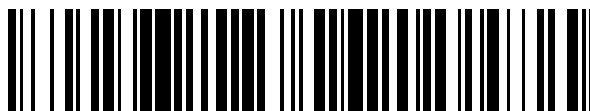


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 472**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02794742 .3**
96 Fecha de presentación: **02.08.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1419145**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS.**

30 Prioridad:
15.08.2001 US 312065 P
16.08.2001 EP 01119565

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2012

73 Titular/es:
ThyssenKrupp Uhde GmbH
Friedrich-Uhde-Strasse 15
44141 Dortmund, DE y
Evonik Degussa GmbH

72 Inventor/es:
HOFEN, Willi y
THIELE, Georg

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 375 472 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la epoxidación de olefinas

Técnica anterior

5 Desde los documentos EP-A 100 119 y DE 19 623 611 se sabe que las olefinas se pueden convertir mediante peróxido de hidrógeno en óxido de olefinas si se usa como catalizador zeolita que contiene titanio.

10 El peróxido de hidrógeno sin reaccionar no se puede recuperar económicamente de la mezcla de reacción de epoxidación. Además, el peróxido de hidrógeno sin reaccionar supone un esfuerzo y gasto adicionales en el tratamiento de la mezcla de reacción. Por lo tanto, la epoxidación de propeno se lleva a cabo preferiblemente con un exceso de propeno y hasta una conversión elevada de peróxido de hidrógeno. A fin de conseguir una conversión elevada de peróxido de hidrógeno, es ventajoso usar un sistema de reacción de flujo continuo. Dicho sistema de reacción puede comprender uno o más reactores de flujo, o un montaje de dos o más reactores de mezclamiento conectados en serie. Ejemplos de reactores de mezclamiento son los reactores de tanque agitado, los reactores de reciclado, los reactores de lecho fluidizado y los reactores de lecho fijo con reciclaje de la fase líquida.

15 A fin de conseguir una velocidad de reacción elevada, es necesaria una concentración elevada de propeno en la fase líquida. La reacción se realiza por lo tanto preferentemente en una atmósfera de propeno a presión elevada, con el efecto de que en general está presente un sistema de reacción de múltiples fases.

20 Además, la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno es, como la mayoría de las reacciones de oxidación, muy exotérmicas. De este modo, se han de tomar precauciones para asegurar la eliminación suficiente del calor generado por la reacción exotérmica a fin de controlar la reacción. Este problema es especialmente pronunciado en los sistemas de flujo continuo que usan reactores de lecho fijo. Además, la conversión y selectividad del producto en las reacciones de epoxidación de olefinas son muy sensibles a cambios de temperatura, con el efecto de que el control eficaz de la temperatura es de la máxima importancia.

25 En el documento WO 97/47614, con referencia al ejemplo 8, se describe la reacción de propeno con peróxido de hidrógeno usando un reactor tubular de lecho fijo que tiene una camisa de refrigeración en operación de flujo ascendente. Pero el rendimiento y la selectividad del producto son todavía insuficientes para fines comerciales.

30 Especialmente en reacciones muy exotérmicas, como las reacciones de epoxidación, es muy importante la eliminación efectiva del calor de reacción. Cuando se usan reactores tubulares de lecho fijo con camisa refrigerante, como en el documento WO 97/47614, puede ser difícil controlar la generación de calor en el empaquetamiento catalítico dentro del reactor. Una posibilidad para superar este problema es usar reactores de haces de tubos, en los que el catalizador se empaqueta en los tubos individuales, o fuera de los tubos individuales. Para asegurar una disipación uniforme del calor, esencial en reacciones exotérmicas, en el primer caso el diámetro del tubo ha de ser pequeño, y en el último caso la distancia entre los tubos individuales ha de ser pequeña. Ambas posibilidades crean problemas cuando se diseña el reactor. La operación de esos reactores de haces de tubos que tienen un número elevado de tubos individuales es igualmente difícil puesto que estos reactores son susceptibles al bloqueo y al ensuciamiento. Además, el llenado con catalizador, para asegurar un empaquetamiento uniforme del lecho catalítico y un intercambio del catalizador desactivado para la regeneración, se hace cada vez más difícil al aumentar el número de tubos o al reducir la distancia entre los tubos individuales.

