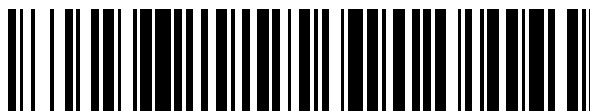


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 541**

51 Int. Cl.:

**C07D 301/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2003 E 03785659 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 1567512**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de óxido de propeno bruto**

30 Prioridad:

**26.11.2002 EP 02026240**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**30.10.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (50.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE y  
THYSSENKRUPP UHDE GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HOFEN, WILLI;  
HAAS, THOMAS;  
WÖLL, WOLFGANG y  
THIELE, GEORG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 427 541 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 purificación de óxido de propeno bruto

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la purificación de óxido de propeno bruto separando impurezas de metanol y acetaldehído hasta niveles por debajo de 100 ppm en una sola etapa de destilación, y a un procedimiento para la preparación de óxido de propeno utilizando una etapa de purificación de este tipo.

10 Antecedes de la invención

15 A partir del documento EP-A 100 119 es conocido que el propeno se puede convertir, mediante peróxido de hidrógeno, en óxido de propeno si se utiliza una silicalita de titanio como catalizador. El metanol es el disolvente preferido que conduce a una elevada actividad del catalizador. Óxido de propeno bruto obtenido mediante este procedimiento contiene habitualmente más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppm de acetaldehído procedente de reacciones secundarias. Dependiendo de las condiciones de reacción, el óxido de propeno bruto puede contener también formiato de metilo en cantidades que exceden de 200 ppm.

20 La mayoría del óxido de propeno se utiliza como un material de partida para poliéter-poliolios, los cuales, a su vez, se utilizan para producir espumas de poliuretano. El óxido de propeno para esta aplicación ha de cumplir estrictos requisitos de pureza, y el contenido de metanol, acetaldehído y formiato de metilo ha de estar por debajo de 100 ppm para cada uno de los componentes. Por lo tanto, se ha de purificar adicionalmente óxido de propeno producido con un catalizador de silicalita de titanio y se han de separar impurezas de metanol acetaldehído y, si está presente, formiato de metilo.

25 Metanol, acetaldehído y formiato de metilo son difíciles de separar a partir de óxido de propeno por simple destilación. En mezclas que contienen más de 98% en moles de óxido de propeno, estos compuestos muestran virtualmente la misma volatilidad relativa que el óxido de propeno. Por lo tanto, la purificación por destilación hasta bajos niveles de metanol, acetaldehído y formiato de metilo requiere columnas con grandes números de etapas de separación hechas funcionar a elevadas relaciones de reflujo. Esto conduce a una inversión y a costes energéticos no rentables.

30 Se han sugerido numerosos métodos para separar metanol, acetaldehído y formiato de metilo a partir de óxido de propeno. La destilación por extracción es un método establecido para purificar óxido de propeno y separar impurezas oxigenadas.

35 El documento EP-A 1 009 746 describe la purificación de óxido de propeno que contiene metanol y acetaldehído mediante destilación extractiva con un disolvente de extracción polar que tiene una funcionalidad hidroxil. El procedimiento separa también parte del acetaldehído contenido en el óxido de propeno bruto. Sin embargo, como se puede observar a partir de los ejemplos, el óxido de propeno purificado sigue conteniendo acetaldehído y metanol en cantidades que exceden de 100 ppm. Por lo tanto, son necesarias etapas de purificación adicionales para conseguir la pureza del óxido de propeno deseada.

40 El documento EP-B 004 019 describe una alternativa a la destilación extractiva para la separación de compuestos de carbonilo a partir de óxido de propeno, sometiendo el óxido de propeno bruto a una simple destilación y alimentando un compuesto que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto. Compuestos líquidos con un grupo NH<sub>2</sub> tales como hidrazina e hidrato de hidrazina son alimentados como tales. Compuestos sólidos con un grupo NH<sub>2</sub> son alimentados disueltos en un disolvente inerte. El documento describe también que un disolvente contenido en el óxido de propeno bruto se puede separar de óxido de propeno en la misma etapa de destilación. Sin embargo, el documento no contiene información ni indicación alguna de que el metanol pueda separarse de óxido de propeno por el procedimiento descrito.

45 Todos los disolventes descritos en el documento EP-B 004 019 en la columna 7, líneas 8 a 12, son del tipo que se pueden separar fácilmente por simple destilación a partir del óxido de propeno debido a diferencias suficientes en la volatilidad. Partiendo del hecho de que existe sólo una muy pequeña diferencia entre la volatilidad de metanol y óxido de propeno a elevadas concentraciones de óxido de propeno, una persona experta puede sacar la conclusión de que el procedimiento descrito en el documento EP-B 004 019, que comprende una simple destilación, no es capaz de separar metanol hasta el nivel deseado de menos de 100 ppm cuando se hace funcionar a valores económicamente viables para el número de etapas de separación y la relación de reflujo.

60

El documento EP-B 004 019 enseña también que disoluciones acuosas de hidrazina tienen determinadas desventajas cuando se utilizan para la separación de acetaldehído: la reacción del aldehído es lenta y la reacción con acetaldehído conduce a productos insolubles. En el procedimiento de purificación de óxido de propeno descrito en el documento EP-B 004 019, la reacción lenta de aldehídos conducirá a una separación incompleta de acetaldehído, y la formación de productos insolubles conducirá a depósitos indeseados en la columna de destilación en el rehervidor de los productos del fondo.

