



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 905**

51 Int. Cl.:
C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08787133 .1**

96 Fecha de presentación : **12.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2178853**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **Procedimiento eficaz para producir epóxidos por oxidación de olefinas en la fase gaseosa homogénea.**

30 Prioridad: **20.08.2007 DE 10 2007 039 874**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.06.2011

73 Titular/es: **ZYLUM Beteiligungsgesellschaft mbH & Co. Patente II
Berliner Str. 1
12529 Schönefeld/Waltersdorf, DE**

72 Inventor/es: **Berndt, Torsten**

74 Agente: **Blanco Jiménez, Araceli**

ES 2 360 905 T3

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 2 360 905 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento eficaz para producir epóxidos por oxidación de olefinas en la fase gaseosa homogénea.

5 La invención se refiere a un procedimiento económico de una fase para producir epóxidos por oxidación de olefinas en una reacción homogénea de fase gaseosa, consistiendo en que las olefinas se convierten en un reactor de flujo con una mezcla de gas consistiendo en ozono y NO₂ y/o NO como agente de oxidación sin el uso de un catalizador, en el que el ozono y el NO₂ y/o el NO se mezclan en una cámara de mezclado que se encuentra delante del reactor de flujo, caracterizado porque la olefina es convertida con la mezcla gaseosa del agente de oxidación en la zona de reacción
10 del reactor de flujo con una temperatura de reacción de aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 450°C y una presión de 250 mbar a 10 bar, y porque el flujo del gas vector olefínico se calienta en una zona de precalentamiento del reactor de flujo a una temperatura de 250°C a 650°C y porque la mezcla gaseosa del agente de oxidación de la cámara de mezcla se añade al flujo olefínico a temperatura ambiente en la zona de reacción del reactor de flujo de manera turbulenta de modo que se alcanza la temperatura de reacción mediante dicha adición para obtener una proporción
15 entre el flujo gaseoso olefínico y el flujo gaseoso del agente de oxidación de 5:1 hasta 1:1.

La fabricación de epóxidos por oxidación de olefinas en una reacción homogénea de fase gaseosa es bien conocida. En ella, un flujo gaseoso de ozono/NO_x sirve de agente de oxidación para convertirlo bajo condiciones de reacción fáciles sin usar ningún catalizador. Por ejemplo, la WO 02/20502 A1 describe en sus ejemplos la oxidación de propileno, trans-butileno e iso-butileno a presión con 10 y 25 mbar y bajo temperaturas de entre 140-230°C. Las selectividades
20 conseguidas del epóxido fabricado se encuentran entre 68,9 y 96,9%.

En Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, S. 645-650 Berndt, T. y Böge O. se describen otras investigaciones sobre la epoxidación de fases gaseosas de propileno y etileno. Los óxidos de propileno y etileno son epóxidos económicamente interesantes porque son precursores para la fabricación de polímeros (poliester, poliuretano) o solventes (glicoles). Las investigaciones de la publicación anteriormente mencionada muestran, por un lado, que aumentando la presión de 25, 50, 100 y 200 mbar (bajo una temperatura de 300°C) la selectividad para el óxido de propileno se reduce de forma significativa desde 89,1% hasta 56,6% (cp. p. 646, columna izquierda, "Results and discussion"). Por otro lado, las investigaciones demostraron que la proporción molar entre el propileno convertido y el ozono aplicado (aprovechamiento del ozono $\Delta[C_3H_6]/[O_3]_0$) también disminuye cuando se eleva la presión (cp. p. 648, Tabla 3).
25
30

Sin embargo, para la realización técnica de un procedimiento industrial eficiente no sirven las presiones que se encuentran muy debajo de la presión normal, porque, en este caso, hay que aplicar una capacidad de bombeo elevada que, a su vez, es negativo en cuanto a los gastos de inversión y energía. A pesar de la aplicación de presiones más altas, la selectividad hacia el epóxido debería, en un proceso industrial, ser de por lo menos un 80% y, en particular, la proporción molar entre el epóxido convertido y el ozono aplicado debe conseguir un valor de hasta 1 (es decir, un aprovechamiento del ozono del 100%) porque el ozono es caro.
35

