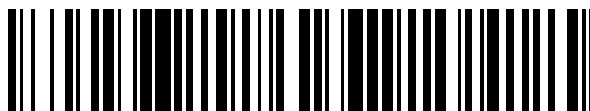


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 578**

51 Int. Cl.:

C07D 301/19 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2004 E 04773362 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 1666474**

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

30 Prioridad:

26.09.2003 JP 2003335327

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

06.06.2014

73 Titular/es:

**SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
(100.0%)**

**27-1, SHINKAWA 2-CHOME
CHUO-KU, TOKYO 104-8260, JP**

72 Inventor/es:

**TSUJI, JUNPEI y
ISHINO, MASARU**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 465 578 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

Método para producir óxido de propileno

5 La invención se refiere a un procedimiento para producir óxido de propileno, que comprende las siguientes etapas:
 5 etapa de oxidación: una etapa de obtención de hidroperóxido de cumeno mediante la oxidación de cumeno;
 etapa de epoxidación: una etapa de obtención de óxido de propileno y alcohol cumílico haciendo reaccionar
 hidroperóxido de cumeno obtenido en la etapa de oxidación con propileno; y
 10 etapa de conversión: una etapa en la que se convierte el alcohol cumílico obtenido en la etapa de
 epoxidación en cumeno en presencia de un catalizador sólido y se recicla dicho cumeno a la etapa de
 oxidación.

15 Semejante procedimiento es conocido de una publicación de LEWANDOWSKI GRZEGORZ et al: "Manufacture of
 propylene oxide, phenol and acetone" en PRZEMYSŁ CHEMICZNY, WYDAWNICTWO SIGMA, PI, vol. 79, núm. 12,
 1 Enero de 2000, páginas 410-411, y del documento US 2003/032822 A1, 13 de Febrero de 2003.

Ahora el objeto de la invención es mejorar dicho procedimiento de manera que se obtenga una producción más
 eficaz de óxido de propileno.

20 De acuerdo con la presente invención, el procedimiento comprende la etapa de retirar el alcohol metilbencílico del
 sistema de reacción al menos en un lugar en las etapas o entre las etapas que están conectadas, y la concentración
 de alcohol metilbencílico en el líquido que contiene cumeno reciclado a la etapa de oxidación es de 1% en peso o
 menos.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

25 La etapa de oxidación es una etapa para la obtención de hidroperóxido de cumeno mediante la oxidación de
 cumeno. La oxidación de cumeno se lleva a cabo normalmente mediante la auto-oxidación utilizando un gas que
 contiene oxígeno tal como aire o aire con elevada concentración de oxígeno. Esta oxidación se debe llevar a cabo
 30 con utilizar aditivos, y se puede utilizar un aditivo tal como un álcali. La temperatura de reacción es normalmente de
 50 a 200°C, y la presión de reacción se encuentra normalmente entre la presión atmosférica y 5 MPa. En el método
 de oxidación en el que se utiliza el aditivo, se utiliza como reactivo alcalino un compuesto de metal alcalino tal como
 NaOH o KOH, un compuesto de metal alcalinotérreo, o un carbonato metálico tal como Na₂CO₃ o NaHCO₃,
 amoníaco, (NH₄)₂CO₃, un carbonato de amonio de un metal alcalino o similar.

35 La etapa de epoxidación es una etapa para la obtención de óxido de propileno y alcohol cumílico haciendo
 reaccionar el hidroperóxido de cumeno obtenido en la etapa de oxidación con propileno. La etapa de epoxidación se
 lleva a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador de epoxidación, concretamente un catalizador que
 contiene óxido de silicio que contiene titanio desde el punto de vista de la obtención de óxido de propileno con un
 40 elevado rendimiento y una alta selectividad. En cuanto al catalizador, son preferibles los denominados catalizadores
 de Ti-sílice que contienen Ti unido químicamente a óxido de silicio. Por ejemplo, se pueden enumerar un catalizador
 preparado apoyando un compuesto de Ti sobre una barrera de sílice, un catalizador preparado combinando un
 compuesto de Ti con óxido de silicio mediante un método de co-precipitación o un método sol gel, compuestos de
 zeolita que contienen Ti, y similares.

