

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	457721		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			12 ABR. 1977		

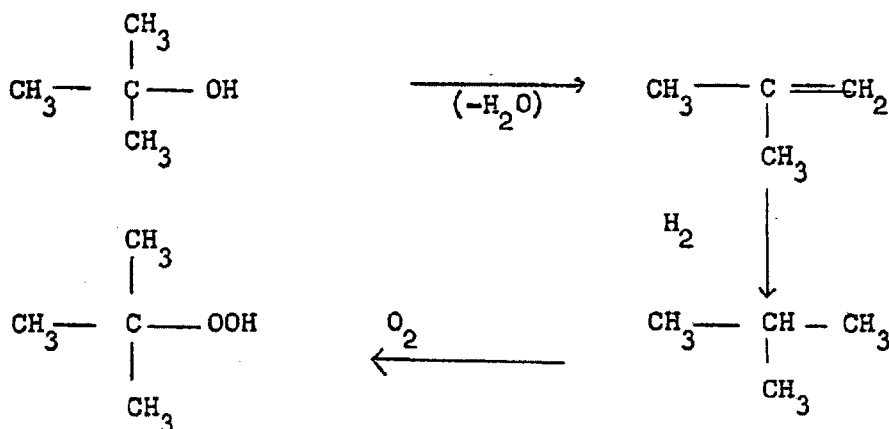
PATENTE DE INVENCIÓN

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
675.864	12 de abril de 1.976	EE.UU. de A.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	
54 TITULO DE LA INVENCIÓN		
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ISOBUTILENO A PARTIR DE ALCOHOL TERC-BUTILICO.		
71 SOLICITANTE (S)		
OXIRANE CORPORATION.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
120 Alexander Street, Princeton, Mercer County, New Jersey,		
72 INVENTOR (ES)		
ALAN DAVID KORNFELD, Ing.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO y POMBO		

5 Esta invención se relaciona con una mejora en la epoxidación de óxido de propileno con hidroperóxido de terc-butilo. Más específicamente, se relaciona con el procesado de una corriente subproducto que contiene alcohol terc-butílico como un subproducto y con la conversión del alcohol a isobutileno.

10 El óxido de propileno puro se encuentra en continua demanda para la preparación de espumas de uretano, por ejemplo. Uno de los procedimientos más ampliamente empleados para la producción de óxido de propileno, a consistido en la epoxidación de propileno. Procedimientos típicos se describen en las patentes USA Nos. 3.350.422 y 3.523.956. Cuando se utiliza hidroperóxido de terc-butilo como agente oxidante, se forma el óxido de propileno deseado. Se forman cantidades relativamente menores de acetaldehído, propionaldehído, aldehído acrílico, acetona, metanol, 15 hexenos, agua, así como alcohol terc-butílico. El fraccionamiento del producto de reacción es de éste modo necesario.

20 Uno de los agentes más eficaces para oxidar propileno a óxido de propileno consiste en hidroperóxido de terc-butilo, debido a que su producto de reducción, alcohol terc-butílico, se puede aislar y vender o reciclarse para volver a formar hidroperóxido de terc-butilo mediante las siguientes etapas:



En la recuperación de alcohol terc-butílico durante la deshidratación a isobutileno, el alcohol terc-butílico se vaporiza habiéndose comprobado que ésta etapa es particularmente perjudicial. El alcohol terc-butílico en bruto descargado como producto de la destilación de los productos de epoxidación, contiene impurezas que polimerizan. Los polímeros se depositan sobre las superficies de intercambio térmico de la instalación utilizada para vaporizar el vapor terc-butílico.

Constituye un objeto de la presente invención reducir el ensuciamiento de la superficie de transferencia térmica en el vaporizador de alcohol terc-butílico, aumentando con ello el tiempo entre las limpiezas. Otros objetos consisten en reducir el contenido orgánico de la descarga de agua residual de la planta de fabricación de óxido de propileno y reblandecer los depósitos sobre las superficies de intercambio térmico del vaporizador de alcohol terc-butílico, de modo que tales depósitos se eliminen de un modo más fácil.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento en el cual las condiciones operativas del vaporizador de alcohol terc-butílico se modifican de modo que una cantidad sustancial del alcohol terc-butílico en bruto que entra en el vaporizador se separa como purga líquida sin vaporizar.

Se cree que el ensuciamiento del vaporizador es causado por la polimerización de las citadas impurezas en el alcohol terc-butílico en bruto. A las temperaturas del vaporizador, por ejemplo de 149 a 204°C aproximadamente, las impurezas orgánicas se adhieren a la superficies de intercambio térmico, se descomponen y se carbonizan, disminuyendo con ello grandemente la eficacia de transferencia térmica y obstruyendo los conduc-

tos del intercambiador de calor hasta que eventualmente el proceso debe ser interrumpido para proceder a la limpieza del intercambiador térmico y separar todos los depósitos acumulados.