40 El documento EP-A 659 473 describe un procedimiento de epoxidación en el que una mezcla líquida de peróxido de hidrógeno, disolvente y propeno se conduce sobre una sucesión de zonas de reacción de lecho fijo conectadas en serie en operación de flujo descendente. No están presentes medios de control de la temperatura dentro del reactor para eliminar el calor generado procedente de las zonas de reacción individuales. De este modo, cada zona de reacción se puede considerar como un reactor adiabático independiente. En cada zona de reacción, la reacción se lleva a cabo a una conversión parcial, la mezcla de reacción líquida se elimina de cada zona de reacción, se lleva sobre un intercambiador de calor externo para extraer el calor de reacción, y la porción principal de esta fase líquida se recicla a continuación a esta zona de reacción y una porción mínima de la fase líquida se hace pasar a la zona siguiente. Al mismo tiempo, se alimenta propeno gaseoso junto con la mezcla de materia prima líquida, se conduce en una corriente paralela a la fase líquida sobre las zonas de reacción de lecho fijo, y se extrae al final del sistema de reacción además de la mezcla de reacción líquida como una corriente de gas residual que contiene oxígeno. Aunque este procedimiento de reacción permite aumentar el rendimiento de óxido de propeno en comparación con los reactores tubulares convencionales sin control de la temperatura descritos en el documento EP-A 659 473, no obstante implica costes adicionales considerables teniendo en cuenta la complejidad del sistema de reacción requerido para llevar a cabo el procedimiento.

55 Desde el documento US-A 5 849 937 se conoce un procedimiento para la epoxidación de propeno usando hidroperóxidos, especialmente hidroperóxidos orgánicos. La mezcla de reacción se alimenta a una cascada de reactores de lecho fijo conectados en serie en régimen de flujo descendente con respecto a cada reactor individual. De manera similar a lo dado a conocer en el documento EP-A 659 473, en cada reactor solamente se lleva a cabo la

conversión parcial, y los reactores no están equipados con medios de intercambio de calor. Como en el documento EP-A 659 473, el calor de reacción se elimina haciendo pasar el efluente de cada reactor a través de intercambiadores de calor antes de introducir la mezcla de reacción en el siguiente reactor de lecho fijo en serie, añadiéndose de este modo a la complejidad del sistema de reacción.

- 5 Los inconvenientes de los sistemas de reacción expuestos en los documentos EP-A 659 473 y US-A 5 849 937 son la complejidad y de este modo el aumento de los costes de inversión y la gran sensibilidad a los cambios de los parámetros del proceso, como la velocidad de flujo debida a las zonas de reacción independientes y a los reactores operados de manera adiabática respectivamente.

- 10 El documento WO 99/29416 describe un reactor para la reacción catalítica de medios de reacción gaseosos que tiene un intercambiador de calor de platos, con lo que el lecho catalítico está situado entre los platos de intercambio de calor, y el medio de refrigeración o medio calefactor se hace pasar en contracorriente a la fase de reacción gaseosa a través de los platos de intercambio de calor. No hay ninguna referencia a medios de reacción en fase líquida o en múltiples fases en general, ni a reacciones de oxidación o epoxidación.

- 15 En vista de la técnica anterior citada, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la epoxidación de olefinas que dé como resultado una mejor conversión y selectividad del producto en comparación con el documento WO 97/47614, a la vez que se evitan los inconvenientes de lo dado a conocer en los documentos EP-A 659 473 y US-A 5 849 937, que se pueden llevar a cabo usando sistemas de reacción convencionales.

Objeto de la invención

- 20 Este objeto se consigue mediante un procedimiento para la epoxidación catalítica de olefinas con peróxido de hidrógeno en un sistema de reacción de flujo continuo, en el que la mezcla de reacción que comprende al menos una fase líquida se hace pasar a través de un lecho fijo catalítico situado entre platos de intercambio de calor paralelos, y el calor de la reacción se elimina al menos parcialmente durante el transcurso de la reacción haciendo pasar un medio de refrigeración a través de los platos de intercambio de calor.

- 25 Una realización particularmente preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación catalítica de propeno con peróxido de hidrógeno en un sistema de reacción de flujo continuo, llevado a cabo en una mezcla de reacción de múltiples fases que comprende una fase acuosa líquida, rica en peróxido de hidrógeno, que contiene metanol, y una fase orgánica líquida, rica en propeno, en el que la mezcla de reacción se hace pasar a través de un lecho catalítico fijo situado entre platos de intercambio de calor paralelos en un modo de operación de flujo descendente, y el calor de la reacción se elimina al menos parcialmente durante el transcurso de la reacción haciendo pasar un medio de refrigeración a través de los platos de intercambio de calor.