45 El hidroperóxido de cumeno utilizado como materia prima en la etapa de epoxidación, puede ser un material
 purificado diluido o denso o un material no purificado.

50 La epoxidación se lleva a cabo poniendo en contacto propileno e hidroperóxido de cumeno con el catalizador. La
 reacción se lleva a cabo en una fase líquida utilizando un disolvente. El disolvente debe ser líquido a una
 temperatura y a una presión durante la reacción, y sustancialmente inerte a reaccionantes y productos. El disolvente
 puede ser una sustancia presente en la solución de hidroperóxido que se va a utilizar. Por ejemplo, cuando el
 hidroperóxido de cumeno es una mezcla con cumeno que es una materia prima del mismo, se puede utilizar el
 cumeno como sustituto de un disolvente sin añadir concretamente un disolvente.

55 La temperatura de epoxidación es normalmente de 0 a 200°C, y preferiblemente de 25 a 200°C. La presión puede
 ser una presión suficiente para mantener la mezcla de reacción en un estado líquido. En general, la presión es
 ventajosamente de 100 a 10.000 kPa.

60 La epoxidación se puede llevar a cabo ventajosamente utilizando un catalizador en forma de una suspensión o un
 lecho fijo. En el caso de una operación industrial a gran escala, preferiblemente se utiliza un lecho fijo. Además, la
 epoxidación se puede llevar a cabo, mediante un método por lotes, un método semi-continuo o un método continuo.

Cuando se hace pasar un líquido que contiene una materia prima para la reacción a través de un lecho fijo, el
 catalizador no está contenido en absoluto o sustancialmente en la mezcla líquida retirada de la zona de extracción.

La etapa de conversión es una etapa de conversión de alcohol cumílico obtenido en la epoxidación en cumeno y reciclaje del cumeno a la etapa de oxidación como materia prima. En cuanto al método para convertir alcohol cumílico en cumeno, se pueden ilustrar un método de deshidratación de alcohol cumílico inicial para obtener α -metilestireno y a continuación hidrogenación del α -metilestireno para convertirlo en cumeno, y un método en el que se somete el alcohol cumílico a hidrogenólisis para convertirlo directamente en cumeno. Desde el punto de vista de la vida del catalizador y el rendimiento, se lleva a cabo preferiblemente una combinación de una etapa de deshidratación y una etapa de hidrogenación.

A continuación se explica un caso en el que la etapa de conversión se compone de la etapa de deshidratación y la etapa de hidrogenación.

Es preferible separar el óxido de propileno obtenido por epoxidación del alcohol cumílico antes de la etapa de deshidratación desde el punto de vista de la obtención de un elevado rendimiento de óxido de propileno.

Como método de separación, se puede utilizar la destilación.

Un catalizador utilizado en la deshidratación incluye ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido p-toluenosulfónico y óxidos metálicos tales como alúmina activada, titanio, zirconio, sílice-alúmina y zeolitas, y es preferible la alúmina activada desde el punto de vista de la separación de la mezcla de reacción, la vida del catalizador, la selectividad, etc.

La deshidratación se lleva a cabo normalmente poniendo en contacto alcohol cumílico con el catalizador de deshidratación, pero, en la presente invención, también se puede introducir hidrógeno en el catalizador para llevar a cabo la hidrogenación después de la deshidratación. La reacción se puede llevar a cabo en una fase líquida utilizando un disolvente. El disolvente debe ser sustancialmente inerte para los reaccionantes y los productos. El disolvente puede ser una sustancia presente en la solución de alcohol cumílico que se va a utilizar. Por ejemplo, cuando el alcohol cumílico es una mezcla con cumeno como producto, es posible utilizar cumeno como sustituto sin añadir un disolvente concreto. La temperatura de deshidratación es normalmente de 50 a 450°C, preferiblemente de 150 a 300°C. Habitualmente, la presión es ventajosamente de 10 a 10.000 kPa. La deshidratación se puede llevar a cabo ventajosamente utilizando un catalizador en forma de suspensión o en forma de lecho fijo.

