



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 258 718**

⑤① Int. Cl.:
C07D 301/12 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **03722565 .3**

⑧⑥ Fecha de presentación : **29.04.2003**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1499602**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

⑤④ Título: **Procedimiento para la epoxidación de olefinas.**

③⑩ Prioridad: **02.05.2002 EP 02009869**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.09.2006

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.09.2006

⑦③ Titular/es: **DEGUSSA AG.**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE
Uhde GmbH

⑦② Inventor/es: **Berges, José;**
Brasse, Claudia;
Eickhoff, Hubertus;
Haas, Thomas;
Hofen, Willi;
Kampeis, Percy;
Moroff, Gerald;
Pohl, Werner;
Stochniol, Guido;
Thiele, Georg;
Ullrich, Norbert y
Woell, Wolfgang

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).

ES 2 258 718 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la epoxidación de olefinas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de olefinas, y en particular para el tratamiento de la corriente de producto de la reacción de epoxidación.

Técnica anterior

10 Del Documento EP-A 100 118 se conoce que el propileno se puede convertir con peróxido de hidrógeno en óxido de propileno. La reacción se realiza preferiblemente en la presencia de un disolvente miscible en agua con el fin de mejorar la solubilidad del propileno en la mezcla de reacción. Preferiblemente se usan disolventes que tienen un punto de ebullición entre los puntos de ebullición del óxido de propileno y del agua con el fin de ser capaz de separar el disolvente de la mezcla de reacción mediante una etapa de destilación y reciclar el mismo a la reacción. Se usa preferiblemente como disolvente metanol.

15 El Documento WO-A 99/07690 describe un procedimiento para la purificación de una corriente de producto que contiene metanol de la epoxidación de propileno que también contiene acetaldehído como una impureza. En este caso la corriente de producto impuro de la epoxidación se somete a una destilación fraccionada en la cual conexión es particularmente importante que el metanol esté presente en cantidad suficiente en el producto de cabeza con el fin de conseguir una transferencia sustancialmente completa de acetaldehído al producto de fondo. A este fin la concentración de metanol en el producto de cabeza es del 2-6% en peso. Una columna de destilación con 20-60 etapas de separación y una relación de reflujo de entre 10:1 y 30:1 es además necesaria con el fin de conseguir la mejor separación cuantitativa posible del acetaldehído. Esta disposición implica una inversión y costes de operación elevados para la columna de destilación.

20 Del Documento US 5.840.938 se conoce que en el tratamiento de destilación de la mezcla de reacción que contiene metanol procedente de la epoxidación de propileno, la diferencia en las volatilidades del óxido de propileno y del metanol se puede incrementar mediante la realización de la destilación como una destilación extractiva usando agua o propileno glicol como el agente de extracción. El propósito de esta destilación extractiva es separar el metanol así como también además las impurezas de punto de ebullición elevado como el acetaldehído tan cuantitativamente como sea posible del producto deseado, a saber óxido de propileno, en una etapa de destilación. La corriente de fondo de la destilación que contiene metanol, el agente de extracción polar y las impurezas se trata además preferiblemente mediante destilación para separar el agente de extracción polar y la fracción de metanol se recicla preferiblemente a la etapa de epoxidación.

25 Del Documento EP-A 1 122 248 describe un procedimiento para el tratamiento de una corriente de producto de la epoxidación de propileno que contiene propileno, óxido de propileno, metanol, y agua, mediante la separación de esta corriente de producto en un producto de cabeza que contiene propileno, óxido de propileno y metanol, y en un producto de fondo que contiene metanol y agua, en el que la separación tiene lugar en un pre-evaporador con un máximo de 5 etapas de separación teóricas y 20 a 60% de la cantidad total de metanol retenido en la corriente de producto se separa con el producto de cabeza, permaneciendo el resto en el producto de fondo. Del producto de cabeza se separa el óxido de propileno mediante destilación extractiva usando preferiblemente agua como el agente de extracción. La corriente de fondo de la destilación extractiva que comprende metanol y agua se puede reciclar directamente a la etapa de epoxidación. De la corriente de fondo de la etapa de pre-evaporación se puede recuperar el metanol por medio de una destilación fraccionada y se recicla a la etapa de epoxidación. Aunque este procedimiento tiene considerables ventajas en que la pérdida de óxido de propileno por reacciones secundarias en el tratamiento se reduce significativamente, se ha descubierto ahora que en un procedimiento continuo en el que el metanol recuperado del tratamiento del producto de reacción se recicla a la etapa de epoxidación en una visión a largo plazo la actividad y la selectividad del catalizador en la etapa de epoxidación se reduce y se observa una acumulación de las impurezas en el producto de óxido de propileno.

30 Por lo tanto se desea disponer de un procedimiento para la epoxidación de olefinas en el que se puedan evitar las desventajas antes indicadas.

35 En el Documento WO 02/02545 se refiere el problema de la acumulación de formiato de metilo en el óxido de propileno producto. Esta acumulación se puede reducir si el formiato de metilo se separa de la fracción de metanol mediante destilación fraccionada con anterioridad a reciclar la fracción de metanol a la etapa de epoxidación. Esta referencia es totalmente silenciosa con respecto al problema de la desactivación del catalizador y se ha descubierto que la separación sólo del formiato de metilo en una única etapa de destilación como se indica en el Documento WO 02/02545 no resuelve el problema de la desactivación a largo plazo del sistema catalítico. Especialmente el 1,1-dimetoxietano una de las impurezas identificadas como que causan la desactivación del catalizador tiene un punto de ebullición casi idéntico al del metanol y por lo tanto prácticamente no se puede separar del metanol por medio de la destilación. Además de acuerdo con lo que se indica en el Documento WO 02/02545 es necesaria una etapa de destilación adicional y se tiene que usar una columna de destilación que tiene 10 platos teóricos para conseguir los resultados deseados lo que contribuye a unos costes de inversión y de operación incrementados.