El documento US-2.622.060 describe un procedimiento para la purificación de un óxido de propeno bruto mediante destilación extractiva utilizando una disolución acuosa de un compuesto alcalino tal como hidróxido de sodio en calidad del disolvente de extracción. A pesar de que es eficaz para la separación de formiato de metilo mediante saponificación, el procedimiento tiene serios inconvenientes. Cuando se hace funcionar como una destilación discontinua, conduce a una pérdida excesiva de óxido de propeno por la saponificación de óxido de propeno. Cuando se hace funcionar como una purificación por destilación continua, es ineficaz con el óxido de propeno purificado que contiene más de 1000 ppm de acetaldehído y metanol en cada caso y que tiene una pureza no mayor que 97%. Por lo tanto, son necesarias etapas de destilación adicionales para purificar el óxido de propeno.

Los métodos conocidos para la purificación de un óxido de propeno bruto tienen todos el inconveniente de que necesitan más de una etapa de destilación para purificar un óxido de propeno bruto que contenga más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppm de acetaldehído hasta la pureza deseada de menos de 100 ppm de metanol y acetaldehído en cada caso.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la purificación de un óxido de propeno bruto que contenga más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppm de acetaldehído para dar un óxido de propeno purificado que contenga menos de 100 ppm de metanol y menos de 100 ppm de acetaldehído utilizando únicamente una etapa de destilación.

#### Materia objeto de la invención

Este objeto se ha conseguido mediante un procedimiento para la purificación de un óxido de propeno bruto que contiene metanol y acetaldehído mediante una destilación extractiva hecha funcionar de manera continua, en el que

- (i) se alimenta un disolvente de extracción a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto en una cantidad eficaz para reducir la volatilidad de metanol con relación a la volatilidad de óxido de propeno,
- (ii) un compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido y capaz de reaccionar con acetaldehído en las condiciones de destilación para formar compuestos con un punto de ebullición superior al de óxido de propeno, se alimenta a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto, o se mezcla con la alimentación de óxido de propeno bruto a la columna de destilación, y
- (iii) se retira un óxido de propeno purificado de la columna de destilación en una posición por encima de los puntos de alimentación del disolvente de extracción y del compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido.

En una realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento según se define antes, en el que el óxido de propeno bruto se mezcla con una disolución acuosa alcalina, y la mezcla se hace reaccionar durante 1 a 200 min a una temperatura de 20 a 100°C antes de alimentarla a la destilación extractiva.

El objeto se ha conseguido, además de ello, mediante un procedimiento para la epoxidación catalítica de propeno, en el que

- a) en una etapa de reacción, el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno acuoso en metanol en presencia de un catalizador de silicalita de titanio,
- b) la corriente de producto procedente de la etapa de reacción se hace pasar opcionalmente a una etapa de alivio de presión, y
- c) la corriente de producto se separa luego en un pre-evaporador que tiene menos de 20 etapas de separación teóricas, en un producto de cabeza que contiene propeno, óxido de propeno y metanol, y en un producto del fondo que contiene metanol y agua, siendo separado un 20 a 60% de la cantidad total de metanol introducida con la corriente de producto con el producto de cabeza y permaneciendo el residuo en el producto del fondo,
- d) el producto de cabeza de la etapa c) se condensa al menos parcialmente y, opcionalmente, propeno y cualquier propano presentes se separan para dar un condensado que contenga óxido de propeno, más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppm de acetaldehído,

- e) el condensado de la etapa d) se somete a una etapa de destilación extractiva según se define arriba, con lo que se obtiene un producto del fondo que contiene metanol y el disolvente de extracción, y  
 f) todo o una parte del producto del fondo procedente de la etapa c), opcionalmente después de separar parcialmente el agua, se recicla a la etapa de reacción a).

5

#### Descripción detallada de la invención

El procedimiento de purificación de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la purificación de óxido de propeno bruto que contiene más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppmp de acetaldehído (ppmp = partes por millón en peso). El óxido de propeno bruto se obtiene preferiblemente mediante epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno utilizando un catalizador de silicalita con contenido en titanio y un disolvente de metanol. El óxido de propeno purificado contiene habitualmente menos de 100 ppmp de metanol y menos de 100 ppmp de acetaldehído, preferiblemente menos de 50 ppmp de metanol y menos de 50 ppmp de acetaldehído.

En el procedimiento de purificación, el óxido de propeno bruto se somete a una destilación extractiva hecha funcionar de manera continua. En la destilación extractiva, un disolvente de extracción se alimenta a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto. Son adecuados como disolvente de extracción compuestos o mezclas de compuestos que reducen la volatilidad del metanol con relación a la volatilidad de óxido de propeno en mezclas que comprenden óxido de propeno, metanol y el disolvente de extracción. El disolvente de extracción tiene preferiblemente un punto de ebullición mayor que 50°C para obtener un óxido de propeno purificado con un bajo contenido en el disolvente de extracción. Preferiblemente, el disolvente de extracción comprende un compuesto polar que contiene una funcionalidad de un grupo hidroxilo.