5 De acuerdo con la presente invención, los depósitos sobre las superficies del intercambiador de calor del vaporizador se reducen alterando las condiciones del proceso de modo que se vaporice un máximo de 85 % en peso aproximadamente del alcohol terc-butílico alimentado al vaporizador, soplándose descendentemente por lo menos un 15 % en peso aproximadamente y con
10 preferencia de 20 a 40 % en peso aproximadamente del alcohol terc-butílico (que se separa como una fracción de cola del vaporizador). Más preferiblemente, el vaporizador se opera de tal modo que de un 70 a un 80 % en peso aproximadamente de una alimentación de alcohol terc-butílico en bruto pase al reactor
15 de deshidratación y de modo que de un 20 a un 30 % en peso aproximadamente de la alimentación sea soplada descendentemente.

20 La Tabla I proporciona los resultados de un análisis del efluente total procedente de una planta de fabricación de óxido de propileno bajo diversas condiciones de funcionamiento del vaporizador de alcohol terc-butílico. El tiempo de operación entre la interrupción del vaporizador y el caracter de los depósitos acumulados dentro del vaporizador, se resumen también en la Tabla I.

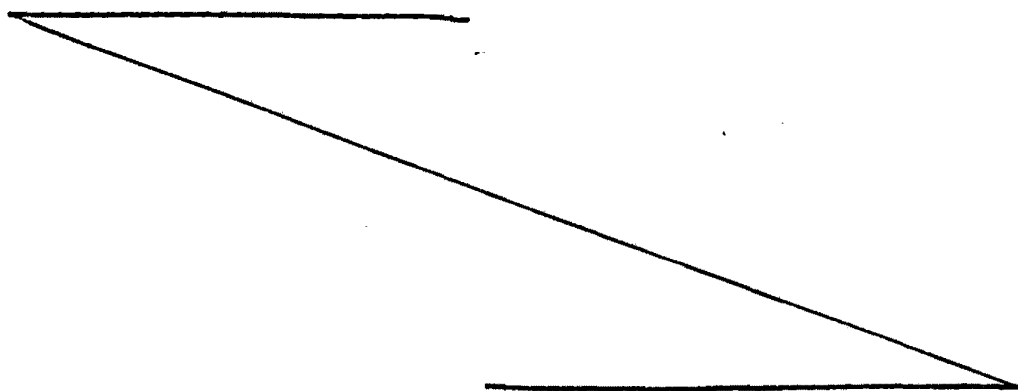


TABLA I

Purga líquida sin vaporizar (% en peso)	Toneladas totales vaporizadas	Contenido total orgánico en equivalentes de población* del efluente de la planta (en la corriente 25)	Naturaleza del depósito sobre la superficie del intercambiador de calor
8	40.000	4625	Duro
20	62.000	3125	Blando y fácilmente separado
25	80.000	2500	Blando y fácilmente separado

*Equivalente de población = 180 gramos de demanda de carbono oxígeno (COD) por día.

El contenido orgánico del efluente de la planta disminuye lentamente a medida que el material soplado descendentemente desde el vaporizador se aumenta hasta 40% en peso aproximadamente de la entrada al vaporizador. Si bien se vaporiza un porcentaje en peso más pequeño de alcohol terc-butílico que pasa al reactor de deshidratación bajo las condiciones operativas preferidas (20-30% en peso de purga líquida sin vaporizar), esto se puede compensar incrementando la velocidad de alimentación del alcohol terc-butílico en bruto al vaporizador.

Para un mejor entendimiento de la presente invención, a continuación se ofrece una explicación de las diversas etapas del proceso en combinación con las figuras.

La figura 1 es un diagrama de flujos de un proceso de fabricación de óxido de propileno que incluye el aislamiento y reciclaje de alcohol terc-butílico para formar hidropéroxido de terc-butilo.

La figura 2 es un diagrama de flujos del proceso

de la presente invención.

El proceso mostrado ampliamente en la figura 1 y los parámetros operativos de dicho proceso, se describen detalladamente en las Patentes USA Nos. 3.351.635 y 3.523.956, cuyas descripciones se incorporan aquí con fines de referencia.

El campo de la presente invención en la porción de la figura 1 que aparece encerrada por líneas de trazos y que se reproduce en la figura 2.

