para la preparación de un óxido de alquileno.

Antecedentes de la invención

El documento US-A-5.883.268 describe un procedimiento para preparar óxido de propileno que comprende peroxidación de etilbenceno. La mezcla de reacción de peroxidación se puede poner en contacto con base acuosa en cantidad suficiente para neutralizar los componentes ácidos. Posteriormente, la mezcla resultante se puede separar por fases en las fases acuosa y orgánica (hidrocarbonada) separadas. La fase orgánica, que contiene algo de base, se puede lavar con agua para separar los materiales básicos. En el procedimiento del documento US-A-5.883.268 se separa agua de la fase orgánica por destilación.

El documento WO-A-03/066584 describe un procedimiento para preparar un producto que contiene hidroperóxido de alquilarilo. En este procedimiento también se tiene que separar una fase acuosa de una fase hidrocarbonada. La separación del documento WO-A-03/066584 se puede llevar a cabo parcialmente con ayuda de un dispositivo de coalescencia.

Técnica anterior adicional: documentos WO 2005/092468 A y US-B1-6 512 129.

La presencia de materiales básicos residuales, tales como sales de sodio, en una fase orgánica que comprende un hidroperóxido orgánico puede causar problemas en el posterior procesamiento del hidroperóxido orgánico.

La mejora de la eliminación de materiales básicos de este tipo permite además que se usen cantidades más altas de base para neutralizar algunos componentes ácidos en la mezcla de reacción de peroxidación. Mejorando la eficacia de la eliminación de material básico, también se puede mejorar de ese modo la eliminación de componentes ácidos.

Así, es deseable proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de hidroperóxido orgánico, en el que se pueda mejorar la eliminación de materiales básicos.

Resumen de la invención

Se ha encontrado ahora que se puede mejorar la eliminación de los materiales básicos separando la fase acuosa y la fase orgánica con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio. Sorprendentemente se ha encontrado que las fibras de vidrio funcionan bien en el medio hostil del procedimiento de acuerdo con la invención y se observa poca corrosión. Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un hidroperóxido de alquilarilo, comprendiendo el procedimiento:

- (a) oxidar un compuesto de alquilarilo para obtener un producto de reacción orgánico que contiene hidroperóxido de alquilarilo;
- (b) mezclar al menos parte del producto de reacción orgánico de la etapa (a) con una solución acuosa básica para obtener una mezcla de solución acuosa básica y el producto de reacción orgánico;
- (c) separar la mezcla de la etapa (b) para obtener una fase orgánica separada, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, y una fase acuosa separada;
- (d) mezclar al menos parte de la fase orgánica separada de la etapa (c) con agua para obtener una mezcla de una fase acuosa y la fase orgánica; y
- (e) separar la mezcla de la etapa (d) para obtener una fase orgánica separada, que contiene hidroperóxido de alquilarilo y una fase acuosa separada;

procedimiento en el que la mezcla obtenida en la etapa (d) es una dispersión que comprende gotitas que tienen un tamaño medio de gota Sauter en el intervalo de 30 a 300 micrómetros, en el que las gotas son gotas de agua dispersas en la fase orgánica; y

la separación en una fase orgánica separada y una fase acuosa separada en la etapa (e) se lleva a cabo con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio.

En general, no se usan fibras de vidrio en procedimientos en los que dichas fibras se deben poner en contacto con compuestos fuertemente básicos o ácidos en vista de la posible corrosión de las fibras. Esto hace muy sorprendente el que las fibras de vidrio se comporten bien en el presente procedimiento.

Además, el uso de fibras de vidrio hace posible que se limite el tiempo y el espacio necesarios para que se decanten la fase orgánica y la fase acuosa. En el pasado, dicha separación de la fase orgánica y la fase acuosa requería un sistema que incluía un recipiente de decantación separado al que seguía un recipiente de separación que incluía posibles medios de coalescencia. La presente invención hace posible usar sólo un recipiente de separación, que comprende medios de coalescencia y una zona de decantación, tal que no se necesita recipiente de decantación precedente separado antes de la entrada en el recipiente de separación.

El hidroperóxido de alquilarilo que se proporciona mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se puede usar ventajosamente en un procedimiento para preparar un óxido de alquileo, comprendiendo el procedimiento preparar una fase orgánica que contiene hidroperóxido de alquilarilo de acuerdo con el procedimiento anterior y una etapa adicional de poner en contacto al menos parte de la fase orgánica obtenida, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, con un alqueno, para obtener un óxido de alquileo y un alcohol de alquilarilo.

Además de lo anterior, la presente invención proporciona adicionalmente un sistema industrial para eliminar materiales básicos de una fase orgánica que contiene hidroperóxido de alquilarilo, comprendiendo el sistema un mezclador para mezclar la fase orgánica con agua y un recipiente de separación conectado directa o indirectamente con el mezclador para separar la mezcla obtenida en una fase orgánica purificada, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, y una fase acuosa;

en el que el mezclador es un mezclador estático y el recipiente de separación comprende uno o más dispositivos de coalescencia que contienen fibras de vidrio.

Figuras

La invención se ilustra mediante las siguientes figuras:

Figura 1: Sistema industrial para un procedimiento de acuerdo con la invención;

Figura 2A: Fibras de vidrio antes de usar de acuerdo con la presente invención (fibras de vidrio nuevas).

Figura 2B: Fibras de vidrio después de usar de acuerdo con la presente invención (fibras de vidrio gastadas).

Descripción detallada de la invención

El compuesto de alquilarilo que se usa en el procedimiento de la presente invención puede, en principio, ser cualquier compuesto. Compuestos de alquilarilo que se usan más frecuentemente son compuestos de benceno que contienen al menos 1 sustituyente alquilo, conteniendo el sustituyente alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, el compuesto bencénico contiene una media de 1 a 2 constituyentes. Compuestos de alquilarilo más preferidos son etilbenceno, cumeno y di(isopropil)benceno. Lo más preferentemente, el compuesto de alquilarilo es etilbenceno. Cuando se usa etilbenceno como compuesto de alquilarilo, se puede usar el procedimiento para preparar hidroperóxido de etilbenceno.