En una realización preferida de la invención, el disolvente de extracción comprende uno o una mezcla de varios componentes que aparecen en el proceso de fabricación para el óxido de propeno bruto, ya sea como componentes de las corrientes de alimentación o como subproductos formados en el procedimiento. Preferiblemente, el disolvente de extracción es agua, propilenglicol, 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol o una mezcla de dos o más de estos compuestos. El agua es particularmente preferida como disolvente de extracción. Esta realización de la invención tiene la ventaja de que el producto del fondo de la destilación extractiva se puede combinar con una o más de las corrientes del proceso obtenidas en el procedimiento para fabricar el óxido de propeno bruto para la recuperación de metanol y, opcionalmente, la recuperación del disolvente de extracción. Por lo tanto, no se requiere ninguna columna de destilación extra para la recuperación de metanol y, opcionalmente, el disolvente de extracción a partir del producto del fondo de la destilación extractiva.

En el procedimiento de purificación de la invención, un compuesto adicional que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido se alimenta a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto o se mezcla con la alimentación del óxido de propeno bruto a la columna de destilación. Son adecuados todos los compuestos que contienen un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido que son capaces de reaccionar con acetaldehído en las condiciones de destilación para formar compuestos con un punto de ebullición mayor que el del óxido de propeno. Adecuadas para el procedimiento de la invención son también las sales de estos compuestos formadas con ácidos, en donde el grupo NH<sub>2</sub> es protonado para formar un grupo NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Se prefieren compuestos en donde el grupo NH<sub>2</sub> no sustituido está unido directamente a un átomo de nitrógeno u oxígeno. Ejemplos de estos compuestos preferidos son hidrazina, hidrazina monohidrato, metilhidrazina, N,N-dimetilhidrazina e hidroxilamina, así como sus sales tales como sulfato de hidrazina, hidrocloreuro de hidrazina o sulfato de hidroxilamina. Se prefiere particularmente hidrazina.

En una realización preferida de la invención, una mezcla del disolvente de extracción y un compuesto que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido se alimenta a la columna de destilación. Preferiblemente, esta mezcla es una disolución acuosa de hidrazina. Particularmente preferidas son disoluciones acuosas de hidrazina que contienen de 0,5 a 5% en peso de hidrazina. Contrariamente a las enseñanzas del documento EP-B 904 019, se ha encontrado que disoluciones acuosas de hidrazina son sorprendentemente eficaces. La reacción con acetaldehído en la columna de destilación es rápida, conduciendo a una conversión de acetaldehído casi completa y no se forman depósitos de compuestos insolubles en la columna de destilación ni en el rehervidor del fondo de destilación.

La cantidad del disolvente de extracción alimentada a la columna de destilación se elige preferiblemente de modo que la relación en masa de la alimentación de disolvente de extracción con relación a la cantidad de metanol contenido en la alimentación de óxido de propeno bruto se encuentre en el intervalo de 0,1 a 10. La cantidad del compuesto que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido alimentado a la columna de destilación se elige preferiblemente de modo que la relación molar del compuesto que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido con relación al acetaldehído contenido en la alimentación de óxido de propeno bruto se encuentre en el intervalo de 0,5 a 2. Si una mezcla del disolvente de extracción y del compuesto que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido se

alimenta a la columna de destilación, la composición de la mezcla y las cantidades alimentadas se eligen preferiblemente de modo que se cumplen tanto la relación en masa preferida del disolvente de extracción a metanol como la relación molar preferida del compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido con relación a acetaldehído.

5 En el procedimiento de purificación de la invención, el óxido de propeno purificado se retira de la columna de destilación en una posición por encima de los puntos de alimentación del disolvente de extracción y del compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido. Preferiblemente, el óxido de propeno purificado se retira en la parte superior de la columna, En este caso, la relación de reflujo de condensado devuelto a la columna con relación al condensado retirado en forma de óxido de propeno purificado se elige preferiblemente en el intervalo de 1 a 5.

10 La destilación por extracción se hace funcionar preferiblemente a una presión absoluta de 1 a 5 bar, más preferiblemente a una presión absoluta de 1,5 a 2,5 bar.

15 La columna de destilación utilizada para la destilación extractiva comprende una sección de separación por arrastre entre los productos del fondo de la columna y el punto de alimentación del óxido de propeno bruto, una sección de extracción entre el punto de alimentación del óxido de propeno bruto y el punto de alimentación del disolvente de extracción y una sección rectificadora entre el punto de alimentación del disolvente de extracción y el punto en el que se retira el óxido de propeno purificado. Preferiblemente, se utiliza una columna de destilación que  
20 tiene una eficacia de separación de 10 a 30 etapas teóricas tanto en la sección de separación por arrastre como en la sección de extracción y una eficacia de separación de 20 a 60 etapas teóricas en la sección rectificadora. La columna de destilación puede ser una columna de bandejas que contiene bandejas discretas tales como platos perforados o bandejas de tapa de burbuja. La columna de destilación puede también ser una columna empacitada, y se pueden utilizar tanto empaquetamientos aleatorios como empaquetamientos estructurados  
25 tales como empaquetamientos de malla metálica. La columna de destilación puede también combinar secciones con bandejas discretas y secciones con empaquetamientos. La sección de extracción se diseña preferiblemente con bandejas discretas.

