

PATENTE DE INVENCION

1035207

Case No. 1035-Spain.
=====

27



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ESTIRENO
=====

Solicitante HALCON INTERNATIONAL, INC., entidad norteamericana,
residente en 2 Park Avenue, New York, New York 10016,
EE.UU. de A.
=====

Int. Cl.: C07C

COMPENDIO DE LA INVENCION

- Un procedimiento para la recuperación de estireno mediante destilación de una mezcla consistente esencialmente en estireno, alfa-feniletanol, acetofenona y hasta 5 % en peso de etilbenceno. Se utiliza azufre como inhibidor de la polimerización durante la destilación y
- 5.



la concentración de acetofenona dentro de la destilación es controlada de forma que la relación molar en la fase líquida de acetofenona a la suma de acetofenona más alfa-feniletanol, sea de por lo menos 0,4.

5. FUNDAMENTO DE LA INVENCION

El monómero estireno es, desde luego, un artículo de comercio extremadamente importante. El estireno ha sido preparado comercialmente por dos vías. La primera por deshidrogenación de etilbenceno. La segunda comprende

10. de la oxidación de etilbenceno a alfa-feniletanol el cual se deshidrata entonces para formar estireno. Aunque ambos procedimientos se utilizaron comercialmente durante los primeros tiempos de la fabricación del estireno (durante la segunda guerra mundial), la última vía, es decir, la

15. oxidación de etilbenceno seguido por la deshidratación del producto alfa-feniletanol, ha caído en desuso debido principalmente a los bajos rendimientos y a las complicaciones elevadas del procedimiento.

20. Sin embargo, recientemente se han desarrollado nuevos procedimientos que permiten la producción simultánea de compuestos de oxirano junto con alfa-feniletanol, siendo el costo del alfa-feniletanol significativamente más bajo que el costo que en otro tiempo se creía practicable. Véanse las patentes USA Nº 3.350.422 y 3.351.635.

25. Estos nuevos procedimientos han realizado significativamente el atractivo de la producción de estireno por vía del alfa-feniletanol. Este atractivo ha sido realizado aún más por el desarrollo de procedimientos eficaces para la deshidratación del alfa-feniletanol. Véase la
30. patente USA Nº 3.526.674.

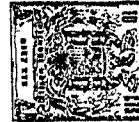


Sin embargo, durante el vacío entre el cese del empleo comercial de la deshidratación del alfa-feniletanol, como medio para fabricar estireno, y el interés renovado resultante de los mencionados nuevos descubrimientos de procesos, la demanda comercial ha requerido un estireno de pureza elevada y han impuesto unas necesidades exigentes sobre la naturaleza de impurezas permisibles en el producto monómero de estireno. La presente invención se relaciona en particular con la técnica de reducir al mínimo las impurezas de compuestos de azufre en el monómero de estireno producido por deshidratación de alfa-feniletanol.

RESUMEN DE LA INVENCION

Al objeto de situar esta invención en su propia perspectiva es conveniente considerar la naturaleza del estireno bruto producido por deshidratación de alfa-feniletanol. El efluente de las deshidrataciones de alfa-feniletanol contiene, además del producto monómero de estireno deseado, alfa-feniletanol sin convertir. Puede estar presente algo de etilbenceno aunque solo en cantidades relativamente pequeñas. La acetofenona, formada como un subproducto durante las etapas precedentes del proceso, y más notablemente durante la oxidación del etilbenceno para producir alfa-feniletanol y precursores del mismo, puede o no estar presente en función de las etapas de proceso empleadas con anterioridad de la deshidratación. Dichos efluentes pueden procesarse por técnicas convencionales de destilación para producir producto de estireno y materiales de recicló.

Sin embargo, y como es bien conocido, el estire-



no es muy susceptible a la polimerización térmica a las temperaturas encontradas durante la destilación, incluso cuando la destilación se realiza bajo vacío. Naturalmente, el mismo problema se presenta en la fabricación y recuperación del estireno producido por deshidrogenación de etilbenceno y la formación de polímero es allí limitada a niveles aceptablemente bajos por medio de un inhibidor de la polimerización, más comunmente azufre elemental.

5.