En la figura 2, una corriente de alimentación 10 que contiene alcohol terc-butílico, particularmente un alcohol terc-butílico en bruto que contiene las impurezas anteriormente identificadas, a temperaturas comprendidas entre 24 y 93°C aproximadamente, se introduce en un vaporizador 11 bajo condiciones controladas, con lo cual como mínimo un 15% y no más de un 40% aproximadamente de la alimentación se sopla descendentemente a través de la línea 12 hasta el destilador 13 o hasta la purificación ulterior por vía de la línea 14. El vaporizador se opera a temperaturas comprendidas entre 149 y 260°C aproximadamente, con preferencia entre 163 y 204°C. El alcohol terc-butílico que es vaporizado a temperaturas entre 163 y 204°C, se pasa a través del conducto 15 al interior de uno o más reactores de deshidratación 16. El catalizador del reactor de deshidratación puede ser una forma porosa de óxido de aluminio de alta superficie específica tal como alúmina activada F-1 de Alcoa, como se muestra y describe en la Patente USA No. 3.665.048. La cantidad de catalizador requerida está relacionada con la temperatura y velocidad de alimentación a la cual ocurre la reacción. Normalmente, se alimentan entre 0,5 y 10 partes en peso de un alcohol por hora por parte en peso de catalizador. Preferiblemente, la velocidad de alimentación es tal que se introducen de 2 a 4 partes en peso de alcohol por hora al reactor 16 por parte en peso de

5 catalizador. La temperatura dentro del reactor 16 se mantiene entre 246 y 413°C. La presión a la cual tiene lugar la reacción no es crítica y se han obtenido resultados satisfactorios en la gama comprendida entre la presión atmosférica y 21 kg/cm² relativos. Para facilitar la separación aguas abajo del isobutileno de otros productos de reacción, es preferible operar el reactor 16 con una presión de entrada del orden de 7 a 17,5 kg/cm² relativos aproximadamente.

10 El efluente del reactor 16 pasa a través de la línea 17 a una columna de lavado con agua cáustica 18, en donde el isobutileno en bruto se separa de compuestos acídicos por acción del agua cáustica pasada al lavador 18 a través de la línea 19. El agua cáustica contiene generalmente menos de 5% en peso aproximadamente de hidróxido sódico (por ejemplo, 0,1% 15 aproximadamente). El isobutileno en bruto sale por cabeza del lavador 18 a través del conducto 20 para entrar en las columnas de destilación adicionales (no mostradas) en donde el isobutileno se purifica adicionalmente en la forma requerida.

20 El isobutileno es vendido como tal o se recicla para formar hidroperóxido de terc-butilo mediante el proceso descrito anteriormente, que comprende la hidrogenación a isobutano seguido por oxidación; esto es ilustrado por bloques de proceso adecuados en la figura 1. La corriente de agua cáustica utilizada 21 se pasa al separador 22 en donde las impurezas li- 25 geras se separan por cabeza a través de la línea 23. La corriente de cola de agua cáustica 24 se recicla a la columna 18 por vía de la línea 19 purgándose una porción por la línea 25. El producto de cabeza 23 del separador 22 se puede utilizar como combustible.

30 Volviendo a la columna de destilación 14, los

materiales pesados se separan como un producto de cola a través de la línea 26 para su descarga del sistema.

La figura 1 y la explicación anterior son ejemplificativas de la instalación principal del proceso necesaria para deshidratar alcohol terc-butílico derivado de la epoxidación de propileno con hidroperóxido de terc-butilo utilizando la presente invención. Existen muchas válvulas e intercambiadores de calor que se incluyen en el proceso al objeto de incrementar la eficacia de toda la operación. Sin embargo, estos auxiliares son convencionales y se encuentran dentro del estado de la técnica conocido por los expertos.

Las ventajas de la presente invención son más evidentes a partir de los siguientes ejemplos los cuales muestran, con fines comparativos, la mejora resultante de aumentar la cantidad de purga líquida no volátil del vaporizador.

EJEMPLO 1 (Comparativo)

Al vaporizador 11 se alimenta una corriente de alcohol terc-butílico (TBA) procedente del destilador 13 conteniendo 96% en peso de TBA y 4% en peso de otro material. El vaporizador se opera a temperaturas comprendidas entre 179 y 185°C variando las presiones entre 14,5 y 15,7 kg/cm² relativos. Aproximadamente el 8% de la corriente de alimentación se retorna como purga de líquido al destilador 13 y aproximadamente el 92% de la corriente de alimentación se vaporiza, calienta y envía a los reactores de deshidratación 16 los cuales funcionan a temperaturas comprendidas entre 371 y 399°C. La purga de líquido del separador 22 contiene 4.625 equivalentes de residuos orgánicos que se purgan durante este periodo. Aproximadamente se envían 40.000 toneladas de alimentación al vaporizador 11 antes de tener que parar la operación para limpiar el vaporizador debido

a una reducción en la transferencia de calor. La suciedad polimérica sobre los tubos del vaporizador consistía en un material negro duro que era difícil de separar.