La oxidación del compuesto de alquilarilo en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo mediante cualquier procedimiento adecuado conocido en la técnica. La oxidación se lleva a cabo preferentemente poniendo en contacto el compuesto de alquilarilo con un gas que contiene oxígeno, tal como por ejemplo aire. La oxidación se puede llevar a cabo en fase líquida en presencia de un diluyente. Este diluyente es preferentemente un compuesto que es líquido en las condiciones de reacción y no reacciona con los materiales de partida ni con el producto obtenido. Sin embargo, el diluyente también puede ser un compuesto necesariamente presente durante la reacción. Por ejemplo, si el alquilarilo es etilbenceno, el diluyente puede ser también etilbenceno. En una realización preferida, el procedimiento se puede usar de este modo para preparar una solución de hidroperóxido de etilbenceno en etilbenceno. En una realización preferida adicional, el producto de oxidación se concentra posteriormente, por ejemplo por medio de evaporación ultrarrápida.

Junto al hidroperóxido de alquilarilo deseado, se crea una amplia gama de contaminantes durante la oxidación de los compuestos de alquilarilo. Aunque la mayoría de ellos está presente en pequeñas cantidades, se ha encontrado que, especialmente, la presencia de los ácidos orgánicos causa problemas a veces en el uso posterior de los hidroperóxidos de alquilarilo. Según se describe en el documento US-A-5.883.268, un procedimiento para reducir la cantidad de contaminantes es poner en contacto el producto de reacción que contiene hidroperóxido orgánico con una solución acuosa de metal alcalino (es decir una base acuosa). Sin embargo, el contacto con la solución acuosa de metal alcalino introduce cierta cantidad de metal alcalino en el producto de reacción que contiene hidroperóxido orgánico. Aunque la cantidad de ácidos orgánicos se puede disminuir mediante lavado del metal alcalino, la cantidad de contaminantes de metal alcalino aumenta.

ES 2 345 128 T3

En la etapa (b) del procedimiento de la presente invención, al menos parte del producto de reacción orgánico, producto que contiene hidroperóxido de alquilarilo, se mezcla con una solución acuosa básica para obtener una mezcla. Como resultado, se puede neutralizar al menos parte de los subproductos orgánicos ácidos.

5 Preferentemente, se mezcla esencialmente todo el producto de reacción orgánico con una solución acuosa básica.

Se entiende por mezclar que el producto de reacción orgánico y la solución acuosa básica se ponen en contacto mutuo de tal manera que se obtiene una mezcla de los dos. Al mezclar, se puede crear una gran área interfacial entre el producto de reacción orgánico y la solución acuosa, que permite la transferencia de masa. La mezcla en la etapa (b) se puede llevar a cabo de cualquier manera que el experto sepa que es adecuada para un procedimiento de este tipo, que incluye, por ejemplo, por medio de un mezclador estático, un depósito con agitación o por medio de dispositivos de contacto fibrosos.

Preferentemente, se usa una solución acuosa básica que contiene uno o más compuestos de metales alcalinos. Fuentes de álcali adecuadas para uso en la solución acuosa de metal alcalino incluyen hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos e hidrógeno carbonatos de metales alcalinos. Ejemplos de estos compuestos son NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaHCO_3 y KHCO_3 .

En vista de su fácil disponibilidad, se prefiere usar NaOH y/o Na_2CO_3 . La cantidad de metal alcalino presente en la solución acuosa de metal alcalino puede variar ampliamente. Se usan preferentemente concentraciones de 0,01 a 25% peso/peso de metal alcalino y más preferentemente concentraciones de 0,1 a 10% peso/peso de metal alcalino basadas en la solución acuosa total.

En una realización preferida, la etapa (b) comprende dispersar la solución acuosa básica al menos en parte del producto de reacción orgánico, de modo que la mezcla obtenida sea una dispersión de gotas de solución acuosa básica en una fase orgánica.

En la etapa (c) se separa la mezcla obtenida en la etapa (b) en una fase orgánica, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, y una fase acuosa. La separación se puede llevar a cabo de cualquier manera conocida por el experto en la técnica. Preferentemente, la separación se lleva a cabo mediante separación de fases, por ejemplo usando recipientes de decantación.

En la etapa (d), se lava con agua al menos parte de la fase orgánica separada de la etapa previa. Más preferentemente, se lava con agua esencialmente toda la fase orgánica obtenida en la etapa previa. El agua puede ser agua limpia pero preferentemente está constituida al menos parcialmente por agua residual. El lavado se llevará a cabo generalmente con ayuda de una combinación de agua nueva, agua de reciclado y opcionalmente agua residual adicional obtenida en otras etapas del presente procedimiento.

Este lavado se lleva a cabo mezclando al menos parte de la fase orgánica con agua para obtener una mezcla de una fase acuosa y la fase orgánica en la etapa (d).

Se entiende por mezclar que la fase orgánica de la etapa (c) y el agua se ponen en contacto entre sí de tal manera que se obtiene una mezcla de las dos.

La etapa (d) comprende dispersar el agua al menos en parte de la fase orgánica obtenida en la etapa (c), de manera que la mezcla obtenida sea una dispersión de gotitas de agua en una fase orgánica.

A continuación, la mezcla de la fase orgánica y la fase acuosa obtenida en la etapa (d) se separa otra vez en la etapa (e).

Dependiendo de la cantidad de contaminantes presente en la fase orgánica que contiene hidroperóxido de alquilarilo, la combinación de las etapas (d) y (e) del procedimiento se puede llevar a cabo una vez o varias veces. En una realización preferida, se repite la secuencia de etapas (d) y (e) una o más veces. Si se repite, las etapas (d) y (e) se repiten preferentemente una vez o dos, haciendo un total de dos o tres etapas de lavado (d) y etapas de separación (e).

De acuerdo con la invención, al menos una de las etapas (e) se lleva a cabo con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio. Preferentemente todas las etapas (e) presentes en el procedimiento se llevan a cabo con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio.

Preferentemente, se lleva a cabo una etapa (d) que precede a una etapa (e) en la que se usa un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio, con una relación volumétrica específica. Cuando se lleva a cabo la etapa (e) con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio, la relación volumétrica de fase acuosa a fase orgánica en la etapa (d) se sitúa preferentemente en el intervalo de 1:100 a 1:2. Más preferentemente la relación volumétrica en dicha etapa (d) se encuentra en el intervalo de 1:10 a 1:3, lo más preferentemente en el intervalo de 1:8 a 1:4.