30 En una realización adicional de la invención, el óxido de propeno bruto se mezcla con una disolución acuosa alcalina y se hace reaccionar antes de alimentarla a la destilación extractiva. El tiempo de reacción entre la mezclado del óxido de propeno bruto con la disolución acuosa alcalina y la alimentación de la mezcla a la destilación extractiva se encuentra típicamente en el intervalo de 1 a 200 minutos, preferiblemente de 1 a 30 minutos. La temperatura de reacción es típicamente de 20 a 100°C. La disolución acuosa alcalina es preferiblemente una disolución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio. Las más  
35 preferidas son disoluciones acuosas de hidróxido de sodio que contienen de 0,1 a 2% en peso de hidróxido de sodio. La cantidad de la disolución acuosa alcalina se elige preferiblemente de modo que la relación molar de iones hidróxido introducidos con la disolución acuosa alcalina con relación a la cantidad de formiato de metilo contenido en el óxido de propeno bruto se encuentre en el intervalo de 1,1 a 4. La mezcla de óxido de propeno bruto con la disolución acuosa alcalina se hace reaccionar preferiblemente en un reactor tubular antes de alimentarla a la  
40 destilación. La reacción del óxido de propeno bruto con una disolución acuosa alcalina convierte formiato de metilo contenido en el óxido de propeno bruto hidrolizándolo en metanol y formiato. El óxido de propeno purificado obtenido con esta realización de la invención tiene un contenido reducido en formiato de metilo. Preferiblemente, la cantidad de disolución acuosa alcalina se elige para obtener un óxido de propeno purificado que tenga un contenido de metanol menor que 50 ppmp, un contenido de acetaldehído menor que 50 ppmp y un contenido de  
45 formiato de metilo menor que 100 ppmp.

La invención está también dirigida a un procedimiento mejorado para la epoxidación catalítica de propeno con peróxido de hidrógeno acuoso y un catalizador de silicalita de titanio. El procedimiento mejorado integra la  
50 destilación extractiva de la invención en el tratamiento de la mezcla de reacción para proporcionar óxido de propeno de elevada pureza con un mínimo de etapas de separación y un bajo requisito en energía.

La epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en presencia de un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente de metanol.

55 Silicalitas de titanio cristalinas, preferiblemente de la composición  $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ , en que x es de 0,001 a 0,05 y que tienen una estructura cristalina MFI o MEL, conocidas como silicalita 1 de titanio y silicalita 2 de titanio, son adecuadas como catalizadores para el procedimiento de epoxidación de acuerdo con la invención. Catalizadores de este tipo se pueden producir, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US-A 4.410.501.

60 El disolvente de metanol utilizado en la epoxidación puede contener 0 a 20% en peso de agua debido al reciclaje

de sustancias en el procedimiento.

5 Peróxido de hidrógeno se utiliza preferiblemente en forma de una disolución acuosa que contiene 10 a 90% en peso de peróxido de hidrógeno. Preferiblemente se utiliza un producto bruto de peróxido de hidrógeno, obtenido a partir de la etapa de extracción del proceso de antraquinona y que contiene de 30 a 45% en peso de peróxido de hidrógeno. Alternativamente, se pueden utilizar disoluciones de peróxido de hidrógeno en alcoholes, preferiblemente en metanol. Estas disoluciones alcohólicas se pueden preparar mediante reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble y el alcohol.

10 Se puede utilizar propeno mezclado con propano en una cantidad de entre 0 y 50% en vol. de propano. Preferiblemente, el propeno contiene entre 5 y 20% en vol. de propano.

15 En una realización de la invención, el catalizador de silicalita de titanio se suspende en la mezcla de reacción durante la reacción. Después, el catalizador se utiliza en forma de un polvo o en forma de un material granular suspendible que ha sido producido al formar, de una manera conocida *per se*, por ejemplo mediante secado por pulverización o granulación en lecho fluido. Cuando se utiliza un catalizador suspendido, se pueden utilizar para la reacción reactores de flujo de mezcla, por ejemplo reactores de tanque agitado o reactores de reciclaje, así como reactores no de flujo de mezcla, por ejemplo reactores de flujo tubular. Preferiblemente, se utiliza una cascada que consiste en uno a tres reactores de flujo de mezcla y un reactor no de flujo de mezcla conectado aguas abajo.

20 En otra realización de la invención, el catalizador de silicalita de titanio se utiliza como un lecho fijo sobre el cual se hace pasar una mezcla de los materiales de alimentación. El catalizador se utiliza luego en forma de cuerpos conformados que han sido producidos de una manera conocida *per se*, por ejemplo mediante extrusión con la adición de aglutinantes. Para el proceso de conformación, el catalizador puede contener 1 a 99% de un aglutinante o material de soporte, siendo adecuados todos los aglutinantes y materiales de soporte que no reaccionen con peróxido de hidrógeno ni con el epóxido bajo las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación. Como catalizadores de lecho fijo se utilizan preferiblemente productos extrudidos con un diámetro de 1 a 5 mm.

30 Cuando se utiliza un catalizador de lecho fijo, se pueden utilizar reactores con características de columna de burbujeo, es decir, el reactor contiene una fase líquida continua y una fase gaseosa dispersada fluye a través del reactor en modo de flujo ascendente. Alternativamente, se pueden utilizar reactores con características de lecho por goteo, es decir el reactor contiene una fase gaseosa y una fase líquida fluye a través del reactor en un modo de flujo descendente.