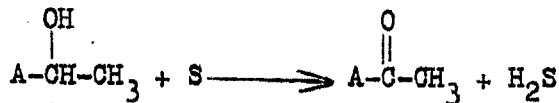
10.

15.

20.

Sin embargo, el empleo de azufre en el procesamiento de los efluentes de deshidratación para inhibir la polimerización de estireno en la operación de recuperación, ha presentado ciertos problemas. Si bien no son especialmente volátiles como tales, cuando se ha utilizado azufre elemental como inhibidor de la polimerización, se han encontrado en el producto de estireno compuestos de azufre.

Este problema, resultante del empleo de azufre como inhibidor de la polimerización en el procesado de los efluentes de deshidratación, se cree que es causado por la reacción del alfa-feniletanol mismo con azufre elemental para formar sulfuro de hidrógeno y acetofenona, de acuerdo con la siguiente ecuación química, en donde el símbolo "A" significa el radical fenilo:



25.

Sin embargo, la formación de otros compuestos de azufre volátiles en lugar de o en adición al sulfuro de hidrógeno, no puede en la actualidad ser evitada. Por consiguiente, durante toda esta Memoria, la frase "compuestos de azufre volátiles" querrá dar a entender los



compuestos de azufre formados durante el procesado de los efluentes de deshidratación, independientemente de que se formen de acuerdo con la ecuación química anterior.

- De acuerdo con esta invención, se ha encontrado
5. que es posible emplear satisfactoriamente el azufre como inhibidor de la polimerización en el procesado de los efluentes de deshidratación sin que se presente la formación de compuestos de azufre volátiles en un grado indeseable. Esto puede llevarse a cabo manteniendo la concentración de acetofenona en la fase líquida dentro de la
 10. instalación de destilación convencional empleada en dicha recuperación, en un nivel superior al 40 % aproximadamente sobre una base libre de estireno. En otras palabras, la formación de compuestos de azufre volátiles es suprimida
 15. a niveles tolerables si las destilaciones son realizadas de forma que se mantengan las concentraciones de la fase líquida de modo que la relación molar de acetofenona a acetofenona más alfa-feniletanol sea de por lo menos 0,4.
- Se observa una supresión adicional de la formación de dichos compuestos de azufre volátiles cuando se
20. utilizan relaciones más elevadas de acetofenona a acetofenona más alfa-feniletanol. Por consiguiente, es deseable mantener esta relación en un nivel de por lo menos 0,5 y es preferible mantener esta relación en un nivel de
 25. por lo menos 0,6. No existe ningún límite basado en el procedimiento para los valores superiores de esta relación; sin embargo, esta relación raramente será superior a un
 30. valor de 0,9 y normalmente no excederá de un valor de 0,85 no obteniéndose ventajas significativas en el procedimiento como consecuencia del empleo de valores superiores.

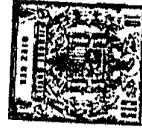


Las ventajas de operación, en la forma requerida por esta invención, son acentuadas a medida que incrementa la temperatura. De este modo, a las temperaturas comparativamente bajas encontradas principalmente en las

5. cabezas de las columnas de destilación (40°C o menos), existe poco problema con la formación de compuestos de azufre volátiles. De este modo, esta invención es especialmente ventajosa cuando se utilizan temperaturas superiores a 60°C, convenientemente superiores a 70°C y preferiblemente superiores a 80°C. Sin embargo, a temperaturas excesivamente altas, y a pesar de la presencia de azufre para inhibir la polimerización, incrementa, en un grado indeseable, la formación de polímero. Por consiguiente, incluso con las ventajas de esta invención, es preferible emplear temperaturas de 140°C o menos, convenientemente 130°C o menos y especialmente 110°C o menos durante el fraccionamiento de los efluentes de la deshidratación.
- 10.
- 15.

En resumen, el procedimiento de esta invención posee las ventajas particulares a temperaturas dentro de la gama de 70-140°C, convenientemente 80-130°C y preferiblemente 90-110°C.