La mezcla en la etapa (d) se puede llevar a cabo de cualquier manera que el experto sepa que es adecuada para un procedimiento de este tipo, que incluye, por ejemplo, por medio de un mezclador estático, un depósito con agitación

ES 2 345 128 T3

o por medio de dispositivos fibrosos de contacto. Sin embargo, en una realización preferida, la fase orgánica y la fase acuosa se mezclan de manera controlada con suficiente turbulencia. Por tanto, preferentemente, la fase orgánica se pone en contacto con el agua en la etapa (d) por medio de un mezclador estático.

5 El mecanismo de mezcla de un mezclador estático difiere de los mecanismos en otros tipos de mezcladores tales como por ejemplo en un depósito agitado. Los mezcladores estáticos proporcionan un tiempo de contacto entre dos fases más prolongado con turbulencia alta y como resultado, con un mezclador estático se puede obtener una distribución de tamaño de gota más uniforme que, por ejemplo, con un depósito agitado. Esto es, el uso de un mezclador estático da como resultado una mejor capacidad de control de la mezcla y del tamaño de las gotitas. El mezclador
10 estático puede ser cualquier mezclador estático conocido por un experto en la técnica. Ejemplos de mezcladores estáticos adecuados se describen por ejemplo en "Mixing in the process industries" de N. Harnby *et al.* En una realización preferida, el mezclador estático se hace funcionar de una manera tal que se obtenga una caída de presión a lo largo del mezclador estático que exceda de 5, preferentemente que exceda de 10 kPa.

15 Preferentemente, el mezclador estático contiene elementos mezcladores en el intervalo de 1 a 30, más preferentemente de 2 a 20 elementos y lo más preferentemente de 3 a 12 elementos. Según se ha ilustrado por N. Harnby *et al.*, un elemento mezclador generalmente es un tubo que contiene obstáculos, por ejemplo deflectores, que producen cambios continuos o discontinuos en la dirección del flujo. Los obstáculos producen turbulencia intensa. Para fines prácticos, los elementos se colocan preferentemente en una secuencia tal que la dirección cambia de un elemento al
20 siguiente.

El diámetro de mezclador estático puede variar ampliamente. Para fines prácticos, el diámetro del mezclador estático varía de 2 milímetros a 2 metros.

25 Cuando precede a una etapa (e) en la que se usa un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio, la etapa (d) comprende mezclar la fase orgánica y el agua de tal manera y en una magnitud tal que se obtenga un tamaño de gotita específico. Se prepara una dispersión en dicha etapa (d) que comprende gotitas que tienen un tamaño medio de gotita Sauter en el intervalo de 30 a 300 micrómetros. Preferentemente, las gotitas tienen un tamaño medio de gotita Sauter en el intervalo de 50 a 250 micrómetros. El tamaño medio de gotita Sauter se puede determinar por el
30 método que se describe en el artículo de Streiff *et al.*, "New Fundamentals for Liquid-Liquid Dispersion Using Static Mixers", Mixing IX, 1997. Se miden las propiedades de la mezcla tales como viscosidad, tensión superficial, densidad y velocidad del flujo, a partir de las cuales se puede calcular el tamaño de gotita por ejemplo con la ecuación (9) que se menciona en ese artículo.

35 Las gotitas son gotitas de agua dispersas en la fase orgánica.

Usando un mezclador estático se pueden obtener ventajosamente gotas con los tamaños medios de gota anteriormente mencionados.

40 En una realización preferida, la etapa (e) comprende hacer que la fase orgánica y la fase acuosa experimenten coalescencia, por ejemplo formando gotas grandes, en un dispositivo de coalescencia y posteriormente hacer que las fases se separen en una zona de decantación. La separación se acelera usando el dispositivo de coalescencia. En tal caso, la etapa (e) comprende preferentemente:

- 45 (1) tratar la mezcla obtenida en la etapa (d) en un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio para obtener una mezcla que comprende gotitas con un mayor tamaño de gotita;
- (2) dejar que la mezcla que comprende gotitas con un mayor tamaño de gota obtenida en la etapa (1), se decante en una zona de decantación para obtener una fase orgánica separada y una fase acuosa separada;
- 50 (3) retirar la fase orgánica y la fase acuosa de la zona de decantación.

Aumentando el tamaño de gotita por coalescencia se puede obtener en la etapa (1) una primera separación de fases
55 (parcial) que permite una separación mejorada en la etapa (2). La zona de decantación puede ser un recipiente de decantación separado o una zona de decantación integrada en el mismo recipiente que el dispositivo de coalescencia. Preferentemente se usa un recipiente de separación que comprende tanto un dispositivo de coalescencia como una zona de decantación.

60 En caso de volúmenes grandes, el dispositivo de coalescencia puede estar precedido ventajosamente por una zona de decantación adicional. En tal caso, la etapa (e) comprende una etapa (0) de decantación adicional en la que se deja que la mezcla se decante en una zona de decantación en una fase orgánica y una fase acuosa en la que se separan las dos fases. Preferentemente, la fase orgánica separada, que todavía contiene gotitas de agua dispersas en la misma, se trata después con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio en la etapa (1).

65 El uso de una etapa adicional de decantación de este tipo llega a ser especialmente ventajoso porque se usa una relación volumétrica más alta de fase acuosa a fase orgánica. Es especialmente ventajoso cuando la relación volumétrica de fase acuosa a fase orgánica en la etapa (d) se sitúa en el intervalo de 1:8 a 1:4.

ES 2 345 128 T3

La fibra de vidrio que se ha de aplicar en la presente invención puede ser cualquier fibra de vidrio. Sin embargo, preferentemente, la fibra de vidrio está exenta de aditivos que contengan fósforo y/o azufre. Se ha encontrado que en algún caso estos aditivos podrían conducir a aumento de descomposición del hidróperóxido de alquilarilo. Fibras de vidrio preferidas son fibras hechas a partir de vidrio que contiene menos de 1000 ppm en peso de azufre elemental, basadas en la cantidad total de vidrio. La cantidad de fósforo elemental, basada en la cantidad total de vidrio, es preferentemente como máximo 1000 ppm en peso. Lo más preferentemente, la cantidad de azufre elemental es como máximo 290 ppm en peso, mientras que adicionalmente la cantidad de fósforo elemental es como máximo 250 ppm en peso.