35 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el procedimiento se realiza en un reactor de lecho fijo, y se seleccionan las siguientes condiciones de flujo para mantener el lecho del catalizador en un estado de lecho por goteo:

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

$$L < 50 \text{ m/h,}$$

40 en donde

G es la velocidad superficial gaseosa definida como el caudal gaseoso en m<sup>3</sup>/h en el reactor de flujo continuo, dividida por la sección transversal del lecho de catalizador en m<sup>2</sup>,

L es la velocidad superficial del líquido definida como el caudal de líquido en m<sup>3</sup>/h en el reactor de flujo continuo, dividida por la sección transversal del lecho de catalizador en m<sup>2</sup>,

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

45 y

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

$\rho_G$  es la densidad de la fase gaseosa en g/cm<sup>3</sup>,

$\rho_L$  es la densidad de la fase líquida en g/cm<sup>3</sup>,

50  $\rho_W$  es la densidad del agua en g/cm<sup>3</sup>,

$\rho_{Air}$  es la densidad del aire en g/cm<sup>3</sup>,

$\sigma_W$  es la tensión superficial del agua en din/cm,

$\sigma_L$  es la tensión superficial de la fase líquida en din/cm,

$\mu_L$  es la viscosidad de la fase líquida en centipoise,

55  $\mu_W$  es la viscosidad del agua en centipoise.

- 5 La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas entre 0 y 80°C, más preferiblemente entre 40 y 65°C. De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, la reacción de epoxidación se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo equipado con medios de refrigeración, y el perfil de temperaturas dentro del reactor se mantiene de modo que la temperatura media de refrigeración de los medios de refrigeración sea al menos 30°C, y la temperatura máxima dentro del lecho del catalizador sea 60°C a lo sumo, preferiblemente 55°C.
- 10 La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a presiones elevadas de 10 a 40 bar, más preferiblemente de 15 a 30 bar. Se utiliza propeno en exceso, y el tiempo de permanencia en el reactor se elige de modo que se consiga una conversión de peróxido de hidrógeno mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%. La cantidad de disolvente utilizada se elige preferiblemente con el fin de conseguir una relación de 1 a 10 partes en peso de disolvente a una parte en peso de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno.
- 15 En una realización preferida de la invención, las condiciones para la reacción de epoxidación es decir, temperatura, presión y las cantidades de propeno, peróxido de hidrógeno y disolvente se eligen para obtener una mezcla de reacción multifase que comprende una fase líquida acuosa, rica en peróxido de hidrógeno, que contiene metanol y una fase líquida orgánica, rica en olefina. Para asegurar la formación de una segunda fase líquida orgánica, rica en olefina, la cantidad de propeno ha de seleccionarse en exceso de la cantidad soluble en la fase acuosa que comprende agua, peróxido de hidrógeno y metanol a la temperatura y presión elegidas. El mantenimiento de dos fases líquidas inmiscibles durante la reacción de epoxidación conduce a una selectividad mejorada de óxido de propeno.
- 20
- 25 Antes de la etapa de tratamiento, la presión de la mezcla de reacción de epoxidación se libera preferiblemente en una etapa de alivio de presión hasta la presión empleada en el tratamiento del óxido de propeno. Parte del propeno disuelto en la mezcla de reacción y, posiblemente, propano se separan por gasificación. El gas resultante se vuelve a comprimir a través de un compresor hasta la presión que prevalece en el reactor y se devuelve a la reacción.
- 30 La mezcla de reacción se separa luego en un pre-evaporador en un producto de cabeza que contiene propeno, posiblemente propano, óxido de propeno y metanol, y en un producto del fondo que contiene metanol, agua, subproductos de mayor punto de ebullición tales como, por ejemplo, propilenglicol, peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado y, posiblemente, catalizador de silicalita de titanio suspendido. El pre-evaporador de acuerdo con la invención tiene menos de 20, preferiblemente a lo sumo 10 etapas de separación teóricas, y preferiblemente se diseña de modo que la sección de rectificación corresponda a una sola etapa de destilación y el efecto de separación restante se consigue en la sección de separación por arrastre. El pre-evaporador se hace funcionar a una relación de reflujo de a lo sumo 1,5 y, si se desea, también se puede hacer funcionar totalmente sin reflujo. La presión en el pre-evaporador se elige preferiblemente en el intervalo de 1,5 a menos de 3 bar, con el fin de evitar la descomposición de peróxido de hidrógeno. El pre-evaporador se hace funcionar de modo que entre 20 y 60% de la cantidad de disolvente alimentada con la mezcla de reacción sea separada con el producto de cabeza y el resto permanezca en el producto del fondo. Preferiblemente, más del 95%, más preferiblemente más del 98% y lo más preferiblemente más del 99% de la alimentación de óxido de propeno está contenida en el producto de cabeza, y preferiblemente más del 90%, más preferiblemente más del 97% de la alimentación de agua está contenida en el producto del fondo.
- 35
- 40
- 45 La corriente de producto alimentada al pre-evaporador contiene preferiblemente 0,5 a 20% en peso de propeno, 0 a 4% en peso de propano, 5 a 35% en peso de óxido de propeno, 35 a 80% en peso de metanol, 5 a 40% en peso de agua, 0,1 a 8% en peso de subproductos de mayor punto de ebullición, 0,1 a 5% en peso de peróxido de hidrógeno, 0 a 5% en peso de catalizador de silicalita de titanio y más de 200 ppmp de acetaldehído. Esta corriente de producto se separa preferiblemente en el pre-evaporador en un producto de cabeza que contiene 1 a 40% en peso de propeno, 0 a 10% en peso de propano, 15 a 75% en peso de óxido de propeno, 20 a 85% en peso de metanol, 0 a 5% en peso de agua, y más de 200 ppmp de acetaldehído, y en un producto del fondo que contiene 0 a 2% en peso de óxido de propeno, 30 a 80% en peso de metanol, 15 a 65% en peso de agua, 0,1 a 10% en peso de subproductos de mayor punto de ebullición, 0,1 a 5% en peso de peróxido de hidrógeno y 0 a 10% en peso de catalizador de silicalita de titanio.
- 50
- 55 El producto de cabeza procedente del pre-evaporador se condensa, al menos parcialmente, para dar un condensado que contiene óxido de propeno, más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppmp de acetaldehído. Preferiblemente, el producto de cabeza se condensa sólo parcialmente y el propeno no condensado, posiblemente mezclado con propano, se vuelve a comprimir a través de un compresor hasta la presión que prevalece en la parte de reacción, y se recicla a la reacción. El propeno todavía disuelto en el condensado y posiblemente propano, se separan preferiblemente por arrastre del condensado en un dispositivo de separación por arrastre C3.
- 60