ES 2 258 718 T3

Por lo tanto es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la epoxidación de olefinas que da lugar a una corriente de disolvente recuperado de pureza incrementada.

Materia objeto de la invención

Este objeto se ha conseguido mediante un procedimiento para la epoxidación de olefinas mediante:

i) hacer reaccionar una olefina con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador de epoxidación y un disolvente alcohólico, en el que el peróxido de hidrógeno se emplea como una disolución acuosa que contiene 10 a 70% en peso de peróxido de hidrógeno o como una disolución alcohólica preparada mediante reacción de hidrógeno y oxígeno en la presencia de un catalizador de metal noble y el alcohol;

ii) separar el óxido de olefina producto y la olefina sin reaccionar del producto de reacción de la etapa i);

iii) recuperar una corriente que comprende el disolvente alcohólico,
caracterizado por

iv) someter la corriente recuperada de la etapa iii) a hidrogenación.

Preferiblemente la corriente de disolvente recuperada comprende menos de 2% en peso de óxido de olefina y menos de 1% en peso de olefina sin reaccionar, más preferido menos de 0,5% en peso de óxido de olefina y menos de 0,1% en peso de olefina sin reaccionar y está lo más preferiblemente sustancialmente libre de óxido de olefina y de olefina sin reaccionar para minimizar las pérdidas de producto en la etapa de hidrogenación.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención el procedimiento comprende además las etapas de:

v) opcionalmente purificar la corriente de disolvente que se obtiene de la etapa de hidrogenación iv) y

vi) volver a usar el disolvente.

Otra realización preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento según se definió anteriormente, en el que la corriente de producto después de la separación del óxido de olefina y de la olefina sin reaccionar se somete a su hidrogenación y el disolvente alcohólico se separa de la corriente hidrogenada.

Durante la investigación que dio lugar a la presente invención los inventores descubrieron que no sólo el formiato de metilo presente en la corriente de disolvente reciclada a la etapa de epoxidación puede tener un efecto perjudicial sobre la reactividad del sistema catalítico. También otras impurezas como los carbonilos, acetales y cetales, tales como formaldehído, acetaldehído, dimetoxi-metano y 1,1-dimetoxi-etano dan lugar a la desactivación del catalizador.

Los inventores han descubierto sorprendentemente que el nivel de impurezas comprendidas en la corriente de disolvente recuperada de la reacción de epoxidación se puede disminuir sustancialmente mediante hidrogenación de la corriente de disolvente recuperada después de que la mayor parte del óxido de olefina producto y de la olefina sin convertir se haya separado de la corriente de disolvente. Cuando se recicla el disolvente después de someter el mismo a la hidrogenación a la etapa de epoxidación la desactivación del sistema catalítico se puede reducir considerablemente.

Además se ha descubierto, que los compuestos considerados como sub-productos e impurezas y que son difíciles de separar de los productos valiosos y que adicionalmente dan lugar si el disolvente se recicla a una desactivación del sistema catalítico, no sólo se forman en la etapa de reacción, sino también en las etapas de tratamiento posteriores. La formación de sub-productos e impurezas no deseados se produce especialmente en las etapas de tratamiento a temperatura elevada tales como la destilación cuando están todavía presentes compuestos de peróxidos. Los peróxidos que pueden estar presentes por ejemplo en el producto de la epoxidación de propileno son el peróxido de hidrógeno y los peróxidos orgánicos, tales como 1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-2-propanol que se forman en la etapa de reacción mediante la reacción de óxido de propileno con peróxido de hidrógeno. Así una ventaja importante de la presente invención es, que mediante hidrogenación no sólo las impurezas que son difíciles de separar se convierten en compuestos que se pueden separar más fácilmente sino que también se separan los compuestos intermedios reactivos que pueden dar lugar en las reacciones posteriores a impurezas que son difíciles de separar.

Así la presente invención es particularmente ventajosa si el disolvente se recicla al menos parcialmente a la etapa de epoxidación i), pero no está restringida a dicha realización. Alternativamente el disolvente recuperado del procedimiento de la presente invención se puede volver a usar en diferentes maneras bien conocidas por una persona especializada en la técnica.

Descripción detallada de la invención

El procedimiento de acuerdo con la presente invención es particularmente adecuado para la epoxidación de olefinas que tienen dos a seis átomos de carbono, prefiriéndose particularmente el propileno. La reacción de epoxidación de olefinas de acuerdo con la invención se describe aquí en lo sucesivo con el ejemplo del propileno como la olefina preferida.

La reacción de epoxidación con peróxido de hidrógeno se realiza en la presencia de un catalizador de silicalita de titanio en un disolvente alcohólico. Para la epoxidación de propileno se elige preferiblemente un disolvente cuyo punto de ebullición esté entre los puntos de ebullición del óxido de propileno y del agua. Los disolventes adecuados incluyen, alcoholes, por ejemplo metanol, etanol o terc-butanol. El metanol se usa preferiblemente como disolvente.

