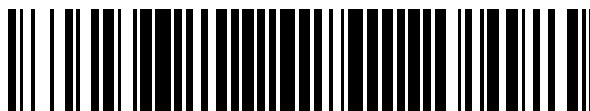


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 277**

51 Int. Cl.:
C07D 301/10 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01)
B01J 27/232 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08703880 .8**
96 Fecha de presentación: **25.01.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2128147**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.12.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de óxido de propileno**

30 Prioridad:
31.01.2007 JP 2007021174

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)
27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:
KANO, HIROTSUGU;
YAMAMOTO, MICHIO y
YONEMOTO, TETSURO

74 Agente/Representante:
PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 389 277 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 producción de óxido de propileno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de propileno.

Técnica anterior

10 El óxido de propileno es importante desde el punto de vista industrial como material intermedio, es decir, como sustancia química industrial, como resina sintética o como caucho. Se conocen procedimientos para la producción de óxido de propileno, que consisten en hacer reaccionar propileno y oxígeno en presencia de un catalizador de plata (véase la Bibliografía de patentes 1 y la Bibliografía de patentes 2, por ejemplo). Además, se sabe que el óxido de propileno se puede producir, con el uso de un catalizador que contiene una pequeña cantidad de metal alcalino, mediante la adición de agua y un compuesto de halógeno a un gas de reacción (véase la Bibliografía de patentes 3, 15 por ejemplo). Sin embargo, la productividad de óxido de propileno mediante estos procedimientos de producción no siempre resulta industrialmente satisfactoria.

Lista de citas

20 Bibliografía de patentes 1
Publicación de solicitud de patente japonesa, Tokukaihei, N.º 1-231942 A (Fecha de publicación: 18 de septiembre de 1989)
Bibliografía de patentes 2
Traducción al japonés de la solicitud internacional PCT, Tokuhyou, N.º 2002-510306 A (Fecha de publicación: 2 de 25 abril de 2002)
Bibliografía de patentes 3
Publicación de solicitud de patente japonesa, Tokukai, N.º 2006-265233 A (Fecha de publicación: 5 de octubre de 2006)

30 Resumen de la invención

La presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de óxido de propileno por reacción de propileno con oxígeno, con eficiencia y ventaja industrial.

35 La presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de óxido de propileno que comprende un paso de hacer reaccionar propileno con oxígeno en presencia de agua, un compuesto de halógeno y un catalizador de plata que contiene carbonato de metal alcalinotérreo como soporte, conteniendo dicho catalizador de plata 10 $\mu\text{mol/g}$ o más de capacidad de adsorción de oxígeno, medida por el método de adsorción por pulsos, en donde la cantidad de agua utilizada se encuentra entre 0,2 y 10 moles con respecto a 1 mol de propileno.

40 Otros objetos, características y puntos de superioridad de la presente invención se podrán entender a partir de la descripción detallada expuesta a continuación. Además, la explicación detallada describe las ventajas de la invención.

45 Descripción de las realizaciones

A continuación se explica un catalizador de plata (denominado en lo sucesivo «catalizador de plata de la presente invención») que contiene carbonato de metal alcalinotérreo como soporte y que posee 10 $\mu\text{mol/g}$ o más de capacidad de adsorción de oxígeno. La capacidad de adsorción de oxígeno del catalizador de plata de la presente 50 invención se mide mediante un método de adsorción por pulsos.

Entre los ejemplos del carbonato de metal alcalinotérreo utilizado como soporte en la presente invención se incluyen carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario, preferentemente carbonato de calcio, carbonato de estroncio y carbonato de bario. El área superficial específica del carbonato de 55 metal alcalinotérreo no está específicamente limitada, pero se encuentra preferentemente entre 10 y 70 m^2/g , medida mediante un procedimiento BET con adsorción de nitrógeno. La cantidad del carbonato de metal alcalinotérreo utilizado se encuentra normalmente entre 0,1 y 1000 veces en peso, preferentemente entre 0,3 y 200 veces en peso, tanto como plata haya presente en el catalizador de plata de la presente invención.

El catalizador de plata de la presente invención se obtiene típicamente por contacto y mezcla de carbonato de metal alcalinotérreo con plata metálica, un compuesto de plata o una mezcla de ellos para preparar una composición que contiene plata, seguido por el tratamiento de la composición que contiene plata en una condición reductora. La cantidad de plata en el catalizador de plata de la presente invención no está limitada específicamente, y normalmente se utilizan los catalizadores en los que la cantidad de plata es preferentemente del 0,1 o más en % en masa, más preferentemente del 0,5 o más en % en masa.