Se puede usar cualquier tipo de fibras de vidrio conocidas por un experto. Ejemplos de tipos de vidrio adecuados incluyen vidrio de tipo-A (es decir vidrios de silicato de sodio calcio), vidrio de tipo-C (es decir vidrios de borosilicato de calcio), vidrio de tipo-D (es decir vidrios de borosilicato con constante dieléctrica baja), vidrios de tipo-E (es decir vidrios de borosilicato de alúmina-calcio con un contenido de álcali máximo de 2% peso/peso), ECRGLASS® (es decir vidrio de aluminosilicato de calcio), vidrio de tipo-AR (es decir vidrios resistentes a los álcalis compuestos de silicatos alcalinos de circonio), vidrios de tipo-R (es decir vidrios de aluminosilicato de calcio) y vidrios de tipo-S-2 (es decir vidrios de aluminosilicato de magnesio). De estos se prefieren vidrio de tipo-C, ECRGLASS® y vidrio de tipo-R debido a su resistencia a la corrosión por ácidos y se prefiere especialmente el vidrio-AR debido a su resistencia a los álcalis. En otra realización ventajosa se usó vidrio de tipo-E. Se encontró ventajosamente que cuando se usaba vidrio de tipo-E se producía sorprendentemente poca corrosión del vidrio.

Esto se ha ilustrado mediante las figuras de los ejemplos.

El grosor de las fibras de vidrio puede variar ampliamente. Sin embargo, preferentemente, el diámetro de las fibras de vidrio se sitúa en el intervalo de 0,1 a 50 micrómetros. Más preferentemente, el diámetro de las fibras de vidrio se sitúa en el intervalo de 1 a 20 micrómetros e incluso más preferentemente en el intervalo de 5 a 15 micrómetros.

En una realización preferida, las fibras de vidrio se pueden entrelazar con otros materiales, tales como por ejemplo, fibras de acero inoxidable o de Teflón. El uso de entrelazados de este tipo por ejemplo con material de acero inoxidable o de Teflón es ventajoso porque el Teflón o el acero inoxidable darán soporte a las fibras de vidrio y evitarán que las fibras se compacten bajo la presión del flujo. Se prefiere especialmente una combinación de fibras de vidrio finas, por ejemplo que tengan un diámetro en el intervalo de 1 a 20 micrómetros, en combinación con fibras de Teflón más gruesas, por ejemplo que tengan un diámetro en el intervalo de 20 a 40 micrómetros, o fibras de acero inoxidable, por ejemplo que tengan un diámetro en el intervalo de 250 a 300 micrómetros.

Si se desea, también se pueden usar combinaciones de lechos de diferentes materiales. Por ejemplo se pueden combinar uno o más lechos que estén constituidos por fibras de vidrio con uno o más lechos de otro material o un entrelazado de materiales.

Se entiende por dispositivo de coalescencia un medio que ayude a la coalescencia de una primera fase que se mezcla con otra fase. Un dispositivo de coalescencia más específico se puede entender que es un medio en el que una dispersión es forzada a través de un medio de coalescencia, que se usa para la coalescencia y separación de gotitas finamente dispersas. Se puede entender que el medio de coalescencia trabaja reteniendo las gotas dispersas durante bastante tiempo para que formen gotitas de tamaño suficiente para que se decanten. En el procedimiento de acuerdo con la invención, se puede entender que las fibras de vidrio son un medio de coalescencia de este tipo.

El dispositivo de coalescencia puede estar presente por ejemplo en forma de cartucho de coalescencia, es decir, un contenedor que tiene fibras con una disposición específica. En otro ejemplo el dispositivo de coalescencia puede estar presente en forma de lecho de coalescencia, es decir un "material textil" de fibras entrelazadas, tejidas o compactadas, que se fija en un recipiente de separación, que a veces también se denomina esterilla de coalescencia.

El dispositivo de coalescencia para uso en la presente invención puede ser cualquier dispositivo de coalescencia que un experto en la técnica conozca que es adecuado.

El dispositivo de coalescencia se colocará a menudo dentro de un recipiente de separación, es decir, un recipiente en el que se pueda llevar a cabo la separación de la fase acuosa y la fase orgánica. Recipientes de separación en los que se puede usar el dispositivo de coalescencia incluyen recipientes verticales y horizontales. Preferentemente se usa un recipiente de separación horizontal.

Un recipiente de separación puede comprender uno o más dispositivos de coalescencia. Preferentemente un recipiente de separación comprende de 1 a 10, más preferentemente de 1 a 5 dispositivos de coalescencia.

Los dispositivos de coalescencia de este tipo se pueden ubicar en un recipiente de separación de este tipo en cualquier manera conocida por el experto. Por ejemplo, los dispositivos de coalescencia de este tipo se pueden ubicar horizontalmente, diagonalmente o verticalmente en el recipiente de separación. En una realización preferida los dispositivos de coalescencia se ubican esencialmente en posición vertical, mientras que la mezcla de fase orgánica y acuosa fluye a través de los dispositivos de coalescencia en una dirección esencialmente horizontal a través de un recipiente de separación esencialmente horizontal. En otra realización preferida los dispositivos de coalescencia se ubican esen-

ES 2 345 128 T3

cialmente en posición horizontal, mientras que la mezcla de fase orgánica y acuosa fluye a través de los dispositivos de coalescencia en una dirección esencialmente vertical a través de un recipiente de separación esencialmente vertical.