Debido al reciclado de sustancias en el procedimiento, el disolvente usado puede contener 0 a 20% en peso de agua. El peróxido de hidrógeno se usa como una disolución acuosa que contiene 10 a 70% en peso de peróxido de hidrógeno. Se usa preferiblemente un producto impuro de peróxido de hidrógeno obtenido de la etapa de extracción del procedimiento de la antraquinona y que contiene 30 a 45% en peso de peróxido de hidrógeno. Alternativamente, se pueden usar disoluciones de peróxido de hidrógeno en alcoholes, y preferiblemente en metanol. Estas disoluciones alcohólicas se pueden preparar mediante reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble y el alcohol. Se puede usar propileno mezclado con propano en una cantidad entre 0 y 10% en volumen de propano. Las zeolitas que contienen titanio y que son cristalinas especialmente las de composición $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ en la que x es desde 0,001 a 0,05 y que tienen una estructura cristalina MFI o MEL, conocidas como silicalita-1 de titanio y silicalita-2 de titanio, son adecuadas como catalizadores para el procedimiento de epoxidación de acuerdo con la invención. Dichos catalizadores se pueden producir por ejemplo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Documento US-A 4.410.501. El catalizador de silicalita de titanio se puede emplear como un catalizador conformado en la forma de gránulos, productos extruidos o elementos conformados. Durante el procedimiento de formación el catalizador puede contener 1 a 99% de un aglomerante o material soporte, siendo adecuados todos los aglomerantes y materiales soportes que no reaccionen con peróxido de hidrógeno o con el epóxido bajo las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación. Se usan preferiblemente como catalizadores de lecho fijo los productos extruidos de 1 a 5 mm de diámetro.

En una realización de la invención el catalizador de silicalita de titanio se suspende en la mezcla de reacción durante la reacción. El catalizador se usa entonces en la forma de un polvo o en la forma de un material granular en suspensión que se ha producido mediante una manera conocida *per se*, por ejemplo mediante secado por pulverización o mediante granulación en lecho fluidizado. Cuando se usa un catalizador suspendido, se pueden usar para la reacción reactores de flujo mezclado, por ejemplo reactores de depósito agitado o reactores de reciclado, así como también reactores sin mezcla de flujo, por ejemplo reactores de flujo tubular. Se usa preferiblemente una cascada que consiste en uno a tres reactores de mezcla de flujo y un reactor sin mezcla de flujo conectado aguas abajo.

En otra realización de la invención el catalizador de silicalita de titanio se usa como un lecho fijo sobre el cual se hace pasar una mezcla de los materiales de alimentación. Entonces se usa el catalizador en la forma de elementos conformados que se han producido de una manera conocida *per se*, por ejemplo mediante extrusión con la adición de aglomerantes. Cuando se usa un catalizador de lecho fijo, se pueden usar reactores con características de columna de borboteo, es decir una fase líquida continua y una fase gaseosa dispersada fluyen simultáneamente a través del reactor. Alternativamente la reacción puede operar en un modo de lecho percolador.

La reacción de epoxidación se realiza a una temperatura entre 0 y 80°C, y preferiblemente entre 40 y 65°C, y a presiones elevadas de la presión atmosférica a 50 bares y preferiblemente de 10 a 20 bares bajo una atmósfera que consiste sustancialmente en propileno. El propileno se usa en exceso y el tiempo de residencia en el reactor se elige de tal manera que se consiga una conversión de peróxido de hidrógeno de más del 90%, y preferiblemente de más del 95%. La cantidad de disolvente usado se elige preferiblemente de tal manera que se consiga una relación de 1 a 5 partes en peso de disolvente a una parte en peso de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Antes de la etapa de tratamiento la presión de la mezcla de reacción se libera preferiblemente en una etapa de liberación de la presión a la presión empleada en el tratamiento del óxido de propileno. Parte del propileno disuelto en la mezcla de reacción y posiblemente el propano se gasifica. El gas que se obtiene se vuelve a comprimir vía un compresor a la presión que prevalece en el reactor y se retorna a la reacción. El óxido de propileno contenido todavía en el gas se recupera preferiblemente mediante enfriamiento y condensación parcial después de la compresión.

El tratamiento del producto de reacción se puede efectuar en forma convencional tal como múltiples etapas de destilación conocidas también en la técnica siempre y cuando en alguna etapa del procedimiento completo de tratamiento se recupere al menos una corriente de disolvente. La al menos una corriente de disolvente o una corriente combinada que se obtiene de las diferentes etapas del procedimiento de tratamiento se somete a una etapa de hidrogenación de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con una realización preferida del procedimiento siguiente en la etapa iv) la corriente de disolvente recuperada se somete a una hidrogenación catalítica heterogénea a una presión parcial de 0,5 a 30 MPa. Se prefiere particularmente efectuar la etapa de hidrogenación a una temperatura en el intervalo de 80°C y 150°C, y preferiblemente de 100°C a 180°C y a una presión parcial de hidrógeno de 1 a 25 MPa.

ES 2 258 718 T3

Los catalizadores adecuados se seleccionan de catalizadores soportados que comprenden uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co. Alternativamente se pueden usar níquel Raney y cobalto Raney ambos opcionalmente dopados con uno o más de los antes mencionados. El soporte catalítico se selecciona preferiblemente de carbono activado y óxidos de metal seleccionados de SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃,
5 óxidos mixtos que comprenden al menos dos de Si, Al, Ti y Zr y mezclas de los mismos.

En el procedimiento de epoxidación de la presente invención, se forman compuestos de carbonilo en el reactor de epoxidación o durante las etapas de tratamiento posteriores, y especialmente las etapas de destilación. Después de separar el óxido de propileno producto, el propileno y otros productos de punto de ebullición bajo como el formiato de metilo de la mezcla de reacción, se obtiene una corriente que comprende la mayor parte del metanol usado como
10 disolvente, agua, peróxido de hidrógeno residual y los compuestos de carbonilo.

Además de los compuestos de carbonilo y el disolvente alcohólico están también presentes los correspondientes acetales y cetales. Por lo tanto, de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se elige un sistema de hidrogenación que incluye un reactor, catalizador y las condiciones de reacción para hidrogenar los compuestos de
15 carbonilo así como también los correspondientes acetales, como los formiales, hemiformiales, cetales y hemicetales. Estos compuestos de carbonilo se pueden hidrogenar mediante el uso de catalizadores de metal. Estos metales son preferiblemente níquel o los metales preciosos. En el caso de los metales preciosos, los metales están soportados.