Entre los ejemplos del compuesto de plata se incluyen óxido de plata, carbonato de plata, nitrato de plata, sulfato de plata, cianuro de plata, cloruro de plata, bromuro de plata, yoduro de plata, acetato de plata, benzonato de plata, acetilacetato de plata y lactato de plata.

Para la producción de la composición que contiene plata, se puede añadir un ácido, un compuesto que contiene nitrógeno o una mezcla de ellos durante la preparación de la composición que contiene plata poniendo en contacto y mezclando un carbonato de metal alcalinotérreo con plata metálica, un compuesto de plata o una mezcla de ellos.

Como ácido se puede utilizar un ácido orgánico o un ácido inorgánico. Preferentemente, se utiliza como ácido un ácido orgánico. Entre los ejemplos del ácido inorgánico se incluyen ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico y ácido perclórico. Entre los ejemplos del ácido orgánico se incluyen ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido acético, ácido oxálico, ácido propiónico, ácido butírico, ácido cítrico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido tartárico, y ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácido bencenodicarboxílico, ácido bencenotricarboxílico, ácido naftaleno dicarboxílico y ácido dicarboxílico antraceno, preferentemente ácidos carboxílicos alifáticos, en particular preferentemente ácido oxálico y ácido cítrico.

La cantidad del ácido utilizado se encuentra típicamente entre 0,1 y 10 moles con respecto a un mol de plata presente en la plata metálica, en un compuesto de plata o en una mezcla de ellos.

Entre los ejemplos de un compuesto que contiene nitrógeno se incluyen compuestos orgánicos que contienen nitrógeno tales como un compuesto de amina, un compuesto de imina, un compuesto de amida, un compuesto de hidrazina, un compuesto de nitrilo, un compuesto nitro y un compuesto nitroso, compuestos inorgánicos que contienen nitrógeno tales como amoníaco, hidroxilamina, hidrazina y un clorhidrato de hidroxilamina, y sales de amonio cuaternario, en particular preferentemente un compuesto de amina. Algunos de los compuestos que contienen nitrógeno forman sales de adición de ácido tales como clorhidrato de amina y acetato de amina, y estas sales pueden ser utilizadas.

La cantidad del compuesto que contiene nitrógeno utilizado se encuentra en proporciones molares entre 0,1 y 20 en relación con la plata presente la plata metálica y/o el compuesto de plata.

Entre los ejemplos del compuesto de amina se incluyen aminas alifáticas o aromáticas que poseen el número de carbonos entre 1 y 20, tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, amilamina, hexilamina, heptilamina, octilamina, decilamina, dodecilamina, estearilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, trimetilamina, trietilamina, etanolamina, dimetiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilendiamina, tetrametilendiamina, pentametilendiamina, dietilentriamina, anilina, bencilamina y fenilendiamina, y aminoácidos tales como glicina.

Entre los ejemplos del compuesto de imina se incluyen etilenimina, pirrolidina, piperidina y piperazina.

Entre los ejemplos del compuesto de amida se incluyen acetamida y benzamida.

Entre los ejemplos del compuesto de hidrazina se incluyen hidrazina, metilhidrazina y fenilhidrazina.

Entre los ejemplos del compuesto de nitrilo se incluyen benzonitrilo y butironitrilo.

Entre los ejemplos del compuesto nitro se incluyen nitrobenceno y nitropiridina.

Entre los ejemplos del compuesto nitroso se incluyen nitrosodimetilanilina y nitrosonaftol.

Entre los ejemplos de las sales de amonio cuaternario se incluyen hidróxidos de amonio cuaternario tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio e hidróxido de tetrapropilamonio, y haluros de amonio cuaternario tales como cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, cloruro de tetraetilamonio y

bromuro de tetraetilamonio.

La composición que contiene plata se prepara, por ejemplo, poniendo en contacto y mezclando el compuesto de plata y el carbonato de metal alcalinotérreo a una temperatura comprendida entre 0 y 200 °C en un disolvente tal como agua, metanol, etanol, propanol, tetrahidrofurano, tolueno o hexano, y sometiendo después a condensación la mezcla obtenida de este modo. Si fuese necesario, se puede añadir un ácido, un compuesto que contiene nitrógeno o una mezcla de ellos para preparar la composición que contiene plata.