Este objetivo se consigue según la reivindicación 1 de la presente invención. Las reivindicaciones dependientes representan formas de realización preferidas.
40

Se ha encontrado de forma sorprendente que, a pesar de las presiones elevadas entre 250 mbar y 10 bar, en particular las presiones entre 500 y 2000 mbar, preferentemente las presiones con más de 1000 mbar, y especialmente preferido a presión normal, se han conseguido proporciones molares entre el epóxido convertido y el ozono aplicado de casi 1 ó más de 1, siempre cuando se hubiera procedido según las condiciones de la reivindicación 1. Este hallazgo sorprendente, o sea, el hecho de que convertir más olefina que el ozono aplicado, en la actualidad no se puede explicar mecánicamente. Con las condiciones de la reivindicación 1 también se consiguen buenas selectividades de más del 80% y, en parte, incluso de más del 90%.
45

Según la invención, el flujo de gas vector olefínico se precalienta a una temperatura de 250°C a 650°C que es más alta que la temperatura de reacción en sí. Preferiblemente, el flujo gaseoso olefínico se precalienta a entre 400°C y 550°C. Este precalentamiento se realiza en la zona de precalentamiento del reactor de flujo. El flujo gaseoso de ozono y NO₂ y/o NO y gas vector, si se aplica, que se mezcla en la cámara de mezclado, se añade de forma turbulenta a temperatura ambiente (entre 18°C y 25°C) en la zona de reacción del reactor de flujo (preferentemente corriente abajo al principio de la zona de reacción) para conseguir de inmediato (por lo menos) la temperatura de reacción. "De inmediato" en este contexto quiere decir que la temperatura de reacción se consigue en el primer 5 a 10% del tiempo de permanencia en la zona de reacción. La temperatura de reacción es de entre aproximadamente 150°C a aproximadamente 450°C, preferentemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C.
50
55

El mezclado "turbulento" en el sentido de la presente invención significa, por ejemplo, la adición de un flujo gaseoso del agente de oxidación a través de toberas, a través de una instalación de rejillas o mediante el trabajo con un chorro libre turbulento u otros métodos de aplicación adecuados. En todo caso, esta medida debería producir una mezcla casi instantánea e ideal.
60

Según la invención, también se selecciona la proporción entre el flujo gaseoso olefínico y el flujo gaseoso del agente de oxidación de modo que después de la mezcla turbulenta se alcance la temperatura de reacción. La proporción entre el flujo gaseoso olefínico y el flujo gaseoso del agente de oxidación es de 5:1 hasta 1:1, preferentemente 4:1 hasta 2:1.
65

ES 2 360 905 T3

Los tiempos de permanencia en la zona de reacción son de 1 ms hasta como máximo unos segundos. Preferentemente, se encuentran entre 1 ms y 250 ms.

Según la invención, se aplica el ozono de forma preferida como mezcla de ozono/oxígeno, en particular con una fracción volumétrica de entre 1 a 15 de ozono en el oxígeno, particularmente preferida es una fracción volumétrica de 5-10 de ozono en el oxígeno. Se aplican ozono y NO_2 con una proporción por debajo de 0,5. Se aplican ozono y NO con una proporción de, preferentemente, menos de 1,5.

Para el gas vector para la olefina y la mezcla gaseosa del agente de oxidación se utiliza o bien un gas inerte, como por ejemplo, helio, argón o nitrógeno, aire u oxígeno o mezclas de los gases mencionados. Preferentemente, se utiliza nitrógeno.

El procedimiento según la invención se realiza en un reactor de flujo según la WO 02/20502 A1. Pero el reactor de flujo de la presente invención comprende junto con la zona de reacción además una zona de precalentamiento para precalentar el flujo gaseoso olefínico que se extiende hasta el principio de la zona de reacción y se conecta a ella sin interrupciones y directamente y se calienta por separado en la zona de reacción.