La etapa de deshidratación es una etapa para la conversión en cumeno suministrando el α -etilestireno obtenido por deshidratación a un catalizador de hidrogenación para hidrogenar el α -metilestireno y para reciclar el cumeno a la etapa de oxidación.

Aunque el catalizador de hidrogenación incluye catalizadores que contienen un metal del Grupo 10 u 11 de la Tabla Periódica, y específicamente, níquel, paladio, platino y cobre, son preferibles el paladio o el cobre desde el punto de vista de la supresión de la hidrogenación del anillo aromático y el elevado rendimiento. En cuanto al catalizador de cobre, se enumeran cobre, níquel raney, cobre/cromo, cobre/cinc, cobre/cromo/cinc, cobre/sílice, cobre/alúmina y similares. En cuanto al catalizador de paladio, se enumeran paladio/alúmina, paladio/sílice, paladio/carbono y similares. Estos catalizadores se pueden utilizar solos o en combinaciones de dos o más.

Aunque la hidrogenación se lleva a cabo normalmente poniendo en contacto α -metilestireno e hidrógeno con el catalizador, una parte o la totalidad del agua generada en la deshidratación se puede separar mediante separación de aceite-agua o similar o se puede suministra junto con el α -metilestireno sin separarla al catalizador de hidrogenación para llevar a cabo la hidrogenación después de la hidratación.

Aunque la cantidad de hidrógeno requerida en la reacción puede ser equimolar con respecto al α -metilestireno, se requiere una cantidad en exceso de hidrógeno debido a que normalmente están contenidos en la materia prima otros componentes que consumen hidrógeno.

En cuanto a la razón molar de hidrógeno con respecto a α -metilestireno, normalmente se aplica el intervalo de 1 a 10 debido a que la reacción prosigue rápidamente con un incremento de la presión parcial de hidrógeno. El intervalo es preferiblemente de 1 a 5. La cantidad en exceso de hidrógeno que queda después de la reacción también puede ser reciclada después de separarla de la mezcla de reacción. La hidrogenación se puede llevar a cabo en fase líquida utilizando un disolvente o una fase gaseosa. El disolvente debe ser sustancialmente inerte para los reaccionantes y los productos. El disolvente puede ser una sustancia existente en la solución de α -metilestireno que se vaya a utilizar. Por ejemplo, cuando el α -metilestireno es una mezcla con cumeno como producto, es posible utilizar cumeno como sustituto del disolvente sin añadir un disolvente en particular. La temperatura de hidrogenación es normalmente de 0 a 500°C, preferiblemente de 30 a 400°C. Habitualmente, la presión es ventajosamente de 100 a 10.000 kPa.

En cuanto a los modos de deshidratación e hidrogenación, estas reacciones se pueden llevar a cabo normalmente mediante un método continuo utilizando un catalizador en forma de un lecho fijo. La deshidratación y la

5 hidrogenación se pueden llevar a cabo utilizando reactores separados o un único reactor. En cuanto al reactor utilizado en el método continuo, existe un reactor adiabático y un reactor isotérmico, y es preferible el reactor adiabático debido a que el reactor isotérmico requiere un aparato para eliminar el calor. En el caso de un único reactor adiabático, la temperatura disminuye con el progreso de la reacción debido a que la deshidratación del alcohol cumílico es una reacción endotérmica, y por otra parte, puesto que la hidrogenación del α -metilestireno es una reacción exotérmica, la temperatura aumenta con el progreso de la reacción. La temperatura de salida se vuelve superior a la temperatura de entrada debido a que la cantidad de calor generada en total es mayor.