Preferiblemente, el gas separado por arrastre se recicla al condensador parcial.

5 En una realización más preferida, el producto de cabeza procedente del pre-evaporador se condensa parcialmente en un primer condensador, y el efluente gaseoso procedente del primer condensador se condensa en un segundo condensador mantenido a una temperatura por debajo de la temperatura del primer condensador. Preferiblemente, la temperatura dentro del primer condensador se mantiene en 40 a 70°C y la temperatura dentro del segundo condensador se mantiene en 20 a 35°C. Al utilizar una condensación en dos etapas, la cantidad de óxido de propeno valioso que no puede recuperarse se reduce considerablemente, y el consumo de energía para la refrigeración se reduce en comparación con una condensación de una etapa. Cuando se emplea la condensación de dos etapas, los condensados de los dos condensadores se hacen pasar al dispositivo de separación por arrastre C3 para separar constituyentes que tengan un punto de ebullición que sea menor que el de óxido de propeno, con lo que el efluente gaseoso procedente del dispositivo de separación por arrastre se condensa parcialmente en el segundo condensador y el condensado se recicla al dispositivo de separación por arrastre C3.

15 El condensado, obtenido al condensar al menos parcialmente el producto de cabeza procedente del pre-evaporador y, opcionalmente, separarlo por arrastre en un dispositivo de separación por arrastre C3, se somete luego a una destilación extractiva de acuerdo con la invención según se describe arriba, para dar un óxido de propeno purificado que contiene menos de 100 ppmp de metanol y menos de 100 ppmp de acetaldehído. En el fondo de la columna de destilación extractiva se obtiene un producto del fondo que contiene metanol y el disolvente de extracción.

25 El disolvente de extracción se selecciona preferiblemente de agua, propilenglicol, 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol o una mezcla de los mismos. Como disolvente de extracción se prefiere particularmente agua. El compuesto que contiene un grupo NH<sub>2</sub> no sustituido se selecciona preferiblemente de hidrazina, hidrazina monohidrato, metilhidrazina, N,N-dimetilhidrazina e hidroxilamina, así como sales de las mismas tales como sulfato de hidrazina, hidrocloreuro de hidrazina o sulfato de hidroxilamina. La hidrazina es particularmente preferida.

30 En una realización más preferida, el condensado se separa por arrastre en un dispositivo de separación por arrastre C3 y el producto del fondo procedente del dispositivo de separación por arrastre C3 que contiene 15 a 75% en peso de óxido de propeno, 25 a 85% en peso de metanol, 0 a 8% en peso de agua, más de 200 ppmp de acetaldehído y esencialmente nada de propeno o propano se somete a una destilación extractiva de acuerdo con la invención utilizando una disolución acuosa de hidrazina que contiene de 0,5 a 5% en peso de hidrazina en calidad del disolvente de extracción. El óxido de propeno purificado que contiene menos de 100 ppmp de metanol y menos de 100 ppmp de acetaldehído se retira en la parte superior de la columna de destilación extractiva.

35 Al menos una parte y, preferiblemente, la totalidad del producto del fondo del pre-evaporador que comprende metanol y agua, se recicla a la reacción de epoxidación. Preferiblemente, al menos una parte del agua contenida en el producto del fondo del pre-evaporador se separa antes de que la corriente de reciclaje sea alimentada a la etapa de epoxidación.

40 Preferiblemente, el producto del fondo del pre-evaporador se separa por destilación en un producto de cabeza que comprende metanol y un producto del fondo que comprende agua, subproductos de elevado punto de ebullición y peróxido de hidrógeno que no ha reaccionado. Al menos una parte, preferiblemente la totalidad del producto de cabeza obtenido en esta etapa de destilación se recicla de nuevo a la etapa de reacción de la oxidación del propeno. Esta etapa de destilación se realiza preferiblemente bajo presión, y la presión se selecciona de modo que la temperatura del producto de cabeza que comprende metanol sea mayor que la temperatura del fondo en el pre-evaporador y en el dispositivo de separación por arrastre C3, respectivamente. En esta realización de la invención, el calor de condensación del producto de cabeza en dicha etapa de destilación se puede utilizar para calentar el pre-evaporador y el dispositivo de separación por arrastre, y se reduce considerablemente el requisito de energía del proceso de tratamiento.