Con el procedimiento según la invención se puede oxidar cualquier compuesto con doble enlace olefínico en la molécula para fabricar epóxidos. Cada molécula puede incluir 1, 2 ó más enlaces olefínicos dobles. Los compuestos olefínicos también pueden incluir heteroátomos como oxígeno, azufre y/o nitrógeno. Los compuestos olefínicos además pueden ser hidrocarburos, ésteres, alcoholes, éteres, ácidos, aminos, compuestos carbonílicos o compuestos polifuncionales comprendiendo, preferentemente, de 2 a 30 átomos de carbono en la molécula, particularmente preferido por lo menos 3 átomos de carbono. El procedimiento se aplica particularmente para compuestos olefínicos alifáticos de cadena recta, ramificados o con forma de anillo, sustituidos o no sustituidos o compuestos olefínicos con un componente arílico en la molécula, preferentemente para compuestos olefínicos con 2 a 30 átomos de carbono, particularmente preferido con por lo menos 3 átomos de carbono. Los sustituyentes pueden ser sustituyentes de halógeno o ser sustituyentes con oxígeno, azufre o nitrógeno.

30 Formas de realización

Ejemplo 1

Epoxidación de amileno (2-metilo-2-buteno) a 300°C y a 500 mbar bajo diferentes proporciones de suministro de amileno/ O_3 entre 1,43 y 3,47

El flujo gaseoso olefínico (4 litros estándar/min) compuesto de amileno y N_2 se precalienta a 550°C. Se añade el flujo gaseoso con O_3/NO_x (2 litros estándar/min) compuesto de una fracción volumétrica de 6,5 de NO_2 , una fracción volumétrica de 36% vol. de una mezcla de O_3/O_2 (del generador de ozono) y 57,5% vol. de N_2 , partiendo de la temperatura ambiente, a través de toberas al flujo gaseoso olefínico. La temperatura de reacción es de 300°C. Después del mezclado, el contenido de ozono es de 0,7% vol. y el contenido de amileno de 1,0 a 2,4% vol. El tiempo de permanencia del volumen en la zona de reacción es de 4,8 ms.

Como subproductos se han encontrado aldehído acético y acetona. Los resultados se presentan en la figura 1.

Los parámetros en el punto de trabajo de selectividad más alta en una proporción de suministro de amileno/ O_3 de 3,47 son de:

Conversión de amileno: 41,3%;

Selectividad de óxido de amileno: fracción molar 90,1 de amileno convertido/ O_3 aplicado: 1,43 (molar);

Rendimiento espacio-tiempo: 6240 g de óxido de amileno/h/(litros de volumen del reactor).

Ejemplo 2

Epoxidación de TME (tetrametiletileno) a 200°C y 500 mbar bajo diferentes proporciones de suministro de TME/ O_3 entre 1,43 y 5,24

El flujo gaseoso olefínico (2 litros estándar/min) compuesto de TME y N_2 se precalienta a 320°C. Se añade el flujo gaseoso con O_3/NO_x (1 litro estándar/min) compuesto de 6% vol. de NO_2 , 25% vol. de una mezcla de O_3/O_2 (del generador de ozono) y 69% vol. de N_2 , partiendo de la temperatura ambiente, a través de toberas al flujo gaseoso olefínico. La temperatura de reacción es de 200°C. Después del mezclado, el contenido de ozono es de 0,59% vol. y el contenido de TME de 1,0 a 3,1% vol. El tiempo de permanencia del volumen en la zona de reacción es de 9,6 ms.

Como subproductos se han encontrado acetona y pinacolona. Los resultados se presentan en la figura 2.

ES 2 360 905 T3

Los parámetros en el punto de trabajo de selectividad más alta en una proporción de suministro de TME/O₃ = 3,02 es de:

Conversión de TME: 55,6%.

Selectividad de óxido de TME: fracción molar 90,8 de TME convertido/O₃ aplicado: 1,68 (molar).

Rendimiento espacio-tiempo: 3600 g de óxido de TME/h/(litros de volumen del reactor).