10 La temperatura y la presión de la reacción se seleccionan de manera que el agua contenida en la solución de α -metilestireno después de la deshidratación, no está condensada. La temperatura de reacción es preferiblemente de 150 a 300°C y la presión de reacción es preferiblemente de 100 a 2000 kPa. Cuando la temperatura es demasiado baja o la presión es demasiado elevada, el agua se puede condensar en la salida de la deshidratación, conduciendo al deterioro del funcionamiento del catalizador de deshidratación. Adicionalmente, cuando la presión es demasiado elevada, también resulta desventajoso para el equilibrio de la reacción de deshidratación. Cuando la temperatura es demasiado elevada o la presión es demasiado baja, esto se puede volver desventajoso debido a que la vida del catalizador se acorta por el zumbido o similar causado por la gran generación de la parte en fase gaseosa.

20 Sin embargo el hidrógeno puede ser suministrado desde cualquier entrada de un reactor de lecho fijo y es referible una entrada de los catalizadores de hidrogenación para el suministro desde la entrada del reactor de deshidratación en vista de la actividad del catalizador de deshidratación. Esto es, la vaporización de agua producida a través de la deshidratación se promueve ocasionando la existencia constante de hidrógeno en la zona de deshidratación y la conversión de deshidratación en equilibrio incrementa, por lo tanto, la elevada conversión que se puede lograr eficazmente en comparación con la ausencia de hidrógeno. Aunque el agua generada en la deshidratación se hace pasar a través del catalizador de hidrogenación, es posible operar a un bajo coste sin la creación de un aparato para la eliminación de agua como se ha descrito anteriormente, operando a un nivel que no condense el agua. Adicionalmente, el hidrógeno que no ha reaccionado en la salida del reactor se puede reciclar después de la operación de separación del gas y el líquido.

30 Además, en el momento de la operación de separación del gas y el líquido, es posible separar el agua generada en la deshidratación de la mezcla de reacción. Una parte de la mezcla de reacción obtenida (principalmente cumeno) se puede reciclar hacia la entrada del reactor para su uso.

35 La cantidad de catalizador de deshidratación utilizada puede ser una cantidad suficiente para convertir el alcohol cumílico, y la conversión del alcohol cumílico es preferiblemente de 90% o más. La cantidad del catalizador de hidrogenación utilizada puede ser una cantidad suficiente para convertir el α -metilestireno en cumeno, y la conversión de α -metilestireno es preferiblemente del 98% o más.

40 Teniendo en cuenta el punto de vista del coste, los catalizadores de deshidratación y de hidrogenación se empaquetan preferiblemente en un reactor de lecho fijo sin utilizar reactores de múltiples fases. En el interior del reactor se pueden dividir en varios lechos o no. Cuando el reactor no está dividido, el catalizador de deshidratación y el catalizador de hidrogenación se pueden poner en contacto entre sí o se pueden dividir con un empaquetado inerte.

45 A continuación se explica un caso en el que la etapa de conversión se compone de hidrogenolisis:

La etapa de hidrogenolisis es una etapa de obtención de cumeno sometiendo el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a hidrogenolisis y reciclando el cumeno para la etapa de oxidación. En otras palabras, el cumeno que se ha utilizado en la etapa de oxidación es reproducido mediante la hidrogenolisis. La hidrogenolisis se lleva a cabo poniendo en contacto el alcohol cumílico y el hidrógeno con un catalizador. En cuanto al catalizador, se puede utilizar cualquier catalizador que tenga capacidad de hidrogenación. Aunque los ejemplos del catalizador incluyen catalizadores basados en metales de metales del Grupo 9 y 10 tales como metales de cobalto, níquel y paladio y catalizadores basados en metales de metales del Grupo 11 y 12 tales como cobre y cinc, se prefieren los catalizadores basados en cobre desde el punto de vista de la supresión de los subproductos.

55 En cuanto al catalizador basado en cobre, se enumeran cobre, cobre Raney, cobre-cromo, cobre-cinc, cobre-cromo-cinc, cobre-sílice, cobre-alúmina y similares.