45 En una realización preferida del procedimiento de epoxidación, el producto del fondo procedente del pre-evaporador se combina con el producto del fondo procedente de la destilación extractiva, y las corrientes combinadas se someten a una etapa de hidrogenación catalítica. Al menos una parte y, preferiblemente, la totalidad del producto resultante se recicla a la etapa de epoxidación. Preferiblemente, al menos una parte del agua contenida en el producto hidrogenado se separa antes de que la corriente de reciclaje sea alimentada a la etapa de epoxidación.

50 En una realización más preferida, en calidad del disolvente de extracción se utiliza una disolución acuosa de hidrazina que contiene de 0,5 a 5% en peso de hidrazina, el producto del fondo procedente del pre-evaporador se combina con el producto del fondo procedente de la destilación extractiva, y las corrientes combinadas se someten



a una etapa de hidrogenación catalítica. La corriente hidrogenada se somete luego a destilación en un producto del fondo que comprende agua y subproductos de elevado punto de ebullición y el producto de cabeza que comprende metanol. El producto de cabeza se recicla de nuevo a la etapa de reacción de la epoxidación de propeno.

5 La hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente en forma de una hidrogenación catalítica heterogénea a una presión parcial de hidrógeno de 0,5 a 30 MPa. Se prefiere particularmente realizar la etapa de hidrogenación a una temperatura en el intervalo de 80°C a 150°C, preferiblemente de 100°C a 180°C y a una presión parcial de hidrógeno de 1 a 25 MPa.

10 Catalizadores de hidrogenación adecuados se seleccionan de catalizadores con soporte que comprenden uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co. Alternativamente, se pueden utilizar níquel Raney y cobalto Raney, ambos opcionalmente impurificados con uno o más de los antes mencionados. El soporte de catalizador se selecciona preferiblemente de carbono activado y óxidos de metales seleccionados de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos mixtos que comprenden al menos dos de Si, Al, Ti y Zr, y  
15 mezclas de los mismos.

La hidrogenación se puede llevar a cabo de manera continua o por tandas, p. ej. en un método en suspensión o un método en lecho fijo. Se prefiere especialmente utilizar un reactor de lecho por goteo. Los catalizadores de lecho fijo a utilizar en el mismo son preferiblemente nódulos con un diámetro de 0,5 a 5 mm, especialmente 1 a 3 mm y  
20 con una longitud de 1 a 10 mm. El contenido en metales nobles está en el intervalo habitual, preferiblemente de 0,5 a 5% en peso.

En una realización adicional del procedimiento de epoxidación, el producto del fondo procedente del dispositivo de separación por arrastre C3 se mezcla con una disolución acuosa alcalina, y la mezcla se hace reaccionar durante  
25 1-200 minutos a una temperatura de 20-100°C antes de ser alimentada a la columna de destilación extractiva. La disolución acuosa alcalina es preferiblemente una disolución acuosa de hidróxido de sodio que contiene 0,1-2 por ciento en peso de hidróxido de sodio. Preferiblemente, la cantidad de hidróxido de sodio se elige para dar una relación molar de hidróxido de sodio con relación a la cantidad de formiato de metilo contenido en los productos del fondo del dispositivo de separación por arrastre C3 en el intervalo de 1,1-4.

30 Las ventajas de la presente invención resultarán evidentes a la vista de los siguientes Ejemplos.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1:**

Un óxido de propeno bruto que contiene 52,7% en peso de óxido de propeno, 44,3% en peso de metanol, 2,2% en peso de agua, 1500 ppmp de acetaldehído y 430 ppmp de formiato de metilo se sometió a una destilación extractiva hecha funcionar de manera continua. La destilación extractiva se realizó en una columna con un  
40 empaquetamiento estructurado que tiene una eficacia de separación de 80 etapas teóricas hechas funcionar a una presión absoluta de 1,8 bar y una relación de reflujo de 2. 1241 g/h del óxido de propeno bruto se alimentaron a la etapa 20 (contada desde el fondo). Simultáneamente, 207 g/h de una disolución al 1,5% en peso de hidrazina en agua se alimentaron a la etapa 40 (contada desde el fondo). En la parte superior de la columna se retiraron 658 g/h de óxido de propeno purificado que contenía 99,92% en peso de óxido de propeno, 36 ppmp de metanol, 70  
45 ppmp de agua, menos de 20 ppmp de acetaldehído y 390 ppmp de formiato de metilo.