El soporte catalítico puede ser cualquier sólido que sea inerte y no se deteriore bajo las condiciones de reacción. Los ejemplos incluyen sílice, alúmina, óxido de titanio, óxido de circonio, arcillas, carbonato de calcio u óxidos mixtos como la sílice-alúmina. Los catalizadores especialmente adecuados para la hidrogenación de los compuestos de carbonilo, acetales y cetales son carbono con platino, paladio, iridio o rutenio precipitados. Se prefiere el rutenio.
20

El soporte catalítico puede estar en la forma de esferas, pellets, tabletas, gránulos, artículos extruidos, bolas, etc. El metal precioso cargado sobre el soporte puede estar en el intervalo de 0,01 a 50% en peso. Se prefiere el intervalo de 0,1 a 5% basado en el peso del soporte. El catalizador de metal precioso se puede preparar en cualquier estado del método de la técnica. El metal se puede distribuir sobre la superficie del soporte mediante reducción de las sales de metal correspondientes. Estos metales pueden ser óxidos, cloruros, nitratos, hidróxidos, carbonatos, etc.
25

Estos catalizadores se pueden adquirir comercialmente de fabricantes tales como Degussa o Johnson Matthey (véase Johnson Matthey The Catalyst Technical Handbook 2001, páginas 22 y 23).
30

Además, para asegurar la hidrogenación de los compuestos de carbonilo y de los correspondientes acetales y cetales, se prefiere ajustar la temperatura en la etapa de hidrogenación para que sea al menos de 80°C, y más preferiblemente en el intervalo desde 100 a 150°C y para que la presión parcial de hidrógeno sea de al menos 2 MPa, y más preferiblemente en el intervalo desde 3 a 5 MPa. El reactor de hidrogenación se opera preferiblemente sin enfriamiento adicional (reactor adiabático).
35

La hidrogenación se puede realizar continuamente o en modo por cargas, por ejemplo en un método de suspensión o en un método de lecho fijo. Se prefiere especialmente usar un reactor de lecho percolador. El catalizador de lecho fijo a usar en el mismo son preferiblemente gránulos con un diámetro de 0,5 a 5 mm, y especialmente de 1 a 3 mm y con una longitud de 1 a 10 mm. El contenido en metal noble está en el intervalo de costumbre, y preferiblemente de 0,5 a 5% en peso.
40

Mediante la hidrogenación de una corriente de disolvente que se obtiene por ejemplo de la epoxidación de propileno con peróxido de hidrógeno en un disolvente de metanol, en el que el óxido de propileno y el propileno han sido sustancialmente separados, el peróxido de hidrógeno se convierte en agua, el 1-hidroperoxi-2-propanol, el 2-hidroperoxi-1-propanol y la hidroxi-acetona se convierten en 1,2-propanodiol, el formaldehído se convierte en metanol, el acetaldehído se convierte en etanol y el 1,1-dimetoxietano se convierte en metanol y etanol. El formiato de metilo y el dimetoximetano bajo las condiciones antes especificadas no son convertidos o sólo en una menor medida.
45

La corriente de disolvente alcohólico que se obtiene de la etapa de hidrogenación se puede bien volver a usar directamente o si es necesario para aplicaciones específicas ser purificada adicionalmente por ejemplo mediante destilación con anterioridad a la reutilización del disolvente alcohólico. Después de la hidrogenación y con anterioridad a la destilación se prefiere ajustar el pH de la corriente de disolvente alcohólico para que esté por debajo de 7. Esto se puede hacer mediante cualquier ácido que no interfiera con las etapas del procedimiento posteriores tal como con ácido sulfúrico.
50

De acuerdo con la realización lo más preferida la corriente de disolvente purificada de acuerdo con las indicaciones de la presente invención se recicla a la etapa de epoxidación i) del presente procedimiento. Lo más importantemente, en un procedimiento continuo la desactivación del catalizador de epoxidación se puede reducir al menos considerablemente mediante tratamiento de la corriente de disolvente a ser reciclada en una etapa de hidrogenación. Adicionalmente la acumulación de las impurezas de bajo punto de ebullición en el producto de óxido de propileno que son difíciles de separar se reduce sustancialmente lo que da lugar a una calidad del producto mejorada.
55

Adicionalmente se ha encontrado sorprendentemente que en un procedimiento en el que el disolvente por ejemplo metanol se recicla a la etapa i) de la reacción no se observa una acumulación de formiato de metilo y de dimetoxime-

ES 2 258 718 T3

tano, aunque estos compuestos no son convertidos o sólo en menor medida en la reacción de hidrogenación bajo las condiciones anteriormente especificadas. Sin desear estar ligados a ninguna teoría se cree que la hidrogenación separa los peróxidos que de otro modo reaccionarían en las etapas de tratamiento posteriores formando formiato de metilo, dimetoximetano, y los precursores de estos compuestos. Al mismo tiempo, la hidrogenación separa también dichos y/o otros precursores de formiato de metilo y de dimetoximetano, tal como formaldehído, e impide que los mismos sean reciclados a la etapa de reacción con el disolvente.

Consecuentemente la presente invención da lugar a un procedimiento de epoxidación más eficaz y eficiente de costes, puesto que el ciclo de operación entre los ciclos de regeneración del catalizador de epoxidación se puede prolongar considerablemente y a una calidad del producto mejorada. Estas ventajas se pueden conseguir mediante la adopción de una medida relativamente sencilla de una etapa de hidrogenación.

Además la etapa de hidrogenación se puede integrar fácilmente en el procedimiento de tratamiento del producto de epoxidación.