EJEMPLO 2

5 La pureza de la corriente alimentada de TBA al vaporizador es la misma que en el ejemplo 1 y el vaporizador se hace funcionar a la misma gama de temperaturas y presiones. Sin embargo, el líquido promedio retornado a la columna de destilación 13 es del 20% de la corriente de alimentación. Las condiciones del reactor de deshidratación se mantienen similares a las del ejemplo 1. El contenido orgánico de la corriente líquida de purga del separador 22 resulta ser de 3.125 equivalentes de población en promedio durante esta operación. Aproximadamente 10 62.000 toneladas de alimentación se envían al vaporizador 11 antes de tener que parar al objeto de limpiar esta unidad. La 15 naturaleza de la suciedad sobre los tubos del vaporizador resulta ser un material más blando y más fácilmente separable que el material polimérico encontrado en el ejemplo 1.

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la producción de isobutileno a partir de alcohol terc-butílico, en donde una mezcla que contiene alcohol terc-butílico se fracciona en una columna de fraccionamiento, el alcohol terc-butílico así fraccionado se vaporiza y una fracción que contiene menos impurezas volátiles se separa del alcohol terc-butílico vaporizado y se recicla a dicho fraccionador, el alcohol terc-butílico vaporizado se deshidrata en una zona de deshidratación para formar isobutileno, se pone en contacto el isobutileno con un álcali acuoso y se forma una corriente acuosa residual; caracterizado porque se vaporiza hasta un máximo de 85% en peso aproximadamente de dicho alcohol terc-butílico fraccionado y el alcohol terc-butílico vaporizado se pasa a la citada zona de deshidratación.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la citada fracción comprende por lo menos 15% en peso aproximadamente.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se vaporiza de 60 a 80% en peso aproximadamente del alcohol terc-butílico fraccionado el cual se pasa de este modo a la zona de deshidratación, comprendiendo dicha fracción de 40 a 20% en peso aproximadamente.

25 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se vaporiza de 70 a 80% en peso aproximadamente de dicho alcohol terc-butílico fraccionado el cual se pasa así a la zona de deshidratación, comprendiendo dicha fracción de 40 a 20% en peso aproximadamente.

30 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las impurezas menos volátiles son polimerizables y por lo menos un 15% en peso aproximadamente

de la mezcla cargada al vaporizador se recicla al fraccionador.

5 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las impurezas menos volátiles son polimerizables y por lo menos un 15% en peso aproximadamente de la mezcla cargada al vaporizador se separa para su ulterior purificación.

10 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la zona de deshidratación se mantiene a una temperatura comprendida entre 246 y 413°C aproximadamente.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la citada mezcla se encuentra a una temperatura entre 24 y 93°C aproximadamente.

15 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vaporizador se opera a una temperatura entre 149 y 260°C aproximadamente.

20 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha mezcla contiene al menos 90% en peso aproximadamente de alcohol terc-butílico y hasta 10% en peso aproximadamente de impurezas.

25 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el vaporizador se mantiene a una temperatura entre 163 y 204°C aproximadamente, se volatiliza de 70 a 80% en peso aproximadamente de la mezcla, se convierte dicha mezcla volatilizada a isobutileno en una zona de deshidratación, se separa del vaporizador un producto de cola que comprende de 20 a 30% en peso aproximadamente de la mezcla y se recicla al fraccionador.

12.- Procedimiento para la producción de isobutileno a partir de alcohol terc-butílico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los Dibujos adjuntos.

5

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 ABR. 1977

OXIRANE CORPORATION.