Los dispositivos de coalescencia se pueden ubicar en cualquier sitio dentro del recipiente de separación, por ejemplo en la mitad superior de un recipiente de separación horizontal; sobre la longitud completa de un recipiente de separación horizontal; o en la mitad inferior de un recipiente de separación horizontal. En una realización preferida se coloca al menos un dispositivo de coalescencia esencialmente en posición vertical sobre la longitud completa de un recipiente de separación esencialmente horizontal. En una realización especialmente preferida el recipiente de separación es un recipiente de separación esencialmente horizontal que comprende uno o dos dispositivos de coalescencia sobre la sección transversal completa del recipiente de separación ubicados de manera esencialmente vertical en la mitad corriente arriba del recipiente de separación; y que comprende además uno o dos dispositivos de coalescencia sobre parte de la sección transversal del recipiente de separación, ubicados de manera esencialmente vertical en la mitad corriente abajo del recipiente de separación. Los dispositivos de coalescencia ubicados en la mitad corriente abajo del recipiente de separación preferentemente se extienden desde lo alto del recipiente de separación hasta menos de 9/10, preferentemente menos de 4/5, y más preferentemente menos de 2/3 de la altura del recipiente de separación, dejando paso libre en el fondo del recipiente de separación.

Los recipientes de separación pueden contener un dispositivo de coalescencia por ejemplo en forma de esterilla de coalescencia o cartucho de coalescencia. El uso de cartuchos puede ser ventajoso si se desea un área de contacto más grande. Un área de contacto más grande permite velocidades espaciales más bajas.

Ejemplos de dispositivos de coalescencia adecuados se describen por ejemplo en "Liquid-Liquid Coalesce Design Manual" de ACS Industries, LP, Houston, Texas, EE.UU.

En un recipiente de separación se pueden usar una o más esterillas o cartuchos de coalescencia. Por ejemplo, un recipiente de separación puede comprender una combinación de una primera y una segunda esterilla de coalescencia conectadas entre ellas delante del recipiente de separación y una combinación de una tercera y una cuarta esterilla de coalescencia conectadas entre ellas en una segunda ubicación corriente más abajo en el recipiente.

Como se ha indicado anteriormente, las esterillas y/o cartuchos de coalescencia se pueden aplicar de manera horizontal o vertical.

Si fuera deseable, se podría filtrar la mezcla de fases orgánica y acuosa a través de un filtro antes de ponerla en contacto con las fibras de vidrio. Los filtros de este tipo generalmente tienen aberturas de, como máximo 20 micrómetros, preferentemente de, como máximo 10 micrómetros.

El dispositivo de coalescencia para uso en la presente invención, se puede usar de manera convencional como saben los expertos en la técnica. Es habitual vigilar la caída de presión sobre un dispositivo de coalescencia durante el funcionamiento. Si la caída de presión llega a ser inaceptable, se puede limpiar el dispositivo de coalescencia por ejemplo mediante lavado por inversión del flujo.

La separación de fase orgánica y fase acuosa en la etapa (e) se lleva a cabo preferentemente de manera continua. Preferentemente, la mezcla obtenida en la etapa (d) se alimenta al recipiente de separación en la etapa (e) a una velocidad en el intervalo de 0,01 a 10,0 cm/s, más preferentemente en el intervalo de 0,1 a 3,0 cm/s.

La presión que se usa durante la separación puede variar ampliamente. La separación se lleva a cabo preferentemente en la fase líquida preferentemente a una presión en el intervalo de 1 a 8000 kPa, más preferentemente en un intervalo de 10 a 1700 kPa. Preferentemente, la separación de fase orgánica y fase acuosa en la etapa (e) se lleva a cabo a una temperatura entre 0°C y 150°C, más preferentemente, a una temperatura en el intervalo de 20°C a 100°C, e incluso más preferentemente en un intervalo de 40°C a 8°C. En una realización ventajosa se puede recuperar calor de las etapas previas del procedimiento, por ejemplo mediante recuperación de calor de las etapas (a) o (b), calor que se puede aplicar en la etapa (e).

En una realización especialmente preferida se aplica enfriamiento en la etapa (b) de lavado cáustico mediante intercambio de calor con la etapa (e).

La fase orgánica separada, que comprende el hidroperóxido de alquilarilo, obtenida en la etapa (e), se puede usar ventajosamente en un procedimiento para la preparación de óxido de alquileno de acuerdo con la invención.

El alqueno usado en un procedimiento de este tipo es preferentemente un alqueno que comprende de 2 a 10 átomos de carbono y más preferentemente un alqueno que comprende de 2 a 4 átomos de carbono. El correspondiente óxido de alquileno preparado preferentemente también comprende de 2 a 10 átomos de carbono y más preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono respectivamente. Ejemplos de alquenos que se pueden usar incluyen eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, con los que se pueden preparar los correspondientes óxido de etileno, óxido de propileno y óxidos de butileno.

El procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso para la preparación de óxido de propileno. Por ello, el alqueno más preferido es propeno, con el que se puede preparar el correspondiente óxido de propileno.

ES 2 345 128 T3

En una etapa (f) adicional del procedimiento, al menos parte de una fase orgánica que contiene hidroperóxido de alquilarilo, obtenida a partir del procedimiento según se ha descrito anteriormente en este documento, se puede poner en contacto con un alqueno para obtener un óxido de alquileo. El hidroperóxido de alquilarilo se convierte en su correspondiente alcohol. Preferentemente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Un catalizador preferido para un procedimiento de este tipo comprende titanio sobre sílice y/o silicato. Catalizadores preferidos adicionales se describen en el documento EP-A-345856. La reacción generalmente transcurre a temperaturas y presiones moderadas, en particular a temperaturas en el intervalo de 25 a 200°C, preferentemente en el intervalo de 40 a 135°C. La presión exacta 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 100 a 10000 kPa, preferentemente en el intervalo de 2000 a 8000 kPa.

Se puede separar el óxido de alquileo del producto de reacción de cualquier manera que el experto en la técnica conozca que es adecuada. Por ejemplo, el producto líquido de reacción se puede elaborar mediante destilación fraccionada y/o extracción selectiva. Se puede reciclar el disolvente, el catalizador y cualquier alqueno o hidroperóxido sin reaccionar para utilización posterior.

Preferentemente, el compuesto de alquilarilo para uso en la presente invención es etilbenceno, que se convierte en la etapa (f) en 1-fenil-etanol. Si el compuesto de alquilarilo es etilbenceno el procedimiento de este tipo generalmente comprende además: (g) separar al menos parte del 1-fenil-etanol de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (f), y (h) convertir el 1-fenil-etanol obtenido en la etapa (g) en estireno.