Ejemplo 3

Epoxidación de propileno a 300°C y 500 mbar

El flujo gaseoso olefínico (4 litros estándar/min) compuesto de propileno y N₂ se precalienta a 550°C. Se añade el flujo gaseoso con O₃/NO_x (2 litros estándar/min) compuesto de 2,25% vol. de NO₂, 10% vol. de una mezcla de O₃/O₂ (del generador de ozono) y 87,75% vol. de N₂, partiendo de la temperatura ambiente, a través de toberas al flujo gaseoso olefínico. La temperatura de reacción es de 300°C. Después del mezclado, el contenido de ozono es de 0,27% vol. y el contenido de propileno de 5,6% vol. El tiempo de permanencia del volumen en la zona de reacción es de 4,8 ms.

Como subproductos se han encontrado formaldehído y acetaldehído.

Los parámetros en el punto de trabajo son de:

Conversión de propileno: 4,6%.

Selectividad del óxido de propileno: fracción molar 81,3 de propileno convertido/O₃ aplicado: 0,98 (polar).

Rendimiento espacio-tiempo: 980 g de óxido de propileno/h/(litros de volumen del reactor).

Ejemplo 4

Epoxidación de TME (tetrametiletileno) a 300°C y 1000 mbar para contenidos diferentes de O₂ en el gas de reacción

El flujo gaseoso olefínico (4 litros estándar/min) compuesto de TME y N₂ se precalienta a 460°C. Se añade el flujo gaseoso con O₃/NO_x (2 litros estándar/min) compuesto de 5% vol. de NO₂, 25% vol. de una mezcla de O₃/O₂ (del generador de ozono) y 70% vol. de N₂ ó 45% vol. de N₂ y 25% vol. de O₂, partiendo de la temperatura ambiente, a través de toberas al flujo gaseoso olefínico. La temperatura de reacción es de 300°C. Después del mezclado, el contenido de ozono es de 0,4% vol. y el contenido de TME de 1,62 ó 1,43% vol. (en caso de un contenido de O₂ más alto). El contenido de O₂ es de bien 8,3 ó de 16,7% vol. (en caso de adición de 25% vol. de O₂ en el flujo gaseoso de O₃/NO_x) El tiempo de permanencia del volumen en la zona de reacción es de 9,6 ms.

Como subproductos se han encontrado acetona y pinacolona.

Los parámetros en el punto de trabajo con un contenido de O₂ de 8,3% vol. son de:

Conversión de TME: 43,7%.

Selectividad para el óxido de TME: fracción molar 87,4 de TME convertido/O₃ aplicado: 1,78 (molar).

Rendimiento espacio-tiempo: 4950 g de óxido de TME/h/(litros de volumen del reactor).

Los parámetros en el punto de trabajo con un contenido de O₂ con 16,7% vol. son de:

Conversión de TME: 45,2%.

Selectividad de óxido de TME: fracción molar 89,6 de TME convertido/O₃ aplicado: 1,64 (molar).

Rendimiento espacio-tiempo: 4650 g de óxido de TME/h/(litros de volumen del reactor).

ES 2 360 905 T3

En los ejemplos significan:

5	Tiempo de permanencia	= tiempo de permanencia de la mezcla gaseosa en la zona de reacción del reactor de flujo
10	Contenido de olefina en el gas de aplicación	} = flujo total en la zona de reacción
15	Contenido de ozono en el gas de aplicación [% vol.]	
20	Conversión olefínica [% molar]	= proporción entre los moles de olefina convertidos y los moles de olefina aplicados x 100 %.
25	Selectividad hacia el epóxido [% molar]	= proporción entre los moles de epóxido formados y moles de olefina convertidos x 100 %
30	Olefina convertida/O ₃ aplicado $\Delta([\text{olefina}]/[\text{O}_3]_0)$	= proporción entre los moles convertidos de olefina y moles de ozono aplicados.