De acuerdo con una realización de la presente invención la mezcla de reacción se separa en un pre-evaporador en un producto de cabeza que contiene propileno, posiblemente propano, óxido de propileno y disolvente, y en un producto de fondo que contiene disolvente, agua, peróxido de hidrógeno sin convertir, y sub-productos de punto de ebullición más elevado, tal como por ejemplo propileno glicol, y si se usa un método en suspensión para la etapa de epoxidación catalizador de silicalita de titanio suspendido. El pre-evaporador preferiblemente tiene a lo sumo sólo 5 etapas de separación teóricas y se diseña de tal modo que la sección de purificación corresponda a una evaporación simple y el efecto de separación restante se consigue en una sección de rectificación. El pre-evaporador se opera a una relación de reflujo de a lo sumo 1,5 y si se desea se puede operar también totalmente sin reflujo. La presión en el pre-evaporador se elige preferiblemente en el intervalo desde 1,5 a 8 bares con el fin de ser capaz de condensar el óxido de propileno con agua de refrigeración a partir del producto de cabeza sin tener que usar una unidad de refrigeración. El pre-evaporador se opera de tal manera que entre el 10 y el 60% de la cantidad de disolvente alimentado con la mezcla de reacción se separa con el producto de cabeza y el resto permanece en el producto de fondo. En el procedimiento de operación de acuerdo con la invención más del 95%, típicamente más del 98% y preferiblemente más del 99% del óxido de propileno alimentado está contenido en el producto de cabeza, y más del 90%, típicamente más del 97% y preferiblemente más del 99% del agua alimentada está contenida en el producto de fondo. En esta realización el producto de fondo del pre-evaporador se somete a la etapa de hidrogenación de la presente invención.

La corriente producto alimentada al pre-evaporador normalmente contiene 0,5-20% en peso de propileno, 0-4% en peso de propano, 5-35% en peso de óxido de propileno, 35-80% en peso de metanol, 5-40% en peso de agua, 0,1-8% en peso de sub-productos de punto de ebullición más elevado, 0,1 a 5% en peso de peróxido de hidrógeno y 0-5% en peso de catalizador de silicalita de titanio. Esta corriente producto se separa en el procedimiento de acuerdo con la invención en un producto de cabeza que contiene 1-40% en peso de propileno, 0-10% en peso de propano, 15-75% en peso de óxido de propileno, 20-85% en peso de metanol y 0-5% en peso de agua, y en un producto de fondo que contiene 0-2% en peso de óxido de propileno, 0-1% en peso de propileno, 30-80% en peso de metanol, 15-65% en peso de agua, 0,1-10% en peso de sub-productos de punto de ebullición más elevado, 0,1-5% en peso de peróxido de hidrógeno y 0-10% en peso de catalizador de silicalita de titanio.

El producto de cabeza preferiblemente se condensa sólo parcialmente y el propileno sin condensar, posiblemente mezclado con propano, se vuelve a comprimir vía un compresor a la presión que prevalece en la parte de reacción y se recicla a la reacción, separándose preferiblemente el óxido de propileno contenido todavía en el gas mediante condensación parcial después de la compresión. El propileno todavía disuelto en el condensado y posiblemente el propano se separan del condensado en una unidad de separación de C_3 y el gas separado se recicla al condensador parcial. La mezcla de óxido de propileno y disolvente contenida en el separador de C_3 se separa mediante destilación en un producto impuro de óxido de propileno, que se puede purificar posteriormente de una manera conocida *per se*, y el disolvente, el cual se recicla a la reacción de epoxidación directamente o se puede combinar con otras corrientes de disolvente procedentes de las diferentes etapas de tratamiento y se somete a hidrogenación con anterioridad a reciclar el disolvente a la etapa de reacción.

En una realización particularmente preferida la mezcla de óxido de propileno y disolvente, preferiblemente metanol, obtenida a partir del separador de C_3 se trata adicionalmente mediante destilación extractiva para conseguir una separación tan cuantitativa como sea posible del disolvente. En esta conexión la mezcla de óxido de propileno y metanol se añade a la sección media de una columna de destilación extractiva, preferiblemente en un punto que corresponde a 1/3 del número total de platos teóricos contando a partir del fondo, y un disolvente polar con funcionalidad de hidroxilo y que tiene un punto de ebullición más elevado que el del metanol se añade a la columna de destilación extractiva en un punto por encima del punto en el que entra el condensado, y preferiblemente en un punto que corresponde a 2/3 del número total de platos teóricos contando a partir del fondo. El producto de óxido de propileno impuro se separa por destilación en la cabeza de la columna y una mezcla de metanol y el disolvente polar se extrae como producto de fondo. El disolvente polar se selecciona de agua, glicoles, éteres glicólicos y mezclas de los mismos. El disolvente polar preferido es el agua puesto que en este caso la mezcla de agua y metanol se puede bien reciclar directamente a la etapa de reacción sin posterior purificación o preferiblemente se combina con otras corrientes de disolvente y se hidrogena con anterioridad a su reciclo.

ES 2 258 718 T3

Con el fin de conseguir una separación del metanol tan completa como sea posible, una columna con 25-100 etapas de separación teóricas y con una relación de reflujo de 1-4 es ya suficiente teniendo en cuenta la concentración del óxido de propileno en el producto de cabeza, siendo el producto matemático del número de etapas de separación y de la relación de reflujo típicamente de 75 a 125.

Teniendo en cuenta la pre-evaporación sólo una muy pequeña relación de reflujo para la etapa de destilación extractiva es todavía necesaria con el fin de conseguir el efecto de separación deseado. A pesar del procedimiento en dos etapas los costes de operación para la separación del agua y el disolvente se reducen de este modo en comparación con la técnica anterior.