En los documentos WO 99/42425 y WO 99/42426 se han descrito procedimientos que se pueden usar para esta etapa. Sin embargo, en principio se puede usar cualquier procedimiento adecuado conocido por un experto en la técnica.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos 1-13

En un reactor, se hizo burbujear aire a través de etilbenceno. Se concentró el producto obtenido de manera que se obtuvo una mezcla que contenía aproximadamente 26% en peso de hidroperóxido de etilbenceno (HPEB) disuelto en etilbenceno. Adicionalmente, estaban presentes en la mezcla subproductos orgánicos ácidos, que incluían aproximadamente 66 ppm en peso de ácidos fórmico y acético, 77 ppm en peso de ácido propiónico y 2843 ppm en peso de ácido benzoico.

La mezcla que contenía HPEB se neutralizó con solución acuosa aproximadamente 0,5% en peso de hidróxido sódico. Posteriormente se separaron la fase orgánica y la fase acuosa.

La fase orgánica obtenida se puso en contacto con una corriente acuosa en un dispositivo según se ilustra en la figura 1. La fase orgánica (que contenía HPEB disuelto en etilbenceno) (101) se puso en contacto con una corriente acuosa (102) y se mezcló en un mezclador estático (103). La mezcla obtenida del mezclador estático (103) se alimentó a un recipiente de separación horizontal (104) que comprendía un lecho de coalescencia (105) dispuesto verticalmente en el recipiente de separación, conteniendo cada lecho de coalescencia fibras de vidrio de tipo-E con un diámetro de 10 micrómetros. En el recipiente de separación se separó la mezcla en una corriente de fase orgánica purificada (106) y una corriente acuosa que contenía residuo básico (107). Parte de la corriente acuosa (108) se recicló y parte se retiró del sistema mediante una purga acuosa (109). Se proporcionó compensación mediante corriente acuosa limpia (110). Se determina la eficacia de eliminación midiendo la cantidad (ppm en peso basadas en la mezcla completa) de sodio (C_{Na}) en las mezclas en las tuberías (101) y (106) respectivamente mediante espectroscopía de adsorción atómica, y calculando la eficacia según la fórmula I a continuación:

$$[C_{Na}(101) - C_{Na}(106)] / C_{Na}(101) * 100 \quad (I)$$

Para cada ejemplo, en la Tabla 1 se da la concentración de entrada (ppm en peso) de Na y la velocidad de la mezcla en la tubería (101). La eficacia de eliminación también se ha indicado en la Tabla 1.

Además se indica en la Tabla 1 la relación en peso de fase orgánica (OR) a fase acuosa (AC) y la corriente acuosa limpia de compensación (CCC) usada en cada ejemplo, la relación másica de fase orgánica (OR) a fase acuosa (AC) y el tipo de dispositivo de coalescencia. La fase acuosa se dispersó en la fase orgánica. Se determinó el tamaño medio de gotita de la fase acuosa por el método que se describe en Streiff *et al.*, New Fundamentals for Liquid-Liquid Dispersion Using Static Mixers, MIXING IX, 1997. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplos 14-25

Se usaron las mismas condiciones de sistema y procedimiento que se han especificado para los ejemplos 1-13. Sin embargo, en este caso, se usaron varios tipos diferentes de materiales de coalescencia. Los resultados se especifican

ES 2 345 128 T3

en la Tabla 2. Las fibras de vidrio de tipo-E tenían un diámetro de aproximadamente 10 micrómetros, mientras que las fibras de Teflón tenían un diámetro de aproximadamente 21 micrómetros.

5 Ejemplo 26

En un procedimiento continuo de acuerdo con la presente invención se llevaron a cabo las siguientes etapas:

10 En una primera etapa de tratamiento cáustico, se pone en contacto una corriente de hidroperóxido de etilbenceno al 26% peso/peso disuelto en etilbenceno (solución de HPEB) que contenía 0,02 meq de ácidos/g, con una solución acuosa de aproximadamente 0,5% peso/peso de NaOH a una temperatura de 60-65°C.

15 A continuación, se deja que se decanten la fase orgánica y la fase acuosa durante 14 minutos de tiempo de decantación, en un recipiente horizontal vacío. La relación en peso de la solución de HPEB a la solución acuosa fue de 0,22 tras ponerse en contacto. El pH de la fase acuosa, que salía del recipiente horizontal vacío era aproximadamente 8.

20 Se recicló un 80% peso/peso de la fase acuosa separada que comprendía la solución acuosa de NaOH para que se pusiera en contacto otra vez con una solución nueva de HPEB. El 20% peso/peso restante se descargó como agua residual y se rellenó con agua de la etapa de lavado posterior y una solución cáustica nueva que comprendía un 20% peso/peso de NaOH disuelto en agua. La fase orgánica, que comprendía la solución de HPEB, al abandonar el recipiente contenía 59 ppm en peso de sodio y el contenido en ácido se redujo a 0,003 meq/g.

25 En una segunda etapa, que era una primera etapa de lavado, se mezcló una corriente que comprendía la fase orgánica de la primera etapa con una corriente de agua de lavado en un primer mezclador estático creando una corriente que comprendía una dispersión de agua en la fase orgánica con un tamaño medio de gotita de 150 μ m. La dispersión se condujo a un primer recipiente de separación horizontal. La mezcla se dividió uniformemente sobre una esterilla de coalescencia que estaba constituida por dos capas, una de las cuales era un entrelazado de hilo de acero inoxidable y fibra de vidrio y la otra era un entrelazado de hilo de acero inoxidable y Teflón. Cada capa tenía un grosor de 30,5 cm y las dos capas juntas formaban una esterilla de coalescencia de 61 cm de grosor.

30 A continuación, se separaron por fases una fase orgánica y una acuosa. La fase orgánica se condujo a través de una segunda esterilla de coalescencia que estaba constituida por dos capas, una de las cuales era un entrelazado de hilo de acero inoxidable y fibra de vidrio y la otra era un entrelazado de hilo de acero inoxidable y Teflón. Cada capa tenía un grosor de 30,5 cm y las dos capas juntas formaban una esterilla de coalescencia de 61 cm de grosor.