35 Referencias citadas en la descripción

40 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante se ha elaborado únicamente como ayuda para el lector. No forma parte del documento de Patente Europea. Aunque se ha puesto mucha atención en la compilación de las mismas no se puede evitar incurrir en errores u omisiones, declinando la OEP toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- 45 • WO 0220502 A1 [0002] [0013]

Literatura no patente citada en la descripción

- 50 • *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol. 44, 645-650 [0003]

55

60

65

70

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para fabricar epóxidos por oxidación de olefinas en una reacción homogénea de fase gaseosa, consistiendo en que las olefinas que se inyectan mediante el gas vector se convierten en un reactor de flujo con una mezcla de gas consistente en ozono y NO₂ y/o NO como agente de oxidación sin el uso de un catalizador, donde el ozono y el NO₂ y/o el NO se mezclan en una cámara de mezclado que se encuentra delante del reactor de flujo, **caracterizado** por el hecho de que la olefina es convertida con la mezcla gaseosa del agente de oxidación en la zona de reacción del reactor de flujo con una temperatura de reacción de aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 450°C y una presión de 250 mbar a 10 bar, donde el flujo del gas vector que contiene la olefina se calienta en una zona de precalentamiento del reactor de flujo a una temperatura de 250°C a 650°C y donde la mezcla gaseosa del agente de oxidación de la cámara de mezcla se añade a temperatura ambiente a la olefina en la zona de reacción del reactor de flujo de manera turbulenta, de modo que se alcance la temperatura de reacción en el momento de la adición y se obtenga la proporción entre el flujo gaseoso con olefina y el flujo gaseoso del agente de oxidación de 5:1 hasta 1:1.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la conversión en el reactor de flujo se realiza a una presión entre 500 y 2000 mbar, preferiblemente a más de 1000 mbar, más preferiblemente a presión atmosférica.

20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** por el hecho de que el flujo de gas vector que contiene la olefina se precalienta a una temperatura entre 400°C y 550°C en la zona de precalentamiento del reactor de flujo.

25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por el hecho de que la temperatura de reacción en la zona de reacción del reactor de flujo es de aproximadamente 200°C a aproximadamente 350°C.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por el hecho de que la proporción entre el flujo gaseoso con olefina y el flujo gaseoso con agente de oxidación es de 4:1 hasta 2:1.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que como gas vector para la olefina y la mezcla gaseosa del agente de oxidación se utiliza un gas inerte, oxígeno o aire o mezclas de estos gases, preferiblemente nitrógeno.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por el hecho de que se utiliza ozono como mezcla de ozono-oxígeno.