20. Sin embargo, incluso bajo estas condiciones, pueden surgir dificultades adicionales como consecuencia del empleo de azufre y a causa, a pesar del uso de azufre, de cierta formación de polímero. Tanto el azufre como el polímero son viscosos y difíciles de manejar. En consecuencia, es altamente conveniente el empleo de aceites de película (diluyentes relativamente no volátiles añadidos para realzar la fluidez). Una de las ventajas de esta invención reside en el hecho de que la acetofenona consti-
- 25.
- 30.



- tuye un excelente aceite de película y, a causa de ser un compuesto innato al procedimiento, puede emplearse fácilmente sin que se complique por ello la recuperación de estireno o sin interferir con el aislamiento de los materiales de reciclo. El alfa-feniletanol debería ser también un aceite de película satisfactorio si no fuera por su asociación con la formación de compuestos de azufre volátiles. Por consiguiente, y en especial en los puntos de la destilación en donde las temperaturas encontradas están dentro de las gamas anteriores, es conveniente mantener, en la fase líquida, la concentración total de acetofenona más alfa-feniletanol a un nivel de por lo menos 10 % en peso, convenientemente de por lo menos 15 % en peso y preferiblemente de por lo menos 20 % en peso.
- 5.
- 10.
15. El mantenimiento de la relación de acetofenona a alfa-feniletanol en cualquier nivel deseado, puede realizarse fácilmente por aquellas personas que sean expertas en la técnica. Siempre que el efluente de la deshidratación de alfa-feniletanol contenga suficiente acetofenona para proporcionar la relación requerida de acetofenona a acetofenona más alfa-feniletanol en los productos de cola de la destilación, el mantenimiento de la relación deseada de acetofenona a alfa-feniletanol podrá conseguirse fácilmente operando simplemente de una forma tal que se evite la separación sustancial de acetofenona del alfa-feniletanol. En otros casos, cuando no está presente una cantidad suficiente de acetofenona, será necesario en consecuencia introducir acetofenona al sistema de destilación con el fin de proporcionar la concentración necesaria. En tales casos, la acetofenona puede añadirse a la alimentación
- 20.
- 25.
- 30.



del sistema de recuperación o en uno o más puntos dentro del sistema de recuperación. También puede añadirse por separado de la alimentación como un aceite de película, el cual se introduciría normalmente en una porción inferior de una columna o columnas de destilación. Sin embargo, no existe razón alguna de proceso por la cual no pueda añadirse la acetofenona en cualquier punto o puntos del sistema de destilación.

5.

10.

El procedimiento de esta invención es ampliamente aplicable durante toda la separación de los efluentes de deshidratación y se comprenderá aún más fácilmente el alcance de esta invención resumiendo una secuencia de destilación típica, como sigue:

15.

20.

25.

30.

1. Separación de etilbenceno y de materiales más volátiles que el etilbenceno, a partir de estireno y materiales menos volátiles que el estireno que incluyen, desde luego, alfa-feniletanol y, opcionalmente, acetofenona. Puesto que, y según esta invención, se emplea azufre como inhibidor de la polimerización, el azufre debería estar presente también en este producto de cola. Sin embargo, y a pesar de la presencia del azufre, se presenta inevitablemente cierta polimerización del estireno y los polímeros de estireno (normalmente de naturaleza oligomérica con un grado de polimerización en promedio que oscila ampliamente entre 1,5 y 20 aproximadamente (deberían también estar presentes en este producto de cola. Igualmente, en esta corriente de cola deberían estar presentes también cualesquiera subproductos no volátiles presentes en el efluente de deshidratación, tales como fenol y/o benzaldehído.



2. Separación de estireno de elevada pureza a partir de los materiales menos volátiles que el estireno, más especialmente del alfa-feniletanol así como de polímeros de estireno y de azufre. Esta separación se realiza en presencia de cantidades controladas de acetofenona, de acuerdo con el procedimiento de esta invención.

Puesto que la economía dictamina normalmente que el producto de cola de la destilación Nº 2 anterior contendrá una gran concentración de estireno (generalmente 20-80 % en peso, convenientemente 25-60 % en peso y preferiblemente 30-50 % en peso) y que la acetofenona será recuperada y convertida eventualmente a alfa-feniletanol adicional por hidrogenación, se utilizan normalmente más destilaciones, siendo éstas:

3. Tratamiento del producto de cola de la destilación Nº 2 para recuperar la totalidad del contenido de monómero de estireno existente en el mismo y para separar dicho monómero de estireno de la acetofenona, alfa-feniletanol y materiales de volatilidad inferior, incluyendo los polímeros de estireno y el azufre.