35 Se recicló un 90% peso/peso de la fase acuosa separada en una corriente de circulación que se pusiera en contacto otra vez con fase orgánica nueva en el primer mezclador estático. El 10% peso/peso restante de agua al primer mezclador estático se rellenó con una corriente de agua de lavado que abandonaba un segundo recipiente de separación horizontal. La corriente de fase orgánica que abandonaba el primer recipiente de separación horizontal contenía 3,5 ppm en peso de sodio.

45 En una tercera etapa, que era una segunda etapa de lavado, se mezcló la corriente de fase orgánica de la etapa de lavado previa con una corriente adicional de agua de lavado en un segundo mezclador estático creando una corriente que comprendía dispersión de agua en la fase orgánica con un tamaño medio de gota de 150 μ m. La dispersión se condujo a un segundo recipiente de separación horizontal. La corriente dispersa se dividió uniformemente sobre una esterilla de coalescencia que estaba constituida por dos capas de un entrelazado de hilo de acero inoxidable y fibra de vidrio. Cada capa tenía un grosor de 30,5 cm y las dos capas juntas formaban una esterilla de coalescencia de 61 cm de grosor.

50 Se separaron por fases la fase orgánica y la acuosa. La fase orgánica se condujo a través de una segunda esterilla de coalescencia que estaba constituida por dos capas de un entrelazado de hilo de acero inoxidable y fibra de vidrio. Cada capa tenía un grosor de 30,5 cm y las dos capas juntas formaban una esterilla de coalescencia de 61 cm de grosor.

55 Se recicló un 90% peso/peso de la fase acuosa separada en una corriente de circulación que se pusiera en contacto otra vez con fase orgánica nueva en el segundo mezclador estático, se recicló una corriente de 10% peso/peso al primer mezclador estático de la segunda etapa. El 10% peso/peso restante de agua al segundo mezclador estático se rellenó con una corriente de agua de lavado nueva. La relación de fases en peso de fase orgánica a agua nueva fue 25,3:1.

60 La corriente de fase orgánica que abandonaba el segundo recipiente de separación horizontal contenía 0,02 ppm en peso de sodio.

La eliminación de ácido eficaz total de estas etapas posteriores fue de 85% y la eficacia de eliminación de sodio de las etapas combinadas de lavado con agua fue de 99,97%.

65

Tabla 1: Ejemplos 1 a 13

Ej.	Conc. entrada Na (ppm p)	Velocidad lineal (cm/s)	OR:AC:CCC	Relación AC:OR	Tamaño de gotita	Tipo de dispositivo de coalescencia	Eficacia de eliminación (%)
1	23,6	0,86	400:50:15	1:10	43	vidrio	96,2
2	24,2	0,86	400:50:15	1:10	95	vidrio	97,1
3	24,9	0,86	400:50:15	1:10	200	vidrio	93,6
4	19,9	0,61	280:33:0	1:10	305	vidrio	88,6
5	18,8	0,47	220:30:0	1:10	406	vidrio	85,1
6	16	0,48	220:30:15	1:8	87	vidrio	91,1
7	26,2	0,48	220:30:15	1:8	191	vidrio	94,4
8	19,8	0,60	280:38:19	1:8	305	vidrio	91,4
9	21	0,48	220:30:15	1:8	405	vidrio	85,4
10	17,7	0,73	320:67:0	1:5	56	vidrio	96,9
11	19,6	0,73	320:67:12	1:5	122	vidrio	98,0
12	19,6	0,75	320:80:12	1:5	255	vidrio	97,9
13	23,3	0,65	280:63:12	1:5	300	vidrio	94,8

Tabla 2: Ejemplos 14 a 25

Ej.	Conc. entrada Na (ppm p)	Velocidad lineal (cm/s)	OR:AC:CCC	Relación AC:OR	Tamaño de gotita	Tipo de dispositivo de coalescencia	Eficacia de eliminación (%)
14	21,5	0,71	400:50:15	1:10	200	vidrio	93,6
15	28,1	0,86	330:40:15	1:10	251	vidrio	92,4
16	18,9	0,86	400:50	1:10	200	SS/vidrio	93,9
17	18,9	0,71	330:40	1:10	251	SS/vidrio	92,6
18	19,7	0,86	400:50	1:10	200	Teflón/vidrio	93,9
19	18,48	0,71	330:40	1:10	251	Teflón/vidrio	92,2
20*	21,2	0,69	320:42	1:8	260	Teflón	85,8
21	19,4	0,69	320:42	1:8	260	vidrio	91,3
22*	19,3	0,68	320:35	1:10	124	Teflón	89,4
23	22,4	0,68	320:35	1:10	124	vidrio	91,8
24*	20,4	0,68	320:35	1:10	56	Teflón	90,1
25	18,8	0,68	320:35	1:10	56	vidrio	93,5

SS = acero inoxidable

* Ejemplos comparativos

Ejemplo 27

Corrosión de la fibra de vidrio

5 A fin de establecer la magnitud de la corrosión de las fibras de vidrio, se usaron fibras de vidrio de tipo-E en un primer recipiente de separación horizontal en una primera etapa de lavado como se ejemplifica en el ejemplo 26 durante 4 meses.

10 La Figura 2A muestra fibras de vidrio antes de usar (fibras de vidrio nuevas) y la Figura 2B muestra fibras de vidrio después de usar (fibras de vidrio gastadas).