El catalizador de plata de la presente invención se prepara mediante la reducción de la composición que contiene plata en un flujo de gas reductor tal como hidrógeno, monóxido de carbono, metano, etano, propano, butano, etileno, propileno, buteno y butadieno, o una mezcla de ellos. El gas reductor se puede utilizar después de ser mezclado en una proporción adecuada con un gas diluyente tal como nitrógeno, helio, argón y vapor de agua. La temperatura óptima para la reducción varía en función del tipo y la composición del gas; sin embargo, una temperatura demasiado alta puede causar la aglomeración de partículas de plata, lo que se traduce en una menor área de la superficie metálica de plata. En consecuencia, la temperatura de la reducción se encuentra típicamente entre 20 y 300 °C, siendo preferentemente el límite superior de este intervalo de 250 °C, y más preferentemente de 220 °C. La composición que contiene plata se puede reducir después de ser moldeada, o el catalizador de plata obtenido mediante la reducción puede ser moldeado.

La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno con respecto al catalizador de plata de la presente invención se mide mediante un método de adsorción por pulsos. La medición de la cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno por el método de adsorción por pulsos se lleva a cabo basándose en el procedimiento descrito en el documento Journal of Catalysis, Vol. 139, pp. 41 47, 1993. La medición puede llevarse a cabo mediante el uso de un aparato espectrómetro de desorción a temperatura programada completamente automático TPD-1-ATW (fabricado por Bel Japan Inc.) o un modelo de aparato que posea un rendimiento equivalente al de este aparato.

A continuación, en la descripción siguiente se explica un procedimiento para la producción de óxido de propileno por reacción de propileno con oxígeno, en presencia del catalizador de plata de la presente invención, agua y un compuesto de halógeno (en lo sucesivo, este procedimiento se denomina «la reacción de la presente invención»).

El catalizador de plata de la presente invención puede ser utilizado en cualquier cantidad no menor que su cantidad catalítica eficaz, siendo típicamente la cantidad utilizada del mismo de 0,00005 o más moles en equivalentes de plata metálica con respecto a 1 mol de propileno. Su límite superior de la cantidad del catalizador de plata no está limitado específicamente, y este puede ser determinado según resulte apropiado en términos de rentabilidad.

Es posible mezclar agua con el compuesto de halógeno, oxígeno y propileno gaseoso y, seguidamente, introducirlo como una mezcla de gases en la reacción. El agua contenida en la mezcla de gases puede ser vapor de agua. La cantidad de agua utilizada se encuentra típicamente entre 0,1 y 20 moles, entre 0,2 y 10 moles y, preferentemente, entre 0,3 y 8 moles, con respecto a 1 mol de propileno.

El compuesto de halógeno es preferentemente un compuesto de halógeno orgánico saturado o insaturado tal como un fluoruro orgánico, un cloruro orgánico, un bromuro orgánico y un yoduro orgánico, y es más preferentemente un cloruro orgánico, más específicamente cloruro de etilo, dicloruro de 1,2-etileno, cloruro de metilo o cloruro de vinilo. El compuesto de halógeno existe preferentemente en forma de gas en las condiciones de temperatura y presión de un sistema de reacción. En cuanto a la cantidad utilizada del compuesto de halógeno suministrado, su nivel óptimo varía en función de factores tales como la concentración de olefina, la concentración de oxígeno, la cantidad de catalizador, la cantidad de agua utilizada, y dicho nivel se encuentra típicamente entre 1 y 1000 ppm y, más preferentemente, entre 1 y 500 ppm en una mezcla de gases, excepto el agua.

En cuanto al oxígeno, se puede utilizar oxígeno solo, y se puede utilizar una mezcla de gases que contenga gas inactivo a la reacción, tal como el aire. La cantidad de oxígeno utilizada varía en función del tipo de reacción, el tipo de catalizador, la temperatura de reacción o similares. La cantidad de oxígeno se encuentra típicamente entre 0,01 y 100 moles y, preferentemente, entre 0,03 y 30 moles, con respecto a 1 mol de propileno. La temperatura de reacción se encuentra típicamente entre 100 y 400 °C y, preferentemente, entre 120 y 300 °C.