4. Finalmente, la acetofenona y el alfa-feniletanol (juntos con algo de estireno) se separan como un producto de cabeza. El producto de cola contiene azufre y polímeros y otros materiales alquitranosos formados en las destilaciones. El producto de cabeza puede hidrogenarse directamente o puede tratarse para separar la acetofenona del alfa-feniletanol. En este último caso, la acetofenona puede hidrogenarse o reciclarse como aceite de película a las destilaciones antes mencionadas.

Aunque la serie anterior de destilaciones puede



efectuarse en otra secuencia de la dada, la explicación anterior servirá como una base para discutir ciertos aspectos de esta invención. Dentro de por lo menos las destilaciones Nº 2 y 3, la fase líquida contiene cantidades sustanciales de acetofenona y alfa-feniletanol y, en cada una de las tres primeras destilaciones, la fase líquida puede contener cantidades sustanciales de estireno. Sin embargo, es fácilmente evidente que la cantidad de estireno en la fase líquida variará extensivamente de fraccionamiento a fraccionamiento. Así, por ejemplo, el estireno del producto de cola de la primera destilación será normalmente el componente predominante presente. En realidad, este producto de cola contiene generalmente 55 % en peso como mínimo de estireno, conteniendo con frecuencia una cantidad tan elevada como la del 60 % en peso de estireno y conteniendo normalmente 70 % en peso e incluso más de monómero estireno. Sin embargo, y como anteriormente se ha indicado, la totalidad del producto de estireno se recoge por cabeza en la destilación Nº 2 anterior. El producto de cola de las destilaciones sucesivas contiene menos estireno, pero incluso el producto de cola de la destilación Nº 3 contiene una pequeña pero medible cantidad de estireno, generalmente 10 % en peso o menos, comunmente 8 % en peso y normalmente 6 % en peso o menos. Por lo tanto, el procedimiento de esta invención es aplicable a mezclas de una gama de composición muy amplia y que consisten esencialmente en estireno, polímeros de estireno, acetofenona, alfa-feniletanol y hasta 5 % en peso de etilbenceno, intentando encerrar con esta terminología la fase líquida presente en todas las cuatro destilaciones. La canti-



dad de etilbenceno, como será evidente a partir de la descripción anterior, variará entre 0 y 5 % en peso, en función del punto del sistema de destilación a que se haga referencia. La cantidad de estireno será altamente

5. variable puesto que puede estar presente una cantidad tan pequeña como partes por millón en peso en la fase líquida de la destilación Nº 4 mientras que en la destilación Nº 1 anterior predominará el estireno.

EJEMPLOS

10. Los siguientes ejemplos intentan ilustrar esta invención pero no limitar el alcance de la misma. A menos que se especifique otra cosa, todas las partes y porcentajes se expresan sobre una base en peso.

EJEMPLO 1

15. Al calderín de una columna de destilación, se alimenta una mezcla que contiene 2,2 partes de azufre, 21,4 partes de estireno, 76,4 partes de acetofenona. La mezcla se destila a una temperatura de calderín de 130°C, en presencia de vapor de nitrógeno para que actúe como agente reductor de la presión parcial. Los vapores generados son condensados y el material sin condensar, que contiene el vapor de separación de nitrógeno y los compuestos de azufre volátiles formados, se ponen en contacto con una solución de acetato de plomo. El azufre presente en los vapores reacciona con el acetato de plomo para formar sulfuro de plomo que precipita. El precipitado se recupera cuantitativamente y se pesa para obtener una medida directa de los compuestos de azufre volátiles desprendidos. Después de 12 horas, se encuentra que están
- 20.
- 25.
30. presentes 0,00138 milimoles de azufre en el vapor de ca-



beza por mol de azufre cargado.