40

45

50

55

60

65

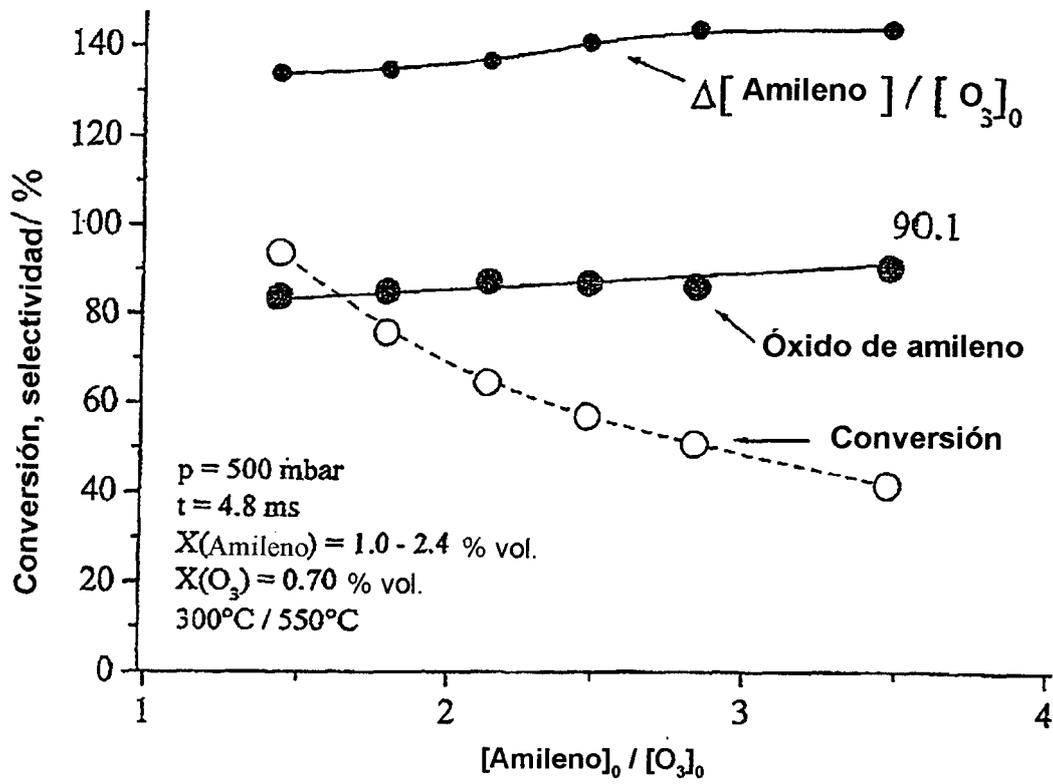


Fig. 1

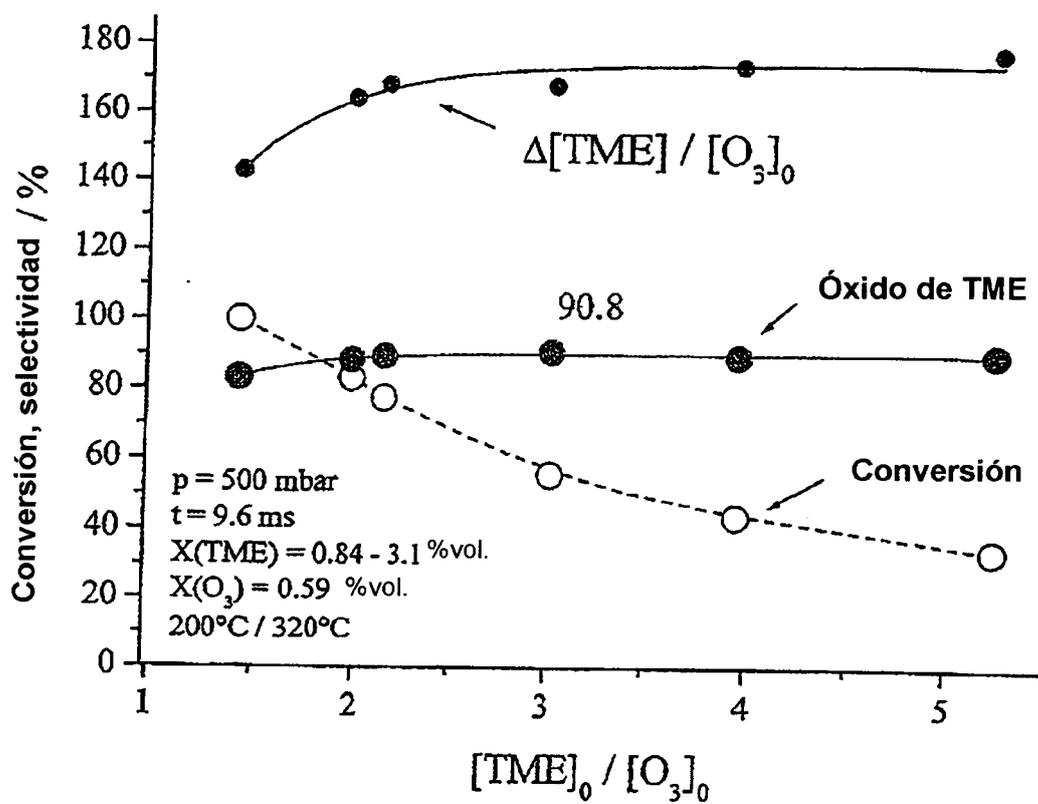


Fig. 2