#### **Ejemplo 2:**

Se repitió el Ejemplo 1, con las siguientes diferencias: 1301 g/h de un óxido de propeno bruto que contenía 51,3% en peso de óxido de propeno, 46,1% en peso de metanol, 2,0% en peso de agua, 1200 ppmp de acetaldehído y  
50 280 ppmp de formiato de metilo se mezclaron con 80 g/h de hidróxido de sodio acuoso al 0,5% en peso y se hicieron reaccionar durante 30 min a una temperatura de 60°C en un reactor tubular, antes de ser alimentados a la columna de extracción. La disolución acuosa de hidrazina se alimentó con una velocidad reducida de 100 g/h. En la parte superior de la columna se retiraron 666 g/h de un óxido de propeno purificado que contenía 99,98% en peso de óxido de propeno, 33 ppmp de metanol, 50 ppmp de agua, 8 ppmp de acetaldehído y 52 ppmp de formiato  
55 de metilo.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la purificación de un óxido de propeno bruto que contiene metanol y acetaldehído mediante una destilación extractiva hecha funcionar de manera continua, en el que
- 5 (i) se alimenta un disolvente de extracción a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto en una cantidad eficaz para reducir la volatilidad de metanol con relación a la volatilidad de óxido de propeno,
- (ii) un compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido y capaz de reaccionar con acetaldehído en las condiciones de destilación para formar compuestos con un punto de ebullición superior al de óxido de propeno, se alimenta a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto, o se mezcla con la alimentación de óxido de propeno bruto a la columna de destilación, y
- 10 (iii) se retira un óxido de propeno purificado de la columna de destilación en una posición por encima de los puntos de alimentación del disolvente de extracción y del compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido.
- 15
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de propeno bruto contiene más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppmp de acetaldehído.
- 20
- 3.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el óxido de propeno purificado contiene menos de 100 ppmp de metanol y menos de 100 ppmp de acetaldehído.
- 4.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de propeno purificado contiene menos de 50 ppmp de metanol y menos de 50 ppmp de acetaldehído.
- 25
- 5.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de propeno purificado se retira en la parte superior de la columna.
- 6.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido se alimenta a la columna de destilación en un punto por encima del punto de alimentación del óxido de propeno bruto en mezcla con el disolvente de extracción.
- 30
- 7.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente de extracción se selecciona de agua, propilenglicol, 1-metoxi-2-propanol, 2-metoxi-1-propanol y mezclas de los mismos, y preferiblemente es agua.
- 35
- 8.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido se selecciona de hidrazina, hidrazina monohidrato y sales de hidrazinio.
- 40
- 9.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que la mezcla es una disolución acuosa de hidrazina que contiene de 0,5 a 5% en peso de hidrazina.
- 10.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación molar del compuesto que contiene un grupo  $\text{NH}_2$  no sustituido con relación al acetaldehído está en el intervalo de 0,5 a 2.
- 45
- 11.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación en masa de la alimentación de disolvente de extracción con relación a la cantidad de metanol contenido en la alimentación de óxido de propeno bruto está en el intervalo de 0,1 a 10.
- 50
- 12.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido de propeno bruto se mezcla con una disolución acuosa alcalina, y la mezcla se hace reaccionar durante 1 a 200 minutos, preferiblemente durante 1 a 30 minutos, a una temperatura de 20 a 100°C antes de alimentarla a la destilación extractiva.
- 55
- 13.- El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la disolución acuosa alcalina es hidróxido de sodio acuoso al 0,1 hasta 2% en peso.
- 60
- 14.- El procedimiento de las reivindicaciones 12 ó 13, en el que la relación molar de iones hidróxido introducidos con la disolución acuosa alcalina con relación a la cantidad de formiato de metilo contenido en la alimentación de óxido de propeno bruto está en el intervalo de 1,1 a 4.

15.- El procedimiento de la reivindicación 12, en el que la mezcla se hace reaccionar en un reactor tubular.

16.- El procedimiento de la reivindicación 12, en el que el óxido de propeno purificado contiene menos de 50 ppmp de metanol, menos de 50 ppmp de acetaldehído y menos de 100 ppm de formiato de metilo.

5

17.- Procedimiento para la epoxidación catalítica de propeno, en el que

a) en una etapa de reacción, el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno acuoso en metanol en presencia de un catalizador de silicalita de titanio,

10 b) la corriente de producto procedente de la etapa de reacción se hace pasar opcionalmente a una etapa de alivio de presión, y

c) la corriente de producto se separa luego en un pre-evaporador que tiene menos de 20 etapas de separación teóricas, en un producto de cabeza que contiene propeno, óxido de propeno y metanol, y en un producto del fondo que contiene metanol y agua, siendo separado un 20 a 60% de la cantidad total de metanol introducida con la corriente de producto con el producto de cabeza y permaneciendo el residuo en el producto del fondo,

15

d) el producto de cabeza de la etapa c) se condensa al menos parcialmente y, opcionalmente, propeno y cualquier propano presentes se separan para dar un condensado que contenga óxido de propeno, más de 1% en peso de metanol y más de 200 ppmp de acetaldehído,

20

e) el condensado de la etapa d) se somete a una etapa de destilación extractiva de acuerdo con el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, con lo que se obtiene un producto del fondo que contiene metanol y el disolvente de extracción, y

f) todo o una parte del producto del fondo procedente de la etapa c), opcionalmente después de separar parcialmente el agua, se recicla a la etapa de reacción a).

25

18.- El procedimiento de la reivindicación 17, en el que se combinan el producto del fondo procedente de la etapa c) y el producto del fondo procedente de la etapa e), los productos combinados se someten a una hidrogenación catalítica y la totalidad o una parte del producto resultante, opcionalmente después de haber separado en parte el agua, se recicla a la etapa a) de la reacción.