Una realización particularmente preferida de la presente invención de acuerdo con esto se refiere a un procedimiento para la epoxidación catalítica de propileno en el que:

- a) en una etapa de reacción el propileno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno acuoso en metanol en la presencia de un catalizador de silicalita de titanio,
- b) la corriente de producto de la etapa de reacción se hace pasar opcionalmente a una etapa de liberación de la presión, y
- c) la corriente de producto se separa a continuación, sin separación por destilación anterior, en un pre-evaporador que tiene al menos 5 etapas de separación teóricas en un producto de cabeza que contiene propileno, óxido de propileno y metanol, y en un producto de fondo que contiene metanol y agua, separándose 20 a 60% de la cantidad total de metanol introducido en la corriente producto con el producto de cabeza y permaneciendo el resto en el producto de fondo,
- d) el producto de cabeza de la etapa c) se condensa al menos parcialmente, conteniendo el condensado, opcionalmente después de la separación del propileno y de cualquier propano presente:

0-12 % en peso de propileno,

0-5% en peso de propano,

15-75% en peso de óxido de propileno,

25-85% en peso de metanol y

0-3% en peso de agua, y

- e) el condensado de la etapa d) se somete a una destilación extractiva, en la que:

e1) el condensado se añade a una sección media de una columna de destilación extractiva,

e2) se añade agua a la columna de destilación extractiva en un punto por encima del punto en el que entra el condensado,

e3) el óxido de propileno se separa por destilación en la cabeza de la columna, y

e4) se separa un producto de fondo que contiene metanol y agua.

El producto de fondo del pre-evaporador se combina opcionalmente con otras corrientes de disolvente recuperadas en las etapas de tratamiento como se describe anteriormente y se somete a la etapa de hidrogenación de la presente invención. El pH del producto que se obtiene de la hidrogenación se ajusta para que esté por debajo de 7 y a continuación se separa en una etapa de destilación adicional en el disolvente, que se retorna a la reacción de epoxidación, y en una mezcla de agua y los sub-productos de punto de ebullición elevado, que bien se tratan adicionalmente o se eliminan.

Cuando se usa un catalizador de silicalita de titanio suspendido el catalizador se recupera del producto del producto de fondo del pre-evaporador mediante separación sólido/líquido, por ejemplo mediante filtración o centrifugación, por medio de lo cual la separación sólido/líquido se realiza con anterioridad a la hidrogenación de la corriente de disolvente. Una separación del catalizador en este punto del procedimiento es particularmente ventajosa puesto que el óxido de propileno, que representa un peligro para la salud, se ha separado ya en este punto y por lo tanto se han puesto requerimientos menos rigurosos sobre la seguridad industrial, lo que simplifica considerablemente el procedimiento global y lo hace mucho más eficaz desde el punto de vista de los costes.

Las ventajas de la presente invención serán evidentes a la vista de los ejemplos siguientes.

ES 2 258 718 T3

Ejemplo Comparativo

Se empleó en todos los ejemplos un catalizador de silicato de titanio. El polvo de silicato de titanio se conformó en artículos extruidos de 2 mm usando un sol de sílice como aglomerante de acuerdo con el ejemplo 5 en el documento EP-A 1 138 387. El H₂O₂ empleado se preparó de acuerdo con el procedimiento de la antraquinona como una disolución acuosa del 40% en peso.

La epoxidación se realiza continuamente en un tubo de reacción de 300 ml de volumen, un diámetro de 10 mm y una longitud de 4 m. El equipo está compuesto además de tres recipientes para líquidos y de bombas apropiadas y un recipiente para la separación de líquidos. Los tres recipientes para líquidos comprenden el metanol, el H₂O₂ del 40% y el propileno. El H₂O₂ del 40% se ajustó con amoníaco a un pH de 4,5. La temperatura de reacción se controla vía un líquido de refrigeración acuoso que circula en una camisa de refrigeración en la que la temperatura del líquido de refrigeración se controla mediante un termostato. La presión del reactor era de 25 bares absolutos. El flujo másico de las bombas de alimentación se ajustó para dar lugar a una concentración de la alimentación de propileno de 21,5% en peso, una concentración de la alimentación de metanol de 57% en peso y una concentración de la alimentación de H₂O₂ de 9,4% en peso. El reactor se operó en un modo de operación de flujo hacia abajo.

La temperatura de la camisa de refrigeración era de 41°C, el flujo másico total era de 0,35 kg/h y la temperatura máxima era de 59°C. La producción de producto se determinó mediante cromatografía de gas y la conversión de H₂O₂ mediante valoración. La selectividad del catalizador se calculó sobre la base del análisis cromatográfico de gas de los compuestos oxigenados de propileno como la relación de la cantidad de óxido de propileno formado con respecto a la cantidad de todos los compuestos oxigenados de propileno formados. La conversión inicial de H₂O₂ era del 96% a una selectividad del catalizador de 96%. La mezcla de reacción obtenida de la reacción después de la liberación de la presión se separó en la etapa de pre-evaporación en un producto de cabeza que contiene propileno, propano, óxido de propileno y metanol, y un producto de fondo que contiene metanol, éteres mono-metílicos del propileno glicol, propileno glicol, agua y compuestos de punto de ebullición elevado y peróxido de hidrógeno sin convertir. Se obtuvo a partir del producto de cabeza en estado de vapor un condensado líquido que contiene óxido de propileno y metanol así como también propileno y propano disueltos en el mismo. La corriente sin condensar, que consistía sustancialmente en propileno y propano, se retornó a la reacción de epoxidación. El propileno y el propano disueltos en el condensado se separaron del último en el separador de C₃ y se retornaron en el estado de vapor junto con la corriente a la etapa de condensación parcial. La corriente, que consistía sustancialmente en óxido de propileno y metanol y que había sido liberada de propileno y propano, se separó en una destilación extractiva en la que se alimentó agua como agente de extracción inmediatamente por debajo de la cabeza de la columna, en un producto de óxido de propileno impuro que consistía inicialmente en más del 99,5% de óxido de propileno, y en producto de fondo que consistía sustancialmente en metanol y agua, siendo el contenido en agua inferior al 20%. El producto de fondo se retornó como disolvente a la reacción de epoxidación.