60 La reacción se puede llevar a cabo en una fase líquida utilizando un disolvente o una fase gaseosa. El disolvente debe ser sustancialmente inerte con respecto a los reaccionantes y productos. El disolvente puede ser una sustancia existente en la solución de alcohol cumílico que se va a utilizar. Por ejemplo, cuando el alcohol cumílico es una mezcla con cumeno como producto, es posible utilizar cumeno como sustituto del disolvente sin añadir un disolvente en particular.

Aunque la cantidad de hidrógeno requerida en la hidrogenolisis puede ser equimolar al alcohol cumílico, se requiere

una cantidad en exceso de hidrógeno debido a que normalmente están contenidos en la materia prima otros componentes que consumen hidrógeno. Adicionalmente, la razón molar de hidrógeno con respecto a alcohol cumílico es normalmente de 1 a 10 debido a que la reacción continúa rápidamente con un incremento de la presión parcial de hidrógeno. La razón es adicionalmente preferiblemente de 1 a 5. La cantidad en exceso de hidrógeno que queda después de la reacción se puede reciclar después de separarla de la mezcla de reacción. La temperatura de hidrogenólisis es normalmente de 0 a 500°C, preferiblemente de 30 a 400°C. Habitualmente, la presión es ventajosamente de 100 a 10.000 kPa. La hidrogenólisis se puede llevar a cabo ventajosamente utilizando un catalizador en forma de suspensión o de lecho fluido.

El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo mediante un método por lotes, un método semicontinuo o un método continuo.

Cuando se hace pasar un líquido o un gas que contiene una materia prima a través de un lecho fijo, el catalizador no está contenido en absoluto o sustancialmente en una mezcla líquida retirada de la zona de reacción.

En la presente invención, se requiere que la concentración de alcohol nitrobenílico contenido en el líquido que contiene cumeno después de la etapa de oxidación sea de 1% en peso o menos, y se prefiere 0,3% en peso menos. En la presente memoria, el líquido que contiene cumeno representa cumeno líquido o una solución que contiene cumeno cuando está contenido un disolvente.

El alcohol metilbenílico es un compuesto producido por medio del cual la acetofenona formada por descomposición térmica de hidroperóxido de cumeno en las etapas de oxidación y epoxidación, es hidrogenada en la etapa de conversión. Puesto que el alcohol metilbenílico es un componente acumulado en el sistema de reacción, y la concentración aumenta con el tiempo cuando el reciclaje es continuo, éste se convierte en una sustancia inhibidora de la oxidación además de reducir el volumen eficaz de la reacción.

En la etapa de oxidación inhibida, se requiere aumentar la temperatura de reacción o prolongar el tiempo de reacción para obtener el hidroperóxido de cumeno deseado. Sin embargo, en ambos casos, se generan subproductos que inhiben la epoxidación o se genera un alcohol o una cetona que consumen hidrógeno en la etapa de hidrogenación. Teniendo en cuenta la utilización eficaz del volumen de reacción, la supresión de la inhibición de la reacción de oxidación y epoxidación, y la hidrogenación eficaz, la concentración de alcohol metilbenílico en el líquido que contiene cumeno que se va a reciclar a la etapa de oxidación debe ser controlada dentro del intervalo de la presente invención.

En cuanto a los métodos para controlar la concentración de metilbenilo en el intervalo de la presente invención, se pueden ilustrar un método de eliminación de una parte o de la totalidad del alcohol metilbenílico fuera del sistema de reacción mediante destilación, extracción o similar, un método de conversión en otro compuesto, un método de disminución de la concentración utilizando un adsorbente o similar, y similares. Se puede instalar una etapa de eliminación de alcohol metilbenílico fuera del sistema de reacción (en adelante referido a veces como "etapa de eliminación de alcohol metilbenílico") en al menos un lugar en las etapas de oxidación, epoxidación, deshidratación e hidrogenación o entre las etapas conectadas, y se puede llevar a cabo normalmente mediante destilación. En cuanto a otro método, la concentración de alcohol metilbenílico