Como se puede ver, esencialmente no se ha producido corrosión.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un hidroperóxido de alquilarilo, procedimiento que comprende:

- (a) oxidar un compuesto de alquilarilo para obtener un producto de reacción orgánico que contiene hidroperóxido de alquilarilo;
- (b) mezclar al menos parte del producto de reacción orgánico de la etapa (a) con una solución acuosa básica para obtener una mezcla de solución acuosa básica y el producto de reacción orgánico;
- (c) separar la mezcla de la etapa (b) para obtener una fase orgánica separada, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, y una fase acuosa separada;
- (d) mezclar al menos parte de la fase orgánica separada de la etapa (c) con agua para obtener una mezcla de una fase acuosa y la fase orgánica; y
- (e) separar la mezcla de la etapa (d) para obtener una fase orgánica separada, que contiene hidroperóxido de alquilarilo y una fase acuosa separada;

procedimiento en el que la mezcla obtenida en la etapa (d) es una dispersión que comprende gotitas que tienen un tamaño medio de gotita Sauter en el intervalo de 30 a 300 micrómetros, en el que las gotitas son gotitas de agua dispersas en la fase orgánica; y

la separación en una fase orgánica separada y una fase acuosa separada en la etapa (e) se lleva a cabo con ayuda de un dispositivo de coalescencia que contiene fibras de vidrio.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la secuencia de las etapas (d) y (e) se repite una o más veces.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la relación volumétrica de fase acuosa a fase orgánica en la etapa (d) se encuentra en el intervalo de 1:100 a 1:2.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las fibras de vidrio son fibras de vidrio que tienen un diámetro en el intervalo de 1 a 20 micrómetros.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (d) de mezcla se lleva a cabo por medio de un mezclador estático.

6. Procedimiento para preparar un óxido de alquileo, comprendiendo el procedimiento preparar una fase orgánica, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, de acuerdo con un procedimiento como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y una etapa adicional (f) que pone en contacto al menos parte de la fase orgánica obtenida, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, con un alqueno para obtener un óxido de alquileo y un alcohol orgánico.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la fase orgánica, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, se pone en contacto con un alqueno en presencia de un catalizador de titanio sobre sílice y/o silicato.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, en el que el compuesto de alquilarilo es etilbenceno y el hidroperóxido de alquilarilo es hidroperóxido de etilbenceno y el procedimiento comprende además:

- (g) separar al menos parte del 1-fenil-etanol de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (f), y
- (h) convertir el 1-fenil-etanol obtenido en la etapa (g) en estireno.

9. Sistema industrial para eliminar materiales básicos de una fase orgánica, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, comprendiendo el sistema un mezclador para mezclar la fase orgánica con agua; y un recipiente de separación conectado directa o indirectamente con el mezclador para separar la mezcla obtenida en una fase orgánica purificada, que contiene hidroperóxido de alquilarilo, y una fase acuosa; en el que el mezclador es un mezclador estático y el recipiente de separación comprende uno o más dispositivos de coalescencia que contienen fibras de vidrio.

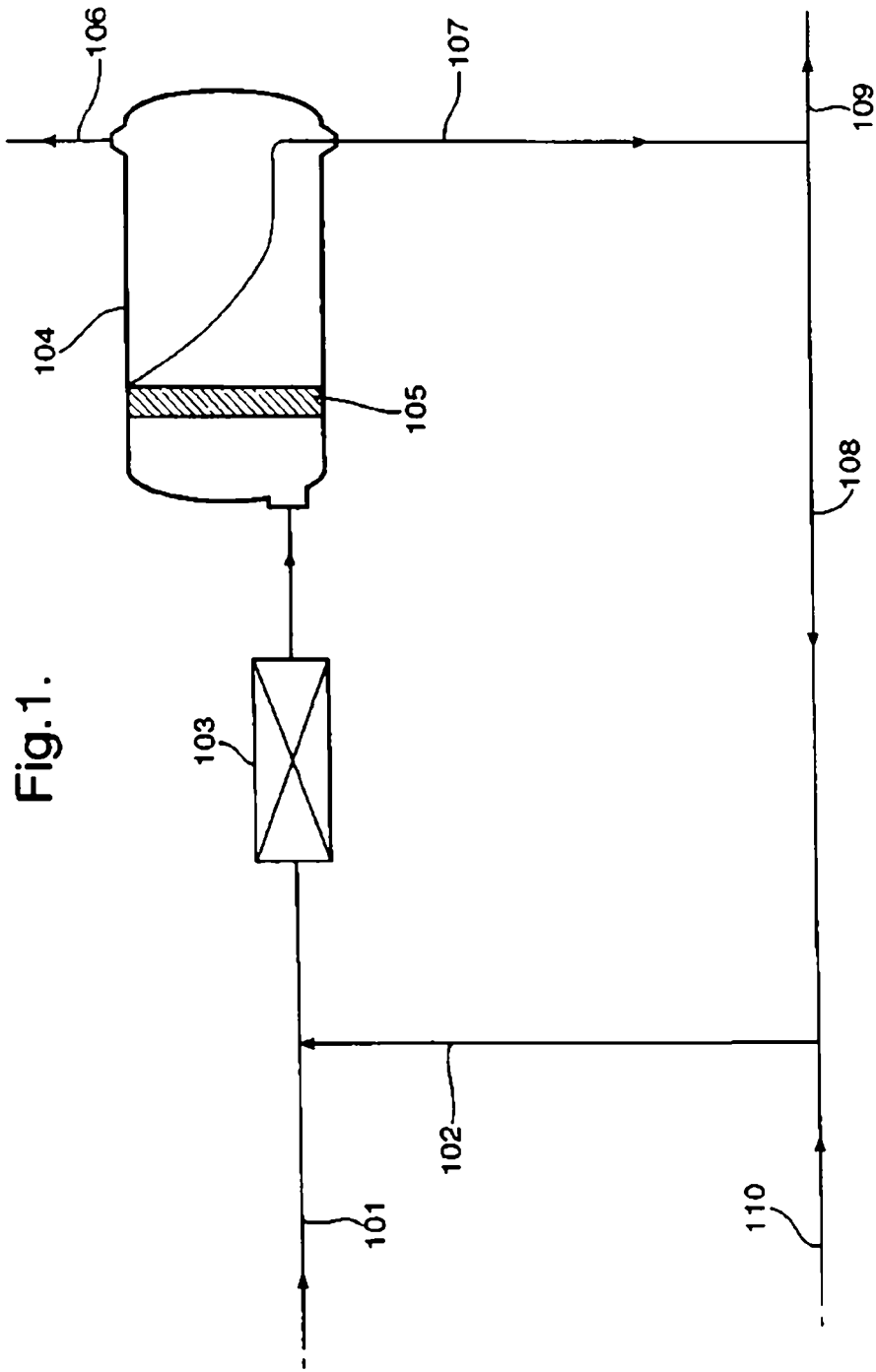


Fig.1.

Fig.2A.



Fig.2B.