El producto de fondo obtenido en el pre-evaporador se separó en una etapa de destilación a una presión de 2 bares absolutos usando una columna que opera continuamente que tiene 35 etapas a una relación de reflujo de 2 para la recuperación de metanol, en un producto de cabeza que consistía en más de 95% de metanol, y en un producto de fondo que consiste en éteres mono-metílicos de propileno glicol, propileno glicol, agua, compuestos de punto de ebullición elevado y sólo trazas de peróxido de hidrógeno. El producto de cabeza se retornó continuamente como disolvente a la reacción de epoxidación. Después de 500 h de operación del procedimiento de epoxidación la temperatura de refrigeración en la etapa de reacción tenía que ser incrementada a 50°C para mantener la conversión constante a 95% y la selectividad del catalizador cayó a 90%. La corriente de óxido de propileno contenía 2% de acetaldehído, 0,5% de formiato de metilo y 0,2% de dimetoximetano.

Ejemplo 1

Se repitió el Ejemplo Comparativo con la excepción de que el producto de fondo obtenido en la etapa del pre-evaporador se dirigió a un reactor de lecho percolador para la hidrogenación continua. El reactor de hidrogenación tenía un volumen interior de 150 ml y estaba relleno con un catalizador de hidrogenación en forma de artículos extruidos con 2,3 mm de diámetro que comprende 2% de Ru sobre carbono activado (el catalizador se preparó de acuerdo con el método de la humedad incipiente usando RuCl₃, "Preparation of Catalyst", Demon, B. y colaboradores, Elsevier, Amsterdam, 1976, página 13). La hidrogenación se efectuó a 140°C y 40 bares absolutos a un caudal de hidrógeno de 10 ml/h. El producto hidrogenado se separó continuamente y tenía un pH de 9. El pH se redujo a por debajo de 7 mediante la adición de ácido sulfúrico con anterioridad a la entrada en la etapa final de destilación de acuerdo con el Ejemplo Comparativo.

Después de 500 h de operación del procedimiento de epoxidación la temperatura de refrigeración en la etapa de reacción era de 42°C y la conversión de H₂O₂ era todavía del 96% a una selectividad del catalizador del 96%. La corriente de óxido de propileno contenía 0,07% de acetaldehído, 20 ppm de formiato de metilo y 10 ppm de dimetoximetano.

Como se puede apreciar de la comparación de ambos ejemplos la actividad del catalizador de epoxidación incluso después de 500 horas de operación del procedimiento se redujo sólo muy marginalmente si la corriente de disolvente se hidrogenaba con anterioridad a reciclar el disolvente a la etapa de reacción. Por contraste con ello sin hidrogenación de la corriente de disolvente se observa una considerable reducción del rendimiento del catalizador, lo que requiere

ES 2 258 718 T3

un incremento gradual en la temperatura de reacción con el fin de mantener una conversión constante del peróxido de hidrógeno. El efecto sobre la calidad del producto es incluso más espectacular. Así se muestra que la hidrogenación de la corriente de disolvente a ser reciclada al procedimiento de epoxidación da lugar a una desactivación del catalizador considerablemente reducida y a una calidad del producto mejorada.

Ejemplo 2

Se efectuó la reacción de epoxidación según se describe en el Ejemplo Comparativo. El producto de fondo obtenido en la pre-evaporación se analizó y se sometió a la hidrogenación según se describe para el Ejemplo 1.

La composición de la alimentación de hidrogenación y del producto se proporciona en la Tabla 1. Aparte del peróxido de hidrógeno, la corriente de alimentación estaba libre de otros compuestos peroxi.

TABLA 1

Composición de la alimentación y del producto en la hidrogenación

	Alimentación de la hidrogenación [%]	Producto de la hidrogenación [%]
Formaldehído	0,06	0,00
Acetaldehído	0,09	0,01
Metanol	72,17	71,92
Etanol	0,37	0,49
1,2-dimetoxietano	0,54	0,59
1-metoxipropanol-2	0,26	0,26
2-metoxipropanol-1	0,19	0,19
1,2-propanodiol	0,21	0,23
Otros	0,18	0,23
Agua	26,19	26,60
Peróxido de hidrógeno	0,28	0,00
pH	4,04	9,36

Como es evidente a partir de la Tabla 1, por medio de la hidrogenación la corriente de disolvente, los compuestos de carbonilo como el acetaldehído y el formaldehído son sustancial y selectivamente separados. No existe una sustancial hidrogenolisis de los alcoholes tales como el metanol o el propanodiol. Además, el peróxido de hidrógeno se separa completamente.

ES 2 258 718 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la epoxidación de olefinas mediante:

- 5
- i) hacer reaccionar una olefina con peróxido de hidrógeno en la presencia de un catalizador de epoxidación y de un disolvente alcohólico, en el que el peróxido de hidrógeno se emplea como una disolución acuosa que contiene 10 a 70% en peso de peróxido de hidrógeno o como una disolución alcohólica preparada mediante reacción de hidrógeno y oxígeno en la presencia de un catalizador de metal noble y el alcohol;
 - 10 ii) separar el óxido de olefina producto y la olefina sin reaccionar del producto de reacción de la etapa i);
 - iii) recuperar una corriente que comprende el disolvente alcohólico,

15 **caracterizado por**

- iv) someter la corriente recuperada de la etapa iii) a hidrogenación.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de disolvente recuperado comprende menos de 2% en peso de óxido de olefina y menos de 1% en peso de olefina sin reaccionar.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la corriente de producto después de la separación del óxido de olefina y de la olefina sin reaccionar se somete a hidrogenación y el disolvente alcohólico se separa de la corriente hidrogenada.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que la corriente recuperada que comprende el disolvente alcohólico es una corriente combinada de disolvente que se obtiene a partir de diferentes etapas del procedimiento de tratamiento del producto de reacción y la corriente combinada de disolvente se somete a hidrogenación.