La presente reacción se lleva a cabo a una presión de reacción en el intervalo comprendido entre la presión reducida y la presión aumentada. Al llevar a cabo la reacción en coexistencia de agua y el compuesto de halógeno en tal condición de presión de reacción, es posible mejorar la productividad y la selectividad de óxido de propileno. La presión reducida significa una condición en la que se reduce la presión de reacción de modo que sea menor que una

presión atmosférica. La presión aumentada significa una condición en la que se aumenta la presión de reacción de modo que sea mayor que la presión atmosférica. En la condición entre la presión reducida y la presión aumentada, la presión se encuentra típicamente en el intervalo comprendido entre 0,01 y 3 MPa, y preferentemente en el intervalo comprendido entre 0,02 y 2 MPa, en la presión absoluta.

5

La reacción de la presente invención puede llevarse a cabo como reacción discontinua o reacción continua, preferentemente como reacción continua para su aplicación industrial. La reacción de la presente invención puede llevarse a cabo mezclando y poniendo en contacto el catalizador de plata, agua, propileno, oxígeno y el compuesto de halógeno en la condición en la que la presión de reacción se ajusta entre la presión reducida y la presión
10 aumentada. Después de completar la reacción, el óxido de propileno deseado se puede separar recogiendo la solución de reacción o el gas de reacción y, seguidamente, sometiendo a un procedimiento de separación general, tal como la destilación.

[Ejemplos]

15

A continuación se explica la presente invención con más en detalle mediante ejemplos. No obstante, la presente invención no queda limitada por estos ejemplos.

20 Procedimiento de medición de la cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno en el catalizador de plata por el procedimiento de adsorción

A continuación se explica un procedimiento típico del método de adsorción por pulsos de la presente invención.

Como dispositivo de medición, se utilizó un aparato espectrómetro de desorción a temperatura programada
25 completamente automático automático TPD-1-ATW (fabricado por Bel Japan Inc.). Las sustancias orgánicas presentes en la superficie de un catalizador se calcinaron y se eliminaron aplicando un flujo de oxígeno gaseoso a través de 0,5 g del catalizador a 50 ml/min, a 200 °C, durante 60 minutos; el catalizador se redujo aplicando un flujo de hidrógeno gaseoso a 50 ml/min, a 200 °C, durante 60 minutos, seguido de una purga con un flujo de helio a 50 ml/min durante 15 minutos y, a continuación, se inyectó un pulso de 0,98 ml de oxígeno a 200 °C varias veces, con
30 un flujo de helio de a 50 ml/min, con el fin de absorber moléculas de oxígeno sobre el catalizador, tras lo cual se midió la cantidad de adsorción

Ejemplo de referencia 1

35 Entre 20 °C y 25 °C, se añadieron 100 g de una solución de nitrato de plata que contenía 10 g de nitrato de plata en 245,0 g de una suspensión que contenía, como carbonato de metal alcalinotérreo, 23,5 g de carbonato de estroncio (producido por Sakai Chemical Industry Co., nombre del producto: SW-K20), que presenta un área superficial de 19,0 m²/g, y se mantuvo en agitación durante tres horas. Los sólidos se filtraron y se lavaron con 200 ml de agua de intercambio iónico tres veces para conseguir una mezcla de carbonato de plata y carbonato de estroncio.

40

Ejemplo 1

Se llenó un tubo de vidrio para calcinación con la mezcla de carbonato de plata y carbonato de estroncio obtenido en el Ejemplo de referencia 1, la mezcla se sometió a reducción a 110 °C durante una hora con una mezcla de gases
45 de CO (10%) y N₂ (90%) con un flujo de 100 ml/min. Posteriormente, la temperatura se elevó a 210 °C durante 5 horas y, a continuación, la mezcla se calcinó durante 1 hora para producir un catalizador de plata. A continuación, la cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno se midió por el método de adsorción por pulsos. Tomando 0,5 g del catalizador, se midió la cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno en la condición anteriormente mencionada. La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno en el catalizador de plata así obtenido, de acuerdo con el método
50 de adsorción por pulsos, fue de 24,2 μmol/g.

Se llenó un tubo de reacción de 1/2 pulgada hecho de acero inoxidable con 1 ml de catalizador de plata así obtenido, al tubo de reacción se le suministraron 450 ml/hr de propileno, 900 ml/hr de aire, 990 ml/hr de nitrógeno gaseoso, 1,2 ml/h de agua, y 50 ppm de cloruro de etilo para llevar a cabo la reacción a la temperatura de reacción de 200 °C
55 en la condición de la presión aumentada (equivalente a 0,4 MPa en la presión absoluta). La conversión de propileno fue del 9,9% y el rendimiento de óxido de propileno fue de 460 μmol/h.

Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un catalizador de plata por reducción y calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que la mezcla de carbonato de plata y carbonato de estroncio obtenido en el Ejemplo de referencia 1 se calcinó a 350 °C durante tres horas en flujo de aire de 100 ml/min. La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno en el catalizador de plata así obtenido se midió mediante el método de adsorción por pulsos. La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno fue de 6,5 $\mu\text{mol/g}$.

Con la excepción de que se utilizó 1 ml de este catalizador de plata, se llevó a cabo la misma reacción que en el Ejemplo 1. La conversión de propileno fue del 2,3% y el rendimiento de óxido de propileno fue de 210 $\mu\text{mol/h}$.

10 Ejemplo de referencia 2

Se obtuvo una composición que contiene plata llevando a cabo la misma preparación que en el Ejemplo de referencia 1, con la excepción de que se añadieron 4,37 g de hidróxido de sodio a la solución de suspensión de carbonato de estroncio.

15

Ejemplo 2

La composición que contiene plata obtenida en el Ejemplo de Referencia 2 se redujo y se calcinó en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 para producir un catalizador de plata. La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno en el catalizador de plata así obtenido se midió mediante el método de adsorción por pulsos, y la cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno fue de 51,4 $\mu\text{mol/g}$. Como resultado de llevar a cabo una reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó 1 ml de este catalizador de plata, la conversión de propileno fue del 6,6% y el rendimiento de óxido de propileno fue de 390 $\mu\text{mol/hr}$.

25 Ejemplo 3

Tres (3) g del catalizador de plata obtenido en el Ejemplo 2 se dispersaron en 10 g de agua y, a continuación, 28,3 mg de acetato de sodio, seguido por la eliminación del agua con un evaporador para producir un catalizador de plata aditivado con Na. Como resultado de llevar a cabo la misma reacción que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó el catalizador de plata obtenido, la conversión de propileno fue del 9,4% y el rendimiento de óxido de propileno fue de 320 $\mu\text{mol/hr}$.

Ejemplo de referencia 3

Se preparó una composición que contiene plata sustituyendo el nitrato de plata por sulfato de plata en el Ejemplo de Referencia 1. Esta composición se redujo y se calcinó siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó una mezcla de gases de propileno (10%) y N_2 (90%) como gas reductor para producir un catalizador de plata. La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno en el catalizador de plata obtenido se midió mediante el método de adsorción por pulsos. La cantidad de adsorción de moléculas de oxígeno fue de 17,4 $\mu\text{mol/g}$.

40

Ejemplo 4

Se llevó a cabo una reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó 1 ml del catalizador de plata obtenido en el Ejemplo de Referencia 3. En esta reacción, la conversión de propileno fue del 8,4% y el rendimiento de óxido de propileno fue de 370 $\mu\text{mol/hr}$.

45

La presente invención permite producir óxido de propileno de forma industrialmente ventajosa.

Las realizaciones y ejemplos concretos analizados en la explicación detallada anterior sirven únicamente para ilustrar los detalles técnicos de la presente invención, que no deben ser interpretados restrictivamente dentro de los límites de tales realizaciones y ejemplos concretos, sino que puede ser aplicados en numerosas variaciones dentro del espíritu de la presente invención, siempre que tales variaciones no excedan el alcance de las reivindicaciones de patente expuestas a continuación.

50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de óxido de propileno que comprende un paso de hacer reaccionar propileno con oxígeno en presencia de agua, un compuesto de halógeno y un catalizador de plata que contiene carbonato de metal alcalinotérreo como soporte, conteniendo dicho catalizador de plata 10 $\mu\text{mol/g}$ o más de capacidad de adsorción de oxígeno, medida por el método de adsorción por pulsos, en donde la cantidad de agua utilizada se encuentra entre 0,2 y 10 moles con respecto a 1 mol de propileno.
2. El procedimiento para la producción de óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de halógeno es un compuesto de halógeno orgánico y la cantidad del compuesto de halógeno utilizada se encuentra entre 1 y 1000 ppm con respecto a la cantidad total de una mezcla de gases, excepto el agua.
3. El procedimiento para la producción de óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de plata en el catalizador de plata es del 0,5 o más en % en masa.
4. El procedimiento para la producción de óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de plata es un catalizador de plata obtenido por reducción de una composición que contiene plata, obteniéndose dicha composición que contiene plata por contacto de plata metálica con carbonato de metal alcalinotérreo.