CONTROL

- Se repite en todos los aspectos el procedimiento del ejemplo anterior, con la excepción de que en lugar de cargar 76,4 partes de acetofenona, se alimentan 76,4 partes de alfa-feniletanol. Transcurridas 12 horas, se encuentra que está presente en el vapor de cabeza 0,03 milimoles de azufre por hora por mol de azufre cargado. En otras palabras, la velocidad de desprendimiento de los compuestos de azufre volátiles se reduce en más de 20 veces mediante el procedimiento de esta invención.
5. partes de alfa-feniletanol. Transcurridas 12 horas, se encuentra que está presente en el vapor de cabeza 0,03 milimoles de azufre por hora por mol de azufre cargado.
10. En otras palabras, la velocidad de desprendimiento de los compuestos de azufre volátiles se reduce en más de 20 veces mediante el procedimiento de esta invención.

- El procedimiento del ejemplo 1 anterior y del ejemplo de control, se repite a temperaturas de 110°C, 90°C y 70°C. A medida que se reduce la temperatura, disminuye la velocidad de desprendimiento del azufre, pero los experimentos de control proporcionan unas velocidades de desprendimiento del azufre que son de una magnitud más elevada que la de los experimentos según esta invención.
15. El procedimiento del ejemplo 1 anterior y del ejemplo de control, se repite a temperaturas de 110°C, 90°C y 70°C. A medida que se reduce la temperatura, disminuye la velocidad de desprendimiento del azufre, pero los experimentos de control proporcionan unas velocidades de desprendimiento del azufre que son de una magnitud más elevada que la de los experimentos según esta invención.

- Se repite el procedimiento del ejemplo 1 empleando, en lugar de las 76,4 partes de acetofenona, mezclas de acetofenona más alfa-feniletanol en donde las relaciones de acetofenona a acetofenona más alfa-feniletanol son, respectivamente, de 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 y 0,9. En el primero de estos experimentos (un control), la velocidad de desprendimiento del azufre es aproximada a la del control. La velocidad de desprendimiento del azufre en los restantes experimentos cae de forma notable con respecto a la velocidad del control y para una relación de 0,7 se aproxima a la del ejemplo.
20. Se repite el procedimiento del ejemplo 1 empleando, en lugar de las 76,4 partes de acetofenona, mezclas de acetofenona más alfa-feniletanol en donde las relaciones de acetofenona a acetofenona más alfa-feniletanol son, respectivamente, de 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 y 0,9. En el primero de estos experimentos (un control), la velocidad de desprendimiento del azufre es aproximada a la del control. La velocidad de desprendimiento del azufre en los restantes experimentos cae de forma notable con respecto a la velocidad del control y para una relación de 0,7 se aproxima a la del ejemplo.
25. En el primero de estos experimentos (un control), la velocidad de desprendimiento del azufre es aproximada a la del control. La velocidad de desprendimiento del azufre en los restantes experimentos cae de forma notable con respecto a la velocidad del control y para una relación de 0,7 se aproxima a la del ejemplo.

405201



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
5. indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el Nº de Ser. 166.588 de 27 de julio de 1971, acogiéndose por lo
10. tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ESTIRENO; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1.- Procedimiento para la recuperación de estireno, de mezclas consistentes esencialmente en estireno, alfa-feniletanol, polímeros de estireno, acetofenona y hasta 5 % en peso de etilbenceno, por destilación de dichas mezclas; caracterizado porque comprende emplear azufre elemental como inhibidor de la polimerización durante la destilación y mantener la relación molar de acetofenona a la suma de acetofenona más alfa-feniletanol, en la
20. fase líquida de dicha destilación, a un nivel de por lo menos 0,4.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación es de por lo menos 0,5.
30. *Ry* 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha relación es de por lo menos



0,6.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración total, en la fase líquida, de acetofenona más alfa-feniletanol se mantiene en un nivel de por lo menos el 10 % en peso.

5.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la concentración es de por lo menos 20 % en peso.

10.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura de destilación es del orden de 70 a 140°C.

7.- Procedimiento para la recuperación de estireno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

27 JUL 1972

Madrid,

HALCON INTERNATIONAL, INC.

Reg

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
Firma: Elmadou L. Gaste Fernandez

huyacero