5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además las etapas de:

- v) opcionalmente purificar la corriente de disolvente que se obtiene de la etapa de hidrogenación iv) y
- vi) volver a usar el disolvente.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la etapa v) de purificación de la corriente de disolvente comprende:

- a) ajustar el pH de la corriente de disolvente que se obtiene de la etapa de hidrogenación iv) a por debajo de 7 y
- b) someter la corriente que se obtiene de la etapa a) a destilación.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que el disolvente se recicla al menos parcialmente a la etapa de epoxidación i).

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente recuperada que comprende el disolvente alcohólico comprende compuestos de carbonilo, acetales y/o cetales como impurezas, por lo que el nivel de estas impurezas se reduce mediante la etapa de hidrogenación iv).

9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente que comprende el disolvente orgánico comprende acetaldehído y el acetaldehído se reduce en la etapa de hidrogenación iv) a etanol.

10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa iv) la corriente de disolvente recuperado se somete a una hidrogenación catalítica heterogénea a una presión parcial de hidrógeno de 0,5 a 30 MPa.

11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la hidrogenación se opera a una presión parcial de hidrógeno de al menos 2 MPa, y preferiblemente de 3 a 5 MPa y a una temperatura de al menos 80°C, y preferiblemente de 100 a 150°C.

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el catalizador se selecciona de catalizadores soportados que comprenden uno más metales seleccionados del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co, y níquel Raney y cobalto Raney estando ambos opcionalmente dopados con uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co.

ES 2 258 718 T3

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el soporte catalítico se selecciona de carbono activado y de óxidos de metal seleccionados de SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃, óxidos mixtos que comprenden al menos dos de Si, Al, Ti y Zr y mezclas de los mismos.

5 14. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que la hidrogenación se realiza usando un catalizador de lecho fijo en la forma de gránulos con un diámetro de 0,5 a 5 mm y con una longitud de 1 a 10 mm.

10 15. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, en el que la hidrogenación se realiza usando un catalizador de lecho fijo y la corriente de disolvente recuperado se dirige a través del lecho catalítico en un modo percolador.

15 16. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 15, en el que la hidrogenación se realiza en un reactor de hidrogenación sin refrigeración adicional.

17. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de producto de la etapa de reacción i) contiene olefina, óxido de olefina, disolvente alcohólico, peróxido de hidrógeno y agua, separándose dicha corriente de producto en un pre-evaporador en un producto de cabeza que contiene olefina, óxido de olefina y disolvente alcohólico, y en un producto de fondo que contiene disolvente alcohólico, peróxido de hidrógeno y agua, en el que 10 a 60% de la cantidad total de disolvente orgánico introducido con la corriente de producto se separa con el producto de cabeza y el resto permanece en el producto de fondo y por lo cual el producto de fondo se somete a la etapa de hidrogenación iv).

25 18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el producto de fondo de la pre-evaporación se combina con otras corrientes de disolvente recuperadas en el procedimiento con anterioridad a la hidrogenación.

30 19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, en el que más de 95%, preferiblemente más de 98% y particularmente preferiblemente más del 99% del óxido de olefina retenido se separa con el producto de cabeza, y más del 90%, preferiblemente más del 97% y particularmente preferiblemente más del 99% del agua retenida se separa con el producto de fondo.

20. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la olefina se selecciona de olefinas C₂-C₆, el catalizador es silicalita de titanio y el disolvente es metanol.

35 21. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la olefina es propileno.

22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el propileno se usa mezclado con propano.

40 23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que el propano está presente en una cantidad de hasta 10% en volumen de propano.

24. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 21 a 23 ya que las reivindicaciones 21 a 23 dependen de cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el que la corriente producto de la etapa de reacción contiene:

45	0,5	-	20%	en peso de propileno
	0	-	4%	en peso de propano
	5	-	35%	en peso de óxido de propileno
50	35	-	80%	en peso de metanol
	5	-	40%	en peso de agua
	0,1	-	5%	en peso de peróxido de hidrógeno
	0,1	-	8%	en peso de sub-productos
55	0	-	5%	en peso de catalizador de silicalita de titanio,

el producto de cabeza del pre-evaporador contiene:

60	1	-	40%	en peso de propileno
	0	-	10%	en peso de propano
	15	-	75%	en peso de óxido de propileno
	20	-	85%	en peso de metanol
65	0	-	5%	en peso de agua

ES 2 258 718 T3

y el producto de fondo del pre-evaporador contiene:

	0	-	2%	en peso de óxido de propileno
5	30	-	80%	en peso de metanol
	15	-	65%	en peso de agua
	0,1	-	5%	en peso de peróxido de hidrógeno
	0,1	-	10%	en peso de sub-productos
10	0	-	10%	en peso de catalizador de silicalita de titanio

25. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 24, en el que el producto de cabeza del pre-evaporador se condensa al menos parcialmente, los constituyentes que tienen un punto de ebullición que es más bajo que el del óxido de propileno se separan opcionalmente del condensado, y el condensado se somete a continuación a una destilación extractiva usando agua como agente de extracción por medio de lo cual se recuperan un producto de cabeza que comprende óxido de propileno y una corriente de fondo que comprende metanol y agua y la corriente de fondo se somete opcionalmente a una etapa de hidrogenación con anterioridad a su reciclo a la etapa de reacción i).

26. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 24 y 25, en el que el catalizador de silicalita de titanio está presente suspendido en la mezcla de reacción y la silicalita de titanio presente en el producto de fondo del pre-evaporador se separa mediante separación sólido/líquido con anterioridad a someter el producto de fondo a hidrogenación.

27. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, en el que el catalizador de epoxidación está presente como un lecho fijo.

28. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 27, en el que el catalizador de epoxidación es un artículo extruido con un diámetro de 1 a 5 mm.

30

35

40

45

50

55

60

65