- 30 Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que, usando un reactor con un haz de platos de intercambio de calor paralelos en el que un lecho catalítico fijo se coloca entre los platos de intercambio de calor, se puede llevar a cabo la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno con elevada selectividad del óxido de olefina a una conversión elevada de peróxido de hidrógeno, en comparación con reactores tubulares con una camisa refrigerante. Sin desear estar atados por la teoría, se cree que este efecto sorprendente se atribuye a una disipación más uniforme de calor cuando se usa el tipo de reactor de la presente invención.

- 35 Comparadas con los reactores de haces de tubos, las dimensiones del reactor de haces de platos a usar en el procedimiento de la presente invención se reducen considerablemente en la misma proporción de espacio-tiempo. De este modo, los costes de inversión son considerablemente menores. Además, el reactor a usar según la presente invención es menos susceptible al bloqueo y al ensuciamiento en comparación con reactores de haces de tubos.

- 45 Aunque el documento WO 99/29416 describe algunas ventajas de un reactor que tiene platos de intercambio de calor paralelos, no es derivable de esa técnica anterior que, en sistemas de reacción exotérmicos en fase líquida o de múltiples fases, se pueda incrementar la selectividad a conversión elevada en comparación con tipos de reactores que se usan habitualmente, por ejemplo en reacciones de epoxidación.

Descripción detallada de la invención

- 50 En la práctica de la presente invención, se puede usar cualquier reactor en modo de operación de flujo descendente que tenga un lecho catalítico fijo situado entre platos de intercambio de calor paralelos, en el que el lecho catalítico fijo se mantiene en un estado de lecho percolador. Se prefieren particularmente reactores tubulares con medios de intercambio de calor paralelos, con lo cual la distancia entre platos de intercambio de calor está en el intervalo de 0,5 a 50 mm, preferentemente 10 a 30 mm. Deberían evitarse las condiciones de reacción adiabáticas dadas a conocer en los documentos EP-A 659 473 y US-A 5 849 937. Como medio de refrigeración que se bombea a través de los canales de flujo en los platos de intercambio de calor, se pueden usar todos los medios refrigerantes estándar como aceites, alcoholes, sales líquidas o agua. El agua es el más preferido. El medio de refrigeración se puede hacer pasar a través de los platos de intercambio de calor en modo de contracorriente, a favor de la corriente, o en flujo

cruzado, en el que un flujo a favor de la corriente es el más preferido.

En una realización preferida de la presente invención, el catalizador se empaqueta entre los platos de intercambio de calor. Como alternativa, el catalizador se reviste sobre la superficie exterior de los platos de intercambio de calor. Cuando se usa la realización alternativa, se pueden ajustar distancias particularmente pequeñas entre los platos de intercambio de calor, incrementando de ese modo el área superficial total de intercambio de calor a dimensiones constantes del reactor.

El procedimiento según la invención para la epoxidación de olefinas, preferentemente propeno, se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 30°C a 80°C, preferentemente entre 40°C y 60°C. Según una realización preferida de la presente invención, el perfil de temperatura dentro del reactor se mantiene de modo que la temperatura del medio de refrigeración de los medios de refrigeración sea al menos 40°C, y la temperatura máxima dentro del lecho catalítico sea 60°C como máximo, preferentemente 55°C. Con preferencia, la temperatura del medio de refrigeración se controla mediante un termostato.

La temperatura máxima dentro del lecho catalítico se mide con una pluralidad de medios adecuados de medición de la temperatura, como termopares o con un Pt-100 dispuesto a lo largo de la longitud del reactor a distancias adecuadas uno con respecto de otro. De ese modo, el número, la posición dentro del reactor y las distancias entre los medios de medición de la temperatura se ajustan para medir tan exacto como sea necesario la temperatura del lecho catalítico dentro de todo el reactor.

La temperatura máxima del lecho catalítico se puede ajustar por diferentes medios. Dependiendo del tipo de reactor seleccionado, la temperatura máxima del lecho catalítico se puede ajustar controlando el caudal de la mezcla de reacción que pasa a través del reactor, controlando el caudal del medio de refrigeración que pasa a través de los medios de refrigeración, o disminuyendo la actividad del catalizador, por ejemplo diluyendo el catalizador con material inerte.

El caudal del medio de refrigeración se ajusta preferentemente para mantener la diferencia de temperatura entre la entrada del medio de refrigeración en el interior de los medios de refrigeración y la salida por debajo de 5°C, preferentemente por debajo de 3°C, muy preferentemente 2°C.

Seleccionando dicho perfil de temperatura definido estrechamente en el reactor, se puede conseguir un equilibrio optimizado entre la conversión del peróxido de hidrógeno y la selectividad del óxido de olefina.

La presión en el reactor se mantiene normalmente entre 5 y 50 bares, preferentemente entre 15 y 30 bares.

Adicionalmente, los inventores de la presente invención se dieron cuenta que la combinación del tipo de reactor usado según el presente procedimiento y el modo de operación de flujo descendente para la mezcla de reacción líquida da sorprendentemente como resultado una selectividad mejorada de la olefina a conversión elevada de peróxido de hidrógeno.

En A. Gianetto, "Multiphase Reactors: Types, Characteristics and Uses", en Multiphase Chemical Reactors: Theory, Design, Scale-up, Hemisphere Publishing Corporation, 1986, se dan los criterios que rigen la selección entre los reactores de múltiples fases de lecho fijo de flujo ascendente y flujo descendente. Las ventajas del régimen de flujo ascendente en comparación con el régimen de flujo descendente son:

- mejor mezclamiento, que da como resultado una transferencia mejorada de calor y de masa;
- a los mismos caudales de fluido, la operación de flujo ascendente proporciona mayores coeficientes volumétricos de transferencia de masa de gas/líquido;
- mejor distribución del líquido en la sección transversal;
- mejor disipación del calor y temperatura más uniforme;
- mejor humectación del catalizador y, por consiguiente, aumento de la eficacia del catalizador;
- envejecimiento más lento del catalizador
- se evita la compactación del lecho catalítico.

Los inconvenientes son:

- mayores caídas de presión y coste energético más elevado para el bombeo;
- el reactor debe comprender medios para mantener el catalizador en su lugar en el caso de altas velocidades;
- puede tener lugar una mayor resistencia a la transferencia de masa en el interior del líquido, y un aumento de

las posibles reacciones secundarias homogéneas.

En vista de las ventajas con respecto a la transferencia y disipación de calor, la operación de flujo ascendente de un reactor de lecho fijo para sistemas de reacción de múltiples fases es la elección natural para las reacciones muy exotérmicas en las cuales es importante el control de temperatura.

5 Los autores de la presente invención han descubierto que, contrariamente al conocimiento general en los libros de texto ejemplificados por A. Gianetto, más arriba, el reactor de lecho de fijo refrigerado se puede operar con éxito en una operación de flujo descendente para aumentar la selectividad del producto, y de ese modo el rendimiento global del producto, en comparación con una operación de flujo ascendente como se usaba anteriormente en la técnica anterior. Este efecto es aún más sorprendente, ya que es sabido que la epoxidación de olefinas es una reacción muy exotérmica que es difícil de controlar, ya que esta reacción tiene una temperatura de activación considerablemente elevada y por consiguiente ha de ser realizada a una determinada temperatura mínima para conseguir la conversión económicamente razonable. Pero, por otra parte, el calor generado por la reacción exotérmica ha de eliminarse eficazmente del reactor, ya que a mayores temperaturas tienen lugar reacciones secundarias no deseadas, con el resultado de que disminuye la selectividad del producto. El efecto del aumento limitado de la temperatura dentro del lecho catalítico se expone en cierta extensión en el documento EP-A-659 473. Con respecto a los ejemplos, se da a conocer que en los reactores tubulares convencionales el aumento de temperatura en el lecho catalítico sobrepasa los 15°C, mientras que, según los ejemplos en el documento EP-A 659 473, el aumento de temperatura es de 8°C como máximo y, en la realización preferida, 5½°C. De este modo, según lo dado a conocer en el documento EP-A-659 473, el aumento de temperatura en el interior del lecho catalítico se ha de mantener tan bajo como sea posible a fin de lograr rendimientos elevados de óxido de propileno. Este aumento reducido de temperatura únicamente se podría conseguir, según el documento EP-A-659 473, llevando a cabo la reacción en una zona de reacción única a una conversión solamente parcial, con el resultado de que la mayoría de la mezcla química ha de reciclarse, y, en medio, enfriando la mezcla de reacción.

Según la enseñanza de A. Gianetto et al., al operar un reactor de lecho fijo tubular convencional debe esperarse una mala disipación del calor y una temperatura no uniforme en el interior del lecho catalítico en caso de modo de operación de flujo descendente. De este modo, usando un modo de operación de flujo descendente en un reactor de lecho fijo enfriado convencional sin enfriamiento externo intermedio de la mezcla de reacción, debe esperarse que tenga lugar un aumento elevado de la temperatura dentro del lecho catalítico debido a una mala disipación del calor, que debería disminuir drásticamente la selectividad del producto y de este modo el rendimiento. Pero contrariamente a esta expectativa, el uso del procedimiento según la presente invención en modo de operación de flujo descendente conduce a una selectividad elevada de la olefina a una conversión elevada del peróxido de hidrógeno.

Otra ventaja del tipo de reactor a usar según la presente invención en modo de operación de flujo descendente de la mezcla de reacción, en comparación con reactores de haces de tubos, es que la alimentación uniforme de la mezcla de reacción líquida al lecho catalítico es mucho más fácil de lograr. En reactores de haces de tubos, especialmente aquellos que contienen el lecho catalítico en los tubos, se han de proporcionar medios para suministrar la mezcla de reacción a cada tubo individual en operación de flujo descendente para asegurar el flujo uniforme en el reactor, dando como resultado un equipo muy complicado y caro. En contraste con ello, cuando se usa el reactor de haces de platos según la presente invención, los canales de flujo para la mezcla de reacción entre los platos de intercambio de calor son mucho más grandes en dirección transversal, de manera que la mezcla de reacción se ha de suministrar solamente a unas pocas localizaciones a lo largo de la anchura de un único canal de flujo para asegurar el flujo uniforme en el reactor. Adicionalmente, se puede usar equipo estándar, usado para la distribución de líquidos en columnas de destilación, para alimentar la mezcla de reacción a las capas catalíticas individuales entre los platos de intercambio de calor. Preferentemente, para suministrar la mezcla de alimentación se usan distribuidores de líquidos con tubos o canales paralelos a los platos de intercambio de calor, y orificios, ranuras o boquillas a intervalos regulares. Tales distribuidores de líquidos se conocen de K. Sattler, Thermische Trennverfahren, VCH Verlagsgesellschaft, 1995, tabla 2-35.

Según una realización preferida, la mezcla de reacción se hace pasar a través del lecho catalítico con una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, preferentemente 5 a 50 m/h, lo más preferido 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación del caudal volumétrico/sección transversal del lecho catalítico. Por consiguiente, la velocidad superficial se puede variar en un reactor dado ajustando el caudal de la mezcla de reacción.

Además, se prefiere hacer pasar la mezcla de reacción a través del lecho catalítico con una velocidad espacial por hora del líquido (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferentemente 1,3 a 15 h⁻¹.

Siempre que el caudal de la mezcla de reacción se ajuste para cumplir los requisitos definidos anteriormente para la velocidad superficial y la velocidad espacial por hora del líquido, se pueden conseguir selectividades particularmente elevadas.

Según una realización particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento se lleva a cabo para mantener el lecho catalítico en estado de lecho percolador. Se ha descubierto de forma sorprendente que si el

estado de lecho percolador se mantiene bajo determinadas condiciones de flujo, el efecto de la presente invención, es decir, el aumento de selectividad del óxido de propeno, será particularmente pronunciado.

Estas condiciones son las siguientes:

$G/\lambda < 2000$ m/h y

5 $L_\psi < 50$ m/h,

en las que

G es la velocidad superficial gaseosa, definida como el caudal gaseoso, en m³/h, en el reactor de flujo continuo, dividido entre la sección transversal del lecho catalítico, en m²,

10 L es la velocidad superficial del líquido, definida como el caudal de líquido, en m³/h, en el reactor de flujo continuo, dividido entre la sección transversal del lecho catalítico, en m²,

$$\lambda = \left[\left(\frac{\rho_G}{\rho_W} \right) \left(\frac{\rho_L}{\rho_{Aire}} \right) \right]^{1/2},$$

y

$$\psi = \left(\frac{\sigma_W}{\sigma_L} \right) \cdot \left[\left(\frac{\mu_L}{\mu_W} \right) \left(\frac{\rho_W}{\rho_L} \right)^2 \right]^{1/3}$$

ρ_G es la densidad de la fase gaseosa, en g/cm³,

15 ρ_L es la densidad de la fase líquida, en g/cm³,

ρ_W es la densidad del agua, en g/cm³,

ρ_{aire} es la densidad del aire, en g/cm³,

σ_W es la tensión superficial del agua, en din/cm,

σ_L la tensión superficial de la fase líquida, en din/cm,

20 μ_L es la viscosidad de la fase líquida, en centipoises,

μ_W es la viscosidad del agua, en centipoises.

Con el fin de poder operar el procedimiento de manera continua cuando se cambia y/o se regenera el catalizador de epoxidación, si se desea, dos o más reactores de flujo también se pueden operar en paralelo o en serie de la manera descrita anteriormente.

25 Las zeolitas cristalinas, que contienen titanio, especialmente aquellas de la composición $(TiO_2)_x(SiO_2)_{1-x}$, en la que x está comprendido entre 0,001 y 0,05, y que tienen una estructura cristalina de MFI o de MFL, conocidas como silicalita-1 de titanio y silicalita-2 de titanio, son adecuadas como catalizadores para el procedimiento de epoxidación según la invención. Dichos catalizadores se pueden producir, por ejemplo, según el procedimiento descrito en el documento US-A 4.410.501. El catalizador de silicalita de titanio se puede emplear como un catalizador moldeado en forma de gránulos, extrusados o cuerpos moldeados. Para el procedimiento de moldeo, el catalizador puede contener de 1 a 99% de un aglutinante o material portador, siendo adecuados todos los aglutinantes y materiales portadores que no reaccionen con el peróxido de hidrógeno o con el epóxido en las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación. Como catalizadores de lecho fijo se usan preferentemente extrusados con un diámetro de 1 a 5 mm.

35 Al poner en práctica la presente invención, es preferible que la corriente de alimentación global al reactor comprenda una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, una olefina y un disolvente orgánico. De ese modo, estos componentes se pueden introducir en el reactor como alimentaciones independientes, o una o más de estas alimentaciones se mezclan antes de la introducción al reactor.

Usando el procedimiento según la invención, se puede epoxidar cualquier olefina, en particular olefinas con 2 a 6

átomos de carbono. El procedimiento según la invención es muy particularmente adecuado para la epoxidación de propeno a óxido. Por razones económicas, para un procedimiento a escala industrial se preferiría usar propeno no en forma pura sino como mezcla técnica con propano que, como norma, contiene 1 a 15% en vol. de propano. El propeno se puede alimentar como un líquido así como en forma gaseosa al sistema de reacción.

5 El peróxido de hidrógeno se usa en el procedimiento según la invención en forma de una disolución acuosa con un contenido de peróxido de hidrógeno de 1 a 90% en peso, preferentemente 10 a 70% en peso y en particular preferentemente 30 a 50% en peso. El peróxido de hidrógeno se puede usar en forma de disoluciones estabilizadas, disponibles en el comercio. Son asimismo adecuadas las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno, no
10 estabilizadas, tales como se obtienen en el procedimiento con antraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno.

La reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un disolvente, a fin de aumentar la solubilidad de la olefina, preferentemente propeno, en la fase líquida. Como disolventes son adecuados todos los disolventes que no se oxidan, o que son oxidados solamente hasta cierto punto por el peróxido de hidrógeno en las condiciones de
15 reacción seleccionadas, y que se disuelven en una cantidad mayor del 10% en peso en agua. Se prefieren los disolventes que son completamente miscibles con agua. Las disolventes adecuados incluyen alcoholes tales como metanol, etanol o terc-butanol; glicoles tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propanodiol ó 1,3-propanodiol; éteres cíclicos tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano, dioxano u óxido de propileno; éteres de glicol tales como, por ejemplo, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol o éter monometílico de propilenglicol, y cetonas tales como, por ejemplo, acetona ó 2-butanona. Como disolvente se usa
20 en particular preferentemente metanol.

La olefina se emplea preferentemente en exceso en relación con el peróxido de hidrógeno, a fin de conseguir un consumo significativo de peróxido de hidrógeno, seleccionándose preferentemente la relación molar de olefina, preferentemente propeno, a peróxido de hidrógeno en el intervalo entre 1,1 y 30. El disolvente se añade preferentemente en una relación en peso de 0,5 a 20 en relación con la cantidad usada de peróxido de hidrógeno.
25 La cantidad de catalizador empleada puede variar dentro de amplios límites, y se selecciona preferentemente de modo que se logre un consumo de peróxido de hidrógeno de más del 90%, preferentemente más del 95%, en 1 minuto a 5 horas en las condiciones de reacción empleadas.

Según una realización de la presente invención, las condiciones de reacción como temperatura, presión, selección de olefina y selección de disolvente, y las cantidades relativas de los componentes de la mezcla de reacción se seleccionan para asegurar la presencia de únicamente una fase líquida en la que están disueltos tanto la olefina como el peróxido de hidrógeno. También puede estar presente una fase gaseosa adicional que contenga la olefina.
30

En otra realización de la invención, la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en una mezcla de reacción múltiples fases que comprende una fase acuosa líquida, rica en peróxido de hidrógeno, que contiene un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua de al menos el 10% en peso a 25°C, y una fase orgánica líquida, rica en olefina. De ese modo, se puede lograr una selectividad del producto aún mejor.
35

Como es apreciable por cualquier experto en la materia, la presencia de dos fases líquidas inmiscibles en un sistema de reacción que comprende una olefina, un disolvente orgánico miscible con agua, y una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno dependerá de muchos factores diferentes. En primer lugar, la presencia de una fase orgánica líquida adicional, rica en olefina, dependerá de la temperatura y de la presión aplicada al reactor, y de la olefina seleccionada. Preferentemente, la presión aplicada es igual o superior a la presión de vapor de la olefina a la temperatura seleccionada. Además, dependerá de la selección del disolvente orgánico. Como disolvente orgánico, son adecuados todos los disolventes que se disuelven en una cantidad de más del 10% en peso en agua a 25°C. Los disolventes preferidos son los que se disuelven en una cantidad de más del 30% en peso en agua a 25°C, preferentemente más del 50% en peso en agua a 25°C. Los disolventes más preferidos son completamente miscibles con agua. En principio, todos los disolventes ejemplificados anteriormente se pueden usar también en esta realización preferida, en tanto que se satisfagan las condiciones que aseguran la presencia de dos fases líquidas.
40
45

Adicionalmente, la presencia de una segunda fase orgánica rica en olefina dependerá de las cantidades relativas de olefina, agua y disolvente. La cantidad de disolvente se selecciona para conseguir suficiente solubilidad de la olefina en la fase acuosa rica en peróxido de hidrógeno, a fin de conseguir la velocidad deseada de reacción. A una temperatura y presión dadas, las cantidades relativas de ingredientes de olefina y disolvente se pueden ajustar para asegurar la formación de una segunda fase orgánica líquida. Es decir, para asegurar la formación de una segunda fase orgánica líquida rica en olefinas, la cantidad de olefina se ha de seleccionar en exceso de la cantidad soluble en la fase acuosa a la temperatura y presión seleccionadas.
50

Un medio sencillo de confirmar experimentalmente la presencia de una segunda fase orgánica líquida a las condiciones de reacción es recoger una muestra de la mezcla de reacción en un recipiente equipado con un indicador de nivel a la temperatura y presión usadas en el proceso. Como alternativa, el reactor se puede equipar con un indicador de nivel en una posición adecuada para observar el límite de la fase directamente durante la
55

reacción. En el caso de un reactor de flujo continuo, el indicador de nivel se coloca preferentemente cerca de la salida del efluente del reactor para disponer de un control óptimo de que las dos fases líquidas están presentes durante todo el tiempo de residencia en el reactor.

5 De este modo, una persona experta en la técnica puede comprobar sin ningún esfuerzo si al aplicar determinadas selecciones de olefinas, disolventes y parámetros de reacción está presente un sistema de dos fases líquidas como requiere la presente invención, y puede ajustar, mediante variación de los parámetros como se expone anteriormente con detalle, el sistema de reacción a fin de crear una segunda fase orgánica líquida.

10 Según una realización muy preferida de la presente invención, la olefina se selecciona para que sea propeno, y se usa metanol como disolvente. Por ejemplo, para una mezcla de reacción que comprende propeno, metanol y peróxido de hidrógeno acuoso a una temperatura de reacción entre 30°C y 80°C, una presión de 5 a 50 bares, la relación del caudal de propeno a caudal total en caso de un sistema de flujo continuo se puede ajustar para que esté comprendida en el intervalo de 0,1 a 1, preferentemente 0,2 a 1, a fin de obtener una segunda fase orgánica líquida.

15 Adicionalmente puede estar presente, según la presente invención, una fase gaseosa adicional, que comprende vapor de olefina y opcionalmente un gas inerte, es decir, un gas que no interfiere con la epoxidación. La adición de un gas inerte es útil para mantener una presión constante en el interior del reactor, y para eliminar el gas oxígeno formado por descomposición de una pequeña parte del peróxido de hidrógeno cargado en el reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la epoxidación catalítica de olefinas con peróxido de hidrógeno en un sistema de reacción de flujo continuo, en el que la mezcla de reacción que comprende al menos una fase líquida se hace pasar a través de un lecho fijo catalítico situado entre platos de intercambio de calor paralelos en modo de operación de flujo descendente, el lecho fijo catalítico se mantiene en un estado de lecho percolador, y el calor de reacción se elimina, al menos parcialmente, durante el transcurso de la reacción haciendo pasar un medio de refrigeración a través de los platos de intercambio de calor.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los platos de intercambio de calor se colocan en un reactor tubular, y la distancia entre los platos de intercambio de calor está en el intervalo de 0,5 a 50 mm, preferentemente 10 a 30 mm.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el catalizador está empaquetado entre los platos de intercambio de calor.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el catalizador se reviste sobre la superficie exterior de los platos de intercambio de calor.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción se hace pasar a través del lecho catalítico con una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, preferentemente 5 a 50 m/h, lo más preferente 5 a 30 m/h.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción se hace pasar a través del lecho catalítico con una velocidad espacial por hora del líquido (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferentemente 1,3 a 15 h⁻¹.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que estado de lecho percolador se mantiene en las siguientes condiciones de flujo:

$$G/\lambda < 2000 \text{ m/h y}$$

$$L_\psi < 50 \text{ m/h,}$$

en las que

G es la velocidad superficial gaseosa, definida como el caudal gaseoso, en m³/h, en el sistema de reacción de flujo continuo, dividido entre la sección transversal del lecho catalítico, en m²,

L es la velocidad superficial del líquido, definida como el caudal de líquido, en m³/h, en el sistema de reacción de flujo continuo, dividido entre la sección transversal del lecho catalítico, en m²,

$$\lambda = \left[\left(\frac{\rho_G}{\rho_w} \right) \left(\frac{\rho_L}{\rho_{Aire}} \right) \right]^{1/2},$$

y

$$\psi = \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_L} \right) \cdot \left[\left(\frac{\mu_L}{\mu_w} \right) \left(\frac{\rho_w}{\rho_L} \right)^2 \right]^{1/3}$$

ρ_G es la densidad de la fase gaseosa, en g/cm³,

ρ_L es la densidad de la fase líquida, en g/cm³,

ρ_w es la densidad del agua, en g/cm³,

ρ_{aire} es la densidad del aire, en g/cm³,

σ_w es la tensión superficial del agua, en din/cm,

σ_L la tensión superficial de la fase líquida, en din/cm,

μ_L es la viscosidad de la fase líquida, en centipoises,

μ_W es la viscosidad del agua, en centipoises.

- 5 8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que se usan medios de distribución seleccionados de tubos o canales paralelos a los platos de intercambio de calor, y orificios, ranuras o boquillas a intervalos regulares, para alimentar la mezcla de reacción a las capas catalíticas individuales entre los platos de intercambio de calor.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción es de 30 a 80°C, preferentemente 40 a 60°C.
- 10 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que se mantiene un perfil de temperaturas en el reactor de modo que la temperatura del medio de refrigeración de los medios de refrigeración sea al menos 40°C, y la temperatura máxima dentro del lecho catalítico sea de 60°C como máximo.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión en el interior del reactor se mantiene entre 5 y 50 bares, preferentemente entre 15 y 30 bares.
- 15 12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de alimentación global al reactor comprende una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno, una olefina y un disolvente orgánico.
13. El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la reacción se realiza en una mezcla de reacción de múltiples fases que comprende una fase acuosa líquida, rica en peróxido de hidrógeno, que contiene un disolvente orgánico que tiene una solubilidad en agua de al menos 10% en peso a 25°C, y una fase orgánica líquida, rica en olefina.
14. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, en el que el disolvente orgánico es metanol.
- 20 15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa como catalizador una zeolita que contiene titanio.
16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la olefina es propeno.
- 25 17. Un procedimiento para la epoxidación catalítica de propeno con peróxido de hidrógeno en un sistema de reacción de flujo continuo, en el que una mezcla de reacción que comprende peróxido de hidrógeno, metanol y propeno se hace pasar a través de un lecho catalítico fijo situado entre platos de intercambio de calor paralelos en modo de operación de flujo descendente, el lecho catalítico fijo se mantiene en un estado de lecho percolador, y el calor de reacción se elimina al menos parcialmente durante el transcurso de la reacción haciendo pasar un medio de refrigeración a través de los platos de intercambio de calor.
- 30 18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que la mezcla de reacción es una mezcla de reacción de múltiples fases que comprende una fase acuosa líquida, rica en peróxido de hidrógeno, que contiene metanol, y una fase orgánica líquida, rica en propeno.