J. M. GOMEZ ACOSO Y PONSBO

p. p. Firmado: L. Geola Fernández

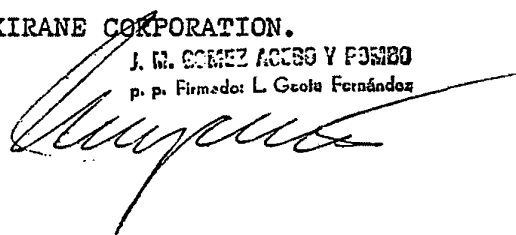


FIG. 1

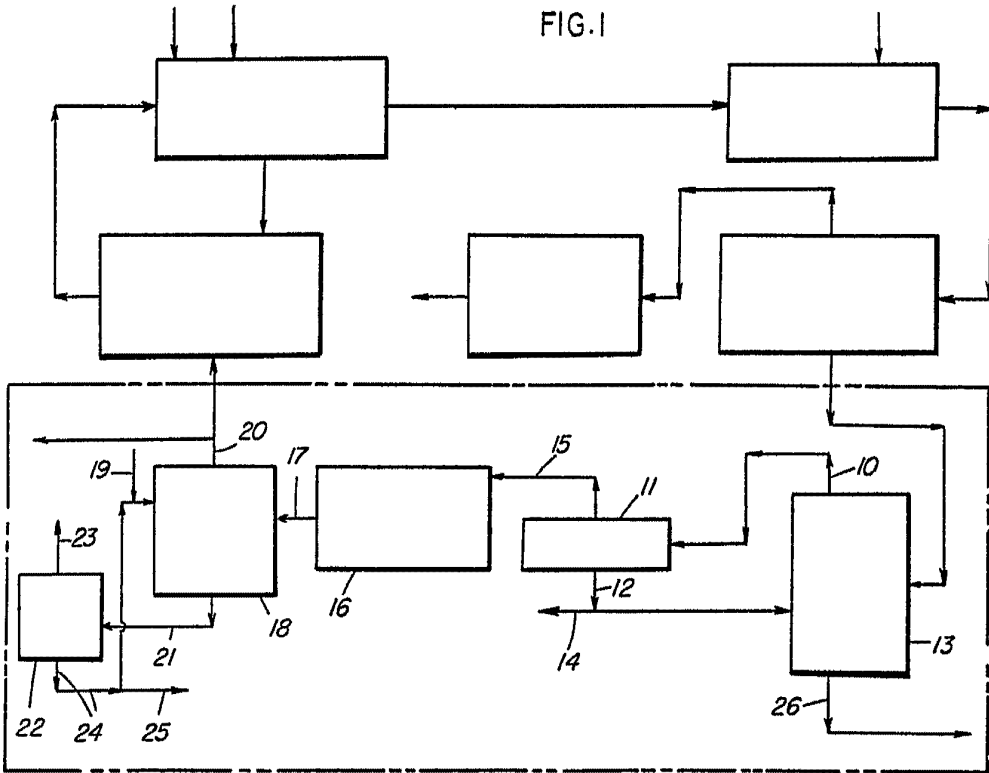
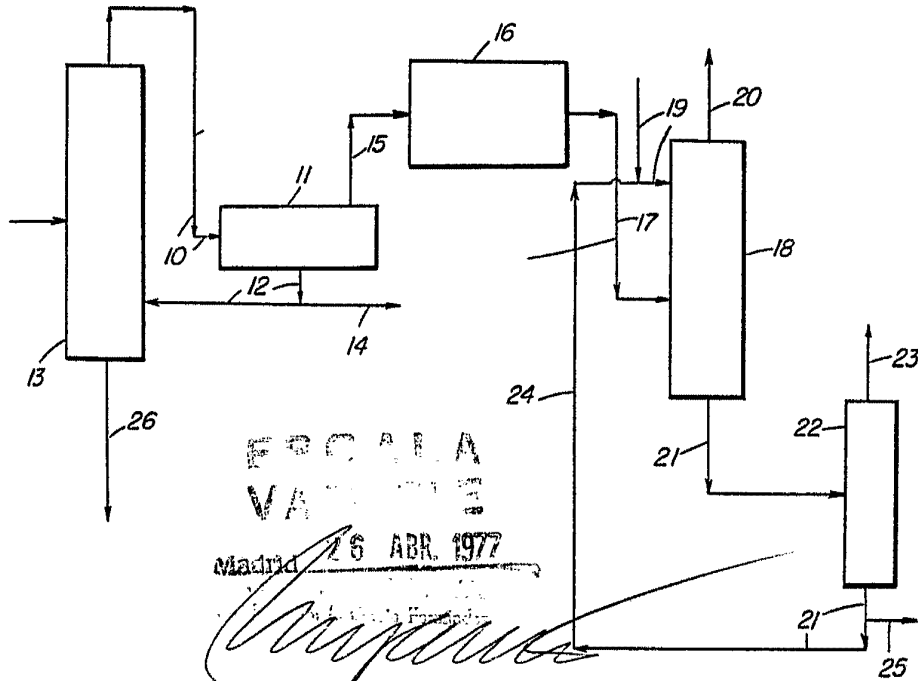


FIG. 2



EPICOLA
VALE
Madrid 26 ABR. 1977

[Handwritten signature]