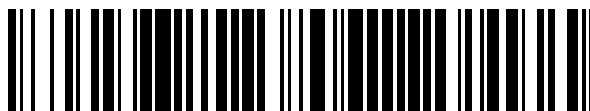


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 857**

51 Int. Cl.:  
**C07D 301/19** (2006.01)  
**C07D 303/04** (2006.01)  
**C07B 61/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08722919 .1**  
96 Fecha de presentación: **21.03.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2137174**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.12.2009**

54 Título: **Método para producir óxido de propileno**

30 Prioridad:  
**22.03.2007 JP 2007074375**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.04.2012**

73 Titular/es:  
**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED**  
**27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU**  
**TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:  
**YAMAMOTO, Jun y**  
**GOTO, Shigeru**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

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 2 378 857 T3

**DESCRIPCIÓN**

Método para producir óxido de propileno.

**5 Campo técnico**

La presente invención se relaciona con un método para producir óxido de propileno. Más particularmente, la presente invención se relaciona con un método para producir óxido de propileno que comprende una etapa de reacción de un peróxido orgánico con propileno en presencia de un catalizador para obtener óxido de propileno y un alcohol (una etapa de epoxidación); una etapa de recuperación del propileno no reaccionado en la etapa de epoxidación y de reciclado del propileno resultante como materia prima de la etapa de epoxidación (una etapa de recuperación del propileno); y una etapa de destilación del óxido de propileno obtenido en la etapa de epoxidación para obtener óxido de propileno purificado (una etapa de purificación del óxido de propileno). Este método tiene un excelente efecto capaz de llevar a cabo eficientemente una reacción de epoxidación, y también de suprimir la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno, y de ahorrar energía, requerida para purificar el óxido de propileno.

**Técnica anterior**

La Publicación No Examinada de Patente Japonesa (Kokai) N° 2005-097175 describe, por ejemplo, un método para producir óxido de propileno, que consiste en una etapa de epoxidación, una etapa de recuperación de propileno y una etapa de purificación de óxido de propileno. Más aún, la Publicación No Examinada de Patente Japonesa (Kokai) N° 2005-097185 describe un método para producir óxido de propileno en donde se lleva a cabo la reacción a una concentración de hidroperóxido de cumeno del 2% en peso o menos como concentración de un peróxido orgánico en una solución de reacción al completarse la etapa de epoxidación.

EP 1.437.350 describe un procedimiento para producir óxido de propileno, que consiste en una etapa de eliminación de alcoholes con un número de carbonos de 2 a 3, de ciclohexanol y/o de isopropilciclohexano del sistema de reacción.

EP 1.266.891 describe un procedimiento para producir óxido de propileno, donde la concentración de hidroperóxido de isopropilbenceno en una solución que contiene alcohol cumílico es del 5 % en peso o inferior cuando se completa la etapa de epoxidación.

Sin embargo, era imposible que estos métodos convencionales llevaran a cabo eficientemente una reacción de epoxidación, suprimieran suficientemente la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno, y ahorraran suficiente energía en una etapa de purificación del óxido de propileno. Por lo tanto, se ha requerido un mayor perfeccionamiento.

**40 Descripción de la invención**

Un objeto que se ha de conseguir mediante la presente invención es proporcionar un método para producir óxido de propileno, que comprende una etapa de reacción de un peróxido orgánico con propileno en presencia de un catalizador para obtener óxido de propileno y un alcohol (una etapa de epoxidación), una etapa de recuperación del propileno no reaccionado en la etapa de epoxidación y de reciclado del propileno resultante como materia prima de la etapa de epoxidación (una etapa de recuperación del propileno) y una etapa de destilación del óxido de propileno obtenido en la etapa de epoxidación para obtener óxido de propileno purificado (una etapa de purificación del óxido de propileno), cuyo método tiene un excelente efecto capaz de llevar a cabo eficientemente una reacción de epoxidación y también de suprimir la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno, y de ahorrar energía necesaria para purificar el óxido de propileno.

Es decir, la presente invención se relaciona con un método para producir óxido de propileno, en donde la concentración de peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación es de 20 a 5.000 ppm en peso (en base a la cantidad excluyendo el propileno en la solución de reacción) (se hace a veces referencia a esta concentración de peróxido orgánico como "concentración control de peróxido orgánico", y, cuando se lleva a cabo la presente invención, los expertos en la técnica pueden determinar apropiadamente los límites superiores e inferiores de la concentración dentro del rango anterior), cuyo método comprende las siguientes etapas:

una etapa de epoxidación, donde un peróxido orgánico reacciona con propileno en presencia de un catalizador, para obtener óxido de propileno y un alcohol;  
una etapa de recuperación del propileno, donde se recupera el propileno no reaccionado en la etapa de epoxidación y se recicla el propileno resultante como materia prima de la etapa de epoxidación, y  
una etapa de purificación del óxido de propileno, donde se destila el óxido de propileno obtenido en la

etapa de epoxidación para obtener óxido de propileno purificado.

Según la presente invención, es posible disponer de un método para producir óxido de propileno, consistente en una etapa de reacción de un peróxido orgánico con propileno en presencia de un catalizador para obtener óxido de propileno y un alcohol (una etapa de epoxidación), una etapa de recuperación del propileno no reaccionado en la etapa de epoxidación y de reciclado del propileno resultante como materia prima de la etapa de epoxidación (una etapa de recuperación del propileno), y una etapa de destilación del óxido de propileno obtenido en la etapa de epoxidación para obtener óxido de propileno purificado (una etapa de purificación del óxido de propileno), teniendo el método un excelente efecto capaz de llevar a cabo eficientemente una reacción de epoxidación y también de suprimir la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno, y de ahorrar energía necesaria para purificar el óxido de propileno.

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de flujo esquemático del Ejemplo 1.  
En la Fig. 1, los números de referencia denotan lo siguiente.

- (1): Solución de reacción de la oxidación
- (2): Solución de reacción de la epoxidación
- (3): Propileno no reaccionado
- (4): Solución de reacción tras la recuperación del propileno
- (5): Solución que contiene principalmente alcohol cumílico y cumeno
- (6): Cumeno reciclado.

La Fig. 2 es un diagrama de flujo esquemático del Ejemplo 2.  
En la Fig. 2, los símbolos \*1, \*2, \*3 y \*4 denotan lo siguiente.

- \*1: Se requiere confirmar el efecto después de cambiar las condiciones de reacción
- \*2: Mantener las mismas condiciones de reacción hasta posterior análisis
- \*3: Posibilidad de considerar la disminución de la cantidad de llenado del catalizador cuando la temperatura de reacción es inferior a la temperatura de operación preferible durante un largo período de tiempo
- \*4: Tiempo de retención de la etapa de reacción de la epoxidación  $\leq$  tiempo de espera  $\leq$  (intervalo de tiempo de análisis periódico = 24 horas).

### Mejor modo de realización de la invención

La etapa de epoxidación de la presente invención es una etapa de reacción de un peróxido orgánico con propileno en presencia de un catalizador para obtener óxido de propileno y un alcohol.

Desde el punto de vista de la obtención de un objetivo con un alto rendimiento y una elevada selectividad, la etapa de epoxidación es preferiblemente llevada a cabo en presencia de un catalizador compuesto por un óxido de silicio que contiene titanio. Este catalizador es habitualmente un catalizador sólido, y es preferiblemente un así llamado catalizador de Ti-sílice, Ti que se une químicamente a un óxido de silicio. El catalizador incluye, por ejemplo, un catalizador en el que un compuesto de Ti está soportado sobre un soporte de sílice, un catalizador en el que un compuesto de Ti se combina con un óxido de silicio mezclado usando un método de coprecipitación o un método de sol-gel, o un catalizador hecho de un compuesto de zeolita que contiene Ti.

En la presente invención, el peróxido orgánico utilizado como materia prima de la etapa de epoxidación puede ser un material purificado o un material no purificado diluido o concentrado.

La reacción de epoxidación es llevada a cabo poniendo en contacto propileno y un peróxido orgánico con un catalizador. La reacción es realizada en fase líquida utilizando un solvente. El solvente debe ser líquido a la temperatura y presión de la reacción y debe ser substancialmente inactivo con los reactivos y el producto. El solvente puede estar constituido por un material existente en la solución de peróxido orgánico utilizada. Por ejemplo, cuando el hidroperóxido de etilbenceno o el hidroperóxido de cumeno es una mezcla que contiene etilbenceno y cumeno como materias primas de la misma, es posible utilizar la mezcla en lugar de solvente sin añadir solvente. Además, un solvente útil incluye un compuesto monocíclico aromático (por ejemplo, benceno, tolueno, clorobenceno u o-diclorobenceno) y un alcano (octano, decano o dodecano).

La temperatura de la reacción de epoxidación es generalmente de 0 a 200°C, y es preferiblemente de 25 a 200°C con vistas a la velocidad de reacción y al uso económico del catalizador, y más preferiblemente de 25 a 140°C con vistas a la selectividad de la reacción. Cuando la temperatura es demasiado baja, la velocidad de reacción es baja,

y, por lo tanto, la cantidad de catalizador necesaria para obtener una cantidad de reacción deseada aumenta. Por el contrario, cuando la temperatura es demasiado alta, la selectividad disminuye. En particular, cuando la cantidad del compuesto que tiene 4 átomos de carbono aumenta, aumentan la pérdida de componentes valiosos y la energía necesaria para la eliminación del compuesto. La presión puede ser una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción en estado líquido. La presión es ventajosamente de 100 a 10.000 kPa.

Se utiliza ventajosamente un catalizador sólido en forma de suspensión o de lecho fijo. En caso de una operación industrial a gran escala, se utiliza preferiblemente el lecho fijo. Además, se puede llevar a cabo la operación mediante un método de lotes, un método semicontinuo o un método continuo. Cuando se pasa un líquido que contiene una materia prima de la reacción a través del lecho fijo, la mezcla líquida procedente de una región reaccionada no contiene ningún catalizador, o no contiene substancialmente ningún catalizador.

La razón molar de propileno/peróxido orgánico que hay que suministrar a la etapa de epoxidación es preferiblemente de 2/1 a 50/1. Cuando la razón es demasiado baja, la velocidad de reacción disminuye y, por lo tanto, la eficacia de la reacción empeora. Cuando la razón es demasiado alta, la cantidad de propileno que se ha de reciclar aumenta excesivamente y, por lo tanto, se requiere mucha energía en la etapa de recuperación.

La etapa de recuperación del propileno en la presente invención es una etapa de separación y recuperación del propileno no reaccionado en la etapa de epoxidación y de reciclaje del propileno recuperado como materia prima en la etapa de epoxidación. Como se ha descrito anteriormente, dado que se utiliza propileno en exceso, la solución de reacción de la etapa de epoxidación contiene el propileno no reaccionado. El método de separación y recuperación del propileno no reaccionado de la solución de reacción incluye un método de destilación de la solución de reacción. Se destila la solución de reacción en condiciones que permiten una fácil evaporación del propileno de la solución de reacción. Las condiciones de destilación varían dependiendo de la temperatura y de la composición de la solución de reacción suministrada a la etapa de destilación. Normalmente, la presión es de 100 a 5.000 kPa, y preferiblemente de 100 a 3.000 kPa, y la temperatura en cabeza de columna es de -50 a 150°C. También se puede utilizar un método de destilación del propileno por etapas empleando una pluralidad de columnas de destilación.

La etapa de purificación del óxido de propileno de la presente invención es una etapa en la que se somete el óxido de propileno producido en la etapa de epoxidación a destilación para obtener óxido de propileno purificado.

El óxido de propileno que se ha de purificar es un líquido que queda tras la recuperación del propileno no reaccionado de la solución de reacción de la etapa de epoxidación como se ha descrito anteriormente.

Normalmente, se eliminan el alcohol y el solvente producidos en la etapa de epoxidación por destilación para obtener un óxido de propileno bruto.

El óxido de propileno bruto generalmente contiene agua, un hidrocarburo y un compuesto que contiene oxígeno como impurezas, y el hidrocarburo incluye un hidrocarburo de 3 a 7 átomos de carbono. Como ejemplos del compuesto que contiene oxígeno, se incluyen metanol, acetaldehído, acetona, propionaldehído y formiato de metilo.

Como método de eliminación de estas impurezas, se pueden usar apropiadamente en combinación, por ejemplo, técnicas de separación conocidas, tales como destilación, extracción, adsorción y cristalización. Sin embargo, el óxido de propileno bruto es preferiblemente purificado utilizando destilación con extracción con un hidrocarburo de 7 a 10 átomos de carbono como extractor en combinación con la otra destilación, con objeto de eliminar eficientemente el agua, el hidrocarburo y el compuesto que contiene oxígeno.

Como ejemplos del hidrocarburo de 7 a 10 átomos de carbono como extractor, se incluyen hidrocarburos saturados lineales, tales como n-heptanos, n-octano, n-nonano y n-decano; hidrocarburos saturados ramificados, tales como 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,2-dimetilhexano y 2,3-dimetilhexano; e hidrocarburos insaturados de los mismos. Además, se pueden usar estos extractores solos o se puede usar una mezcla de los mismos.

El tipo de modelo y las condiciones de operación de la columna de destilación con extracción y otras columnas de destilación, la condición operativa y la cantidad de extractor son apropiadamente determinados según la calidad requerida del producto.

El óxido de propileno purificado así obtenido satisface la calidad deseada del producto.

La presente invención incluye preferiblemente las siguientes etapas de determinación de las condiciones de epoxidación con objeto de controlar con mayor precisión la concentración del peróxido orgánico, aumentando así el efecto de la presente invención:

una etapa de determinación de las condiciones de epoxidación donde se mide la concentración del

peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación y se determina la necesidad de cambio de las condiciones de la etapa de epoxidación.

Con objeto de medir la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación, se pueden usar métodos conocidos. Sin embargo, teniendo en cuenta la exactitud analítica, se pueden usar un método de titulación con yodo (yodometría), un análisis de infrarrojo cercano (IRC) o una cromatografía líquida (CL) (considerando que, cuando una muestra que se ha medir contiene propileno, es necesario corregir los resultados de la medición para la concentración excluyendo el propileno).

Como ejemplo más específico del método de control de la concentración del peróxido orgánico, se incluye un método en el que se lleva a cabo la toma de muestras a una frecuencia necesaria para que los expertos en la técnica controlen la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación dentro del anterior rango de concentración, por ejemplo una frecuencia de una vez al día, y se controla la concentración del peróxido orgánico no reaccionado dentro del rango anterior realizando una operación de reducción de la temperatura de reacción de la etapa de la reacción de epoxidación dentro de un rango de 0 a 200°C, preferiblemente de 25 a 200°C y más preferiblemente de 25 a 140°C (por ejemplo, una operación de reducción de la temperatura de reacción en 1°C) cuando la concentración del peróxido orgánico es inferior a la concentración control del peróxido orgánico de la presente invención, o realizando una operación de aumento de la temperatura de reacción (por ejemplo, una operación de aumento de la temperatura de reacción en 1°C) cuando la concentración del peróxido orgánico es superior a la concentración control del peróxido orgánico. Es también posible utilizar, como otro método de control, un método en el que se compara la última concentración medida del peróxido orgánico con el valor medido pasado y se calcula la siguiente concentración del peróxido orgánico a partir de la tendencia a un aumento en la concentración, y se puede cambiar luego preliminarmente la operación de la temperatura de reacción cuando se calcula que excede del rango de la concentración control. Más aún, se puede aumentar la exactitud del control mediante una técnica en la que, cuando la actividad del catalizador es estable, la frecuencia de análisis disminuye, disminuyendo así la carga del operador, mientras que, cuando la actividad del catalizador disminuye, aumentando así la amplitud de variación de la concentración del peróxido orgánico, aumenta la frecuencia de análisis. Cuando la temperatura de la reacción de epoxidación es superior al rango de la temperatura de operación predeterminada y la concentración del peróxido orgánico es mayor que el límite superior del rango de la concentración control, se prefiere intercambiar parcial o completamente el catalizador de la etapa de epoxidación con vistas a la selectividad de la reacción. Cuando se cambian las condiciones de reacción (por ejemplo, la temperatura), se prefiere reanalizar la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción en un estado constante después de un lapso de tiempo considerando el tiempo de retención del reactor y retroalimentar los datos tanto si se cambian apropiadamente las condiciones como si no, para mantener la concentración control en la presente invención con más exactitud. La expresión "después de un lapso de tiempo considerando el tiempo de retención" aquí utilizada significa "después de un lapso de tiempo en el que se divide la cantidad de líquido contenido en el reactor por la cantidad de líquido que se ha de suministrar por tiempo" cuando el reactor de epoxidación es un reactor de flujo de extrusión (un reactor de flujo pistón), pero realmente significa "después de un lapso de tiempo en el que los expertos en la técnica pueden determinar que la composición de la solución de reacción tras cambiar las condiciones adquiere un valor estable. Se prefiere analizar de nuevo en un tiempo no mayor que el intervalo de tiempo del análisis del plan.

En la etapa de determinación de las condiciones de epoxidación, es preferible determinar sistemáticamente la necesidad de cambio de la temperatura de la reacción de epoxidación y de intercambio del catalizador. Por ejemplo, cuando un operador realiza el muestreo de la solución de reacción tras la etapa de epoxidación y hace el análisis en un laboratorio, si el momento del muestreo tras el cambio de las condiciones es demasiado precoz, se realiza el cambio de condiciones en base a los datos analíticos en un estado no estable, a saber, se realizan operaciones innecesarias, tales como una elevación de la temperatura o un intercambio del catalizador, y se produce una operación no económica. Por el contrario, si el momento es demasiado tardío, la determinación de si se realiza apropiadamente o no la acción de cambio de las condiciones se realiza tarde, y por lo tanto existe la posibilidad de realizar la operación en condiciones inadecuadas durante un tiempo prolongado. A saber, no se prefiere que el momento del muestreo tras el cambio de condiciones sea demasiado precoz o demasiado tardío. Por lo tanto, es eficaz analizar la concentración del peróxido orgánico empleando IRC o CL, capaces de ejecutar el análisis en línea, en lugar del análisis de laboratorio. Sin embargo, es también preciso no realizar el cambio necesario de las condiciones o el intercambio del catalizador tomando en cuenta los intervalos de actualización de los datos de análisis y la pérdida de tiempo hasta un estado estable.

En la presente invención, es necesario incluir la siguiente etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono (compuesto C4) para llevar a cabo más eficientemente la reacción de epoxidación y suprimir la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno:

una etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono para eliminar el compuesto que tiene 4 átomos de carbono del sistema en cada una de las etapas de epoxidación, de recuperación del

propileno y de purificación del óxido de propileno, o al menos una posición donde se conectan las respectivas etapas.

- 5 El compuesto que tiene 4 átomos de carbono incluye un compuesto contenido en las materias primas o en las materias primas auxiliares en un procedimiento de producción de óxido de propileno y un compuesto producido por reacción de una especie química que tiene un átomo de carbono, que deriva de un peróxido orgánico en la etapa de epoxidación y la etapa de recuperación del propileno no reaccionado, con el propileno no reaccionado. Como ejemplos específicos del compuesto, se incluyen n-butano, isobutano, 1-buteno, 2-buteno e isobutileno.
- 10 El compuesto que tiene 4 átomos de carbono es recuperado junto con el propileno cuando se recupera el propileno no reaccionado y se recicla a la etapa de epoxidación. Cuando está ausente la etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono, como el compuesto que tiene 4 átomos de carbono es un componente acumulativo, la concentración en la etapa de epoxidación aumenta y la eficacia de la reacción disminuye cuando continúa el reciclado del propileno. Cuando se destila el óxido de propileno, la presión de la columna de destilación puede
- 15 aumentar como resultado de un aumento en la concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono, provocando de este modo la pérdida de un componente valioso, tal como el óxido de propileno o el propileno, al purgar el gas para reducir la presión de la columna.
- 20 Aunque generalmente se usa un método de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono para la destilación, se pueden usar también otras técnicas de separación.
- La posición en la que se elimina el compuesto que tiene 4 átomos de carbono es al menos una posición en cada una de las etapas de epoxidación, de recuperación del propileno y de purificación del óxido de propileno, o al menos una posición donde se conectan las respectivas etapas.
- 25 Específicamente, el método de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono incluye un método de eliminación disponiendo de una columna de destilación capaz de separar el compuesto que tiene 4 átomos de carbono del óxido de propileno en la etapa de purificación del óxido de propileno. La concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono es preferiblemente de 0,1 a 100 ppm en peso con respecto al óxido de propileno tras la destilación con vistas al equilibrio entre la calidad del producto y la energía necesaria para la purificación.
- 30 El método de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono incluye además un método en el que se destila al menos una porción del compuesto que tiene 4 átomos de carbono junto con el propileno cuando se recupera el propileno no reaccionado, y se recicla un componente de cabeza de columna que contiene una gran cantidad de propileno como materia prima de la etapa de epoxidación y se elimina del sistema una base de columna que contiene una gran cantidad del compuesto que tiene 4 átomos de carbono. La concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono es preferiblemente del 2% o inferior en peso con respecto al propileno que se ha de reciclar con vistas a una realización eficiente de la reacción de epoxidación.
- 35 Tal como se ha descrito anteriormente, es más efectivo llevar a cabo la etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono en al menos una posición de las etapas antes descritas, y preferiblemente en ambas posiciones. Esta etapa no se limita a ello, y un operador puede realizar esta etapa en una posición apropiada mediante un método apropiado de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono.
- 40 Las condiciones de destilación en caso de eliminar el compuesto que tiene 4 átomos de carbono por destilación varían dependiendo de la temperatura y de la composición de la solución de reacción que se ha de suministrar. La presión es normalmente de 100 a 5.000 kPa y preferiblemente de 100 a 3.000 kPa, y la temperatura en cabeza de columna es de -50 a 150°C. También se puede utilizar un método de destilación por etapas usando una pluralidad de columnas de destilación.
- 45 Como peróxido orgánico de la presente invención, se puede usar, por ejemplo, un peróxido orgánico obtenido oxidando un compuesto hidrocarbonado alifático o aromático. Como ejemplos específicos del mismo, se incluyen hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de etilbenceno.
- 50 El método preferido de la presente invención incluye un método consistente en la etapa de oxidación y la etapa de hidrogenación siguientes:
- 55 una etapa de oxidación del cumeno para obtener hidroperóxido de cumeno y  
una etapa de hidrogenación del alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación en presencia de un  
60 catalizador y reciclado del cumeno resultante hacia la etapa de oxidación como materia prima de la etapa de oxidación.

La etapa de oxidación en la presente invención es una etapa de oxidación de cumeno para obtener hidroperóxido de

cumeno. Normalmente, el cumeno se oxida automáticamente utilizando un gas que contiene oxígeno, tal como aire o aire concentrado en oxígeno. Esta reacción de oxidación puede ser llevada a cabo sin utilizar un aditivo, o puede ser llevada a cabo utilizando un aditivo, tal como un álcali. La temperatura de reacción es normalmente de 50 a 200°C y la presión de reacción es de desde la presión atmosférica hasta 5 MPa. En caso de un método de oxidación que emplea un aditivo, el reactivo alcalino utilizado es un compuesto de metal alcalino, tal como NaOH o KOH, un óxido de metal alcalinotérreo, un carbonato de metal alcalino, tal como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, amoníaco, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> o una sal de carbonato de metal alcalino y amonio.

La etapa de hidrogenación en la presente invención es una etapa de hidrocrackeo o deshidratación/hidrogenación del alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación en presencia de un catalizador para obtener cumeno, y reciclado del cumeno resultante hacia la etapa de oxidación como materia prima de la etapa de oxidación. Con objeto de reciclar eficientemente el cumeno, esta etapa es preferiblemente llevada a cabo por deshidratación/hidrogenación.

La etapa de deshidratación es una etapa de suministro de alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a un catalizador de deshidratación para obtener  $\alpha$ -metilestireno y agua. Como ejemplos del catalizador utilizado, se incluyen ácidos, tales como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el ácido p-toluensulfónico, y óxidos metálicos, tales como la alúmina activada, la titania, la zirconia, la sílice-alúmina y la zeolita, de los cuales es preferible la alúmina activada con vistas a la separación con respecto a la solución de reacción, a la vida del catalizador y a la selectividad.

La cantidad de catalizador de la deshidratación es una cantidad suficiente para convertir el alcohol cumílico. El índice de conversión del alcohol cumílico es preferiblemente del 90% o más, y más preferiblemente del 98% o más.

La reacción de deshidratación es llevada a cabo poniendo en contacto una solución que contiene alcohol cumílico con el catalizador. Sin embargo, en un método de deshidratación/hidrogenación, se lleva a cabo la reacción de hidrogenación tras la reacción de deshidratación, y por lo tanto se puede alimentar hidrógeno al catalizador. La temperatura de la reacción de deshidratación es generalmente de 50 a 450°C y más preferiblemente de 150 a 300°C. La presión es ventajosamente de 10 a 10.000 kPa.

La etapa de hidrogenación es una etapa de suministro del  $\alpha$ -metilestireno obtenido en la etapa de deshidratación a un catalizador de la hidrogenación, hidrogenación del  $\alpha$ -metilestireno, convirtiéndolo así en cumeno, y reciclado del cumeno hacia la etapa de oxidación como materia prima de la etapa de oxidación.

El catalizador de la hidrogenación es un catalizador que contiene metal del grupo 10 ó 11 de la Tabla Periódica, y como ejemplos específicos de éste se incluyen níquel, paladio, platino y cobre, de los cuales se prefieren el paladio o el cobre con vistas a la supresión de la reacción de hidrogenación de un anillo aromático y a un elevado rendimiento. Como ejemplos del catalizador basado en cobre, se incluyen cobre, cobre Raney, cobre-cromo, cobre-zinc, cobre-cromo-zinc, cobre-sílice y cobre-alúmina. Como ejemplos del catalizador de paladio, se incluyen paladio-alúmina, paladio-sílice y paladio-carbón. Estos catalizadores pueden ser usados solos, o se puede usar una pluralidad de ellos en combinación. Cuando el catalizador de la hidrogenación tiene capacidad de deshidratación, se puede usar el catalizador solo como catalizador de deshidratación/hidrogenación.

La cantidad de catalizador de la hidrogenación es una cantidad suficiente para convertir el  $\alpha$ -metilestireno, y el índice de conversión de  $\alpha$ -metilestireno es preferiblemente del 98% o más.

Se lleva a cabo la reacción de hidrogenación poniendo en contacto una solución que contiene  $\alpha$ -metilestireno e hidrógeno con el catalizador. Sin embargo, en un método de deshidratación/hidrogenación, se lleva a cabo la reacción de hidrogenación tras la reacción de deshidratación. Por lo tanto, se puede llevar a cabo la reacción de hidrogenación después de separar el agua producida en una reacción de deshidratación mediante separación aceite-agua, o se puede llevar a cabo suministrando agua junto con  $\alpha$ -metilestireno al catalizador de la hidrogenación sin separación del agua.

La cantidad de hidrógeno necesaria para la reacción puede ser una cantidad molar equivalente a la del  $\alpha$ -metilestireno. La materia prima contiene normalmente otros componentes que consumen hidrógeno, y se requiere, por lo tanto, una cantidad excesiva de hidrógeno. Al aumentar la presión parcial de hidrógeno, la reacción procede más rápidamente y, por lo tanto, la razón molar de hidrógeno/ $\alpha$ -metilestireno es preferiblemente de 1 a 10, y más preferiblemente de 1 a 5. Se puede reciclar el exceso de hidrógeno que queda tras la reacción después de separarlo de la solución de reacción.

La temperatura de la reacción de hidrogenación es generalmente de 0 a 500°C, y más preferiblemente de 30 a 300°C. La presión es ventajosamente de 100 a 10.000 kPa.

La reacción de rehidratación/hidrogenación puede ser ventajosamente llevada a cabo usando un lecho fijo. La reacción de deshidratación y la reacción de hidrogenación pueden ser llevadas a cabo usando un reactor independiente, o pueden ser llevadas a cabo usando un solo reactor. Es preferible no introducir el catalizador de la deshidratación y el catalizador de la hidrogenación en un reactor de múltiples etapas, sino introducirlos en un solo reactor de tipo lecho fijo por razones de coste.

El flujo del reactivo puede ser cualquiera de un flujo ascendente, un flujo descendente y un flujo por goteo.

El mayor aspecto de la presente invención es que la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación es de 20 a 5.000 ppm en peso, y preferiblemente de 50 a 2.000 ppm en peso (en base a la cantidad excluyendo el propileno en la solución de reacción).

Los presentes inventores han realizado estudios intensivos sobre la determinación del rango de concentración de la presente invención y han descubierto, además del hecho de que el peróxido orgánico no reaccionado en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación se descompone térmicamente en las etapas siguientes para producir impurezas o polímeros del mismo no deseables, la reacción para la producción de un compuesto que tiene 4 átomos de carbono mediante la reacción entre una especie química que tiene un átomo de carbono derivada del propileno no reaccionado y el propileno no reaccionado, la cual ha sido convencionalmente desconocida. De este modo, los presentes inventores han desarrollado un excelente método para producir óxido de propileno, capaz de aumentar notablemente la eficiencia de la reacción de epoxidación dentro del rango de los límites superiores e inferiores de concentración control, que es con mucho más estrecho que el rango técnico convencional, y también de suprimir la pérdida de un valioso componente, tal como el propileno o el óxido de propileno, y de ahorrar energía, necesaria para purificar el óxido de propileno.

Cuando el límite inferior de la concentración es demasiado bajo, se debe mantener la razón de reacción del peróxido orgánico en la etapa de epoxidación en un valor elevado, y se requiere, por lo tanto, que el catalizador tenga una elevada actividad, o se debe aumentar la temperatura de la reacción. En el primer caso, se acorta substancialmente la vida del catalizador y aumenta la cantidad de catalizador utilizada. En el último caso, disminuye la selectividad de la reacción, dando como resultado una operación no económica.

Por el contrario, cuando el límite superior de la concentración es demasiado alto, la cantidad de subproductos producidos por descomposición del peróxido orgánico tras la etapa de epoxidación aumenta, aumentando así la carga en la siguiente etapa de purificación del propileno, dando como resultado una operación no económica. Por lo tanto, cuando se lleva a cabo la presente invención, los expertos en la técnica pueden determinar apropiadamente los límites superiores e inferiores de la concentración dentro del rango anterior.

Cuando se generan las especies químicas que tienen un átomo de carbono derivadas del peróxido orgánico, estas especies reaccionan con el propileno no reaccionado para producir una gran cantidad del compuesto que tiene 4 átomos de carbono, y por lo tanto se consume mucha energía en la etapa de eliminación del compuesto y aumenta la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno.

Además, cuando se usan hidroperóxido de etilbenceno o hidroperóxido de cumeno, obtenidos oxidando etilbenceno o cumeno, como peróxido orgánico en la reacción de epoxidación, se hidrogenan los alcoholes que se obtendrán después para obtener etilbenceno o cumeno, que pueden ser reciclados como material de oxidación. Sin embargo, el peróxido orgánico no reaccionado se descompone térmicamente en las etapas siguientes tras la etapa de epoxidación para producir un producto que no puede ser reciclado, aumentando de este modo la pérdida.

Por la razón anterior, es desfavorable incluso si la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de oxidación es demasiado alta o baja.

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención podría proporcionar un método para producir óxido de propileno con un efecto de alto nivel, que no puede conseguirse controlando dentro de un rango de control de la concentración conocido, capaz de llevar a cabo eficientemente la reacción de epoxidación y también de suprimir la pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno, y de ahorrar la energía necesaria para purificar el óxido de propileno controlando la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación dentro de un rango más estrecho con una elevada precisión.

### Ejemplo 1

Según el método descrito en la memoria descriptiva, se obtuvo una solución de reacción de oxidación (1) que contenía un 31% en peso de hidroperóxido de cumeno oxidando cumeno con un gas que contiene oxígeno (aire) en una etapa de oxidación. Se obtuvo una solución de reacción de epoxidación (2) que contenía principalmente óxido de propileno, alcohol cumílico, propileno no reaccionado y cumeno pasando la solución de reacción de oxidación y



propileno a través de un reactor lleno de catalizador de óxido de silicio que contenía titanio en una etapa de epoxidación. Se separó el propileno no reaccionado (3) y se eliminó de la solución de reacción resultante (2) para obtener una solución de reacción (4) después de recuperar el propileno. Se usó la solución de reacción (4) después de recuperar el propileno en el Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 1 siguientes.

Primeramente, se separó la solución de reacción (4) tras la recuperación del propileno en una fracción de una solución (5) que contenía principalmente alcohol cumílico y cumeno y una fracción que contenía principalmente óxido de propileno en una etapa de purificación del óxido de propileno, y se destiló entonces la fracción que contenía principalmente óxido de propileno con una pluralidad de columnas de destilación que incluían extracción y destilación, para satisfacer la calidad del producto y obtener un producto de óxido de propileno. En cuanto a la fracción de la solución (5) que contenía principalmente alcohol cumílico y cumeno, se sometió el alcohol cumílico a una reacción de deshidratación y una reacción de hidrogenación en una etapa de hidrogenación para obtener cumeno, que fue reciclado a la etapa de oxidación.

La Fig. 1 es un diagrama de flujo esquemático descrito en la memoria.

### Ejemplo 2

La Fig. 2 es un diagrama de flujo que muestra el concepto de una etapa de determinación de las condiciones de epoxidación descrito en la memoria.

Así, es posible aumentar la precisión de control de la concentración de peróxido orgánico en la solución de reacción de la epoxidación (2).

### Ejemplo 3

Con objeto de confirmar el efecto de la presente invención, se inspeccionó la cantidad de compuesto que tiene 4 átomos de carbono producido mediante el método siguiente.

Se recupera el compuesto que tiene 4 átomos de carbono y se acumula junto con el propileno cuando se recupera el propileno no reaccionado, y, por lo tanto, disminuye la pureza del propileno utilizado en la etapa de epoxidación y se evita una reacción de epoxidación efectiva, y se produce pérdida de un componente valioso, tal como el propileno o el óxido de propileno, cuando se elimina del sistema.

Se cargaron en un autoclave de 200 ml 60 g de la solución de reacción (4) (que contenía un 8,6% en peso de óxido de propileno, un 26,7% en peso de alcohol cumílico y un 55,5% en peso de cumeno, y que no contenía propileno) después de recuperar el propileno en el Ejemplo 1, que contenía un 0,2% en peso (2.000 ppm en peso) de hidroperóxido de cumeno y 33 g de propileno y que no contenía substancialmente el compuesto que tiene 4 átomos de carbono, y se calentó entonces a 150°C durante 4 horas (con un tiempo de aumento de la temperatura) bajo una presión autógena. Después de enfriar a 80°C y despresurizar, se recuperó por completo el gas generado y se analizó por cromatografía gaseosa. La concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono en el gas recuperado era del 0,006% en volumen. La solución de reacción después de la despresurización no contenía hidroperóxido de cumeno.

### Ejemplo 4

Con objeto de confirmar el efecto de la presente invención, se inspeccionó la relación entre la concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono y la energía necesaria para purificar el óxido de propileno mediante el método siguiente.

Se analizaron los componentes principales de la solución de reacción tras la despresurización en el Ejemplo 3. Los resultados son como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Componentes	Concentración (% en peso)	Punto de ebullición (°C)
Compuesto que tiene 4 átomos de carbono	0,001	-12 a 4
Óxido de propileno	4,0	35
Cumeno	57,5	152
Alcohol cumílico	26,9	202

**Ejemplo 5**

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo 3, excepto por la utilización de la solución de reacción (4) después de recuperar el propileno descrita en el Ejemplo 1, que contiene un 0,5% en peso (5.000 ppm en peso) de hidroperóxido de cumeno. La concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono en el gas recuperado era del 0,014% en volumen. La solución de reacción tras la despresurización no contenía hidroperóxido de cumeno.

**Ejemplo 6**

Se analizaron los componentes principales de la solución de reacción tras la despresurización en el Ejemplo 5. Los resultados son como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Componentes	Concentración (% en peso)	Punto de ebullición (°C)
Compuesto que tiene 4 átomos de carbono	0,002	-12 a 4
Óxido de propileno	5,2	35
Cumeno	55,2	152
Alcohol cumílico	27,4	202

**Ejemplo Comparativo 1**

Se realizó la misma operación que en el Ejemplo 3, excepto por la utilización de la solución de reacción (4) después de recuperar el propileno descrita en el Ejemplo 1, que contiene un 2,0% en peso de hidroperóxido de cumeno. La concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono en el gas recuperado era del 0,074% en volumen. Además, la concentración del hidroperóxido de cumeno en la solución de reacción tras la despresurización era del 0,02% en peso. Como resultado, se vio que la cantidad del compuesto que tiene 4 átomos de carbono generado es mayor que la del Ejemplo 3 ó 5, y por lo tanto la pérdida de un componente valioso, tal como el óxido de propileno o el propileno, del Ejemplo Comparativo 1 en la etapa de recuperación del propileno de la presente invención es mayor que la del Ejemplo 3 ó 5.

**Ejemplo Comparativo 2**

Se analizaron los componentes principales de la solución de reacción tras la despresurización en el Ejemplo Comparativo 1. Los resultados son como se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Componentes	Concentración (% en peso)	Punto de ebullición (°C)
Compuesto que tiene 4 átomos de carbono	0,005	-12 a 4
Óxido de propileno	4,8	35
Cumeno	56,1	152
Alcohol cumílico	28,1	202

Se mostró el punto de ebullición de cada componente en los Ejemplos 4 y 6 y en el Ejemplo Comparativo 2. Se ve que el compuesto que tiene 4 átomos de carbono es un compuesto de bajo punto de ebullición, cuyo punto de ebullición está comparativamente próximo al del óxido de propileno, y por ello se necesita rectificación para separar el óxido de propileno. Una comparación entre las Tablas 1 y 2 y la Tabla 3 reveló que la energía necesaria para separar el compuesto que tiene 4 átomos de carbono del óxido de propileno en la etapa de purificación del óxido de propileno en el Ejemplo Comparativo 2 es mayor que en el Ejemplo 4 o el Ejemplo 6.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir óxido de propileno, en donde la concentración de peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación es de 20 a 5.000 ppm en peso en base a la cantidad excluyendo el propileno en la solución de reacción, cuyo método comprende las etapas siguientes:
  - una etapa de epoxidación, consistente en la reacción de un peróxido orgánico con propileno en presencia de un catalizador para obtener óxido de propileno y un alcohol;
  - una etapa de recuperación de propileno para recuperar el propileno no reaccionado en la etapa de epoxidación y de reciclado del propileno resultante como materia prima de la etapa de epoxidación, y
  - una etapa de purificación del óxido de propileno, consistente en la destilación del óxido de propileno obtenido en la etapa de epoxidación para obtener óxido de propileno purificado.
2. El método para producir óxido de propileno según la reivindicación 1, donde la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de epoxidación es de 50 a 2.000 ppm en peso en base a la cantidad excluyendo el propileno en la solución de reacción.
3. El método para producir óxido de propileno según la reivindicación 1 ó 2, que además incluye la siguiente etapa:
  - una de determinación de las condiciones de epoxidación, consistente en la medición de la concentración del peróxido orgánico en la solución de reacción tras la etapa de oxidación y en la determinación de la necesidad de un cambio de las condiciones de la etapa de epoxidación.
4. El método para producir óxido de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además incluye la siguiente etapa:
  - una etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono, consistente en la eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono del sistema en cada una de la etapa de epoxidación, la etapa de recuperación del propileno y la etapa de purificación del óxido de propileno, o al menos en una posición en donde se conectan las respectivas etapas.
5. El método para producir óxido de propileno según la reivindicación 4, donde se usan una o más columnas de destilación en la etapa de purificación del óxido de propileno en al menos una posición de la etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono y la concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono en el óxido de propileno tras la destilación es de 0,1 a 100 ppm en peso.
6. El método para producir óxido de propileno según la reivindicación 4 ó 5, donde se usan una o más columnas de destilación dispuestas en la posición en donde se conecta la etapa de recuperación del propileno con la etapa de epoxidación en al menos una posición de la etapa de eliminación del compuesto que tiene 4 átomos de carbono, y la concentración del compuesto que tiene 4 átomos de carbono en el propileno usada en la etapa de epoxidación es del 2% en peso o inferior.
7. El método para producir óxido de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el peróxido orgánico principal es hidroperóxido de etilbenceno.
8. El método para producir óxido de propileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el peróxido orgánico principal es hidroperóxido de cumeno.
9. El método para producir óxido de propileno según la reivindicación 8, que además incluye las etapas siguientes:
  - una etapa de oxidación de cumeno para obtener hidroperóxido de cumeno y
  - una etapa de hidrogenación del alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación en presencia de un catalizador y de reciclado del cumeno resultante hacia la etapa de oxidación como materia prima de la etapa de oxidación.

**Fig. 1**

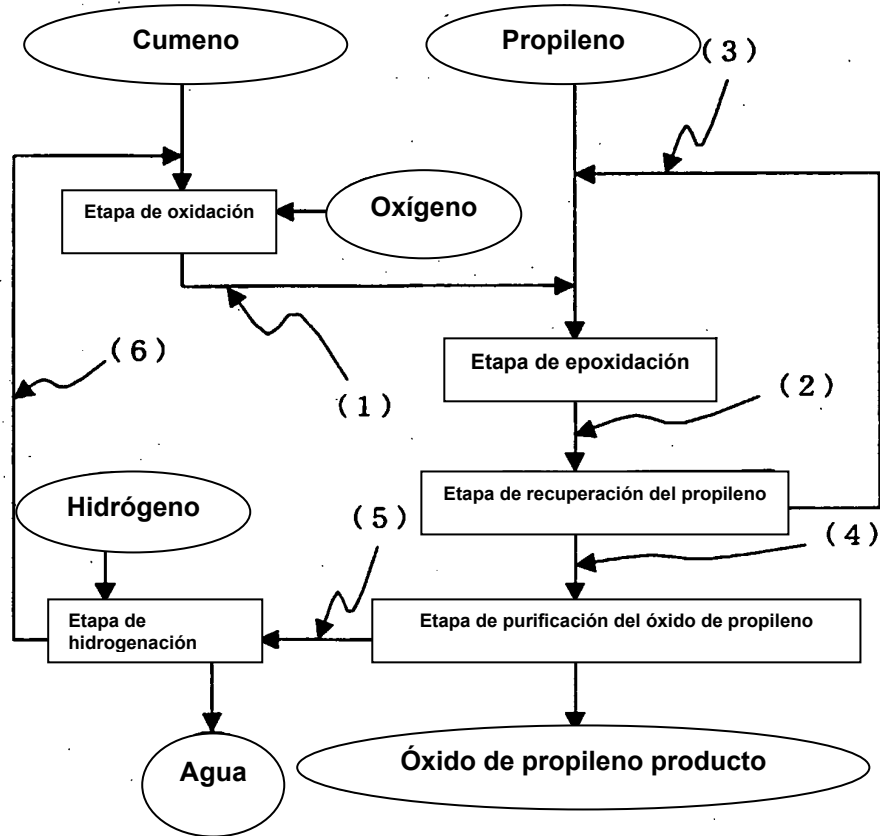


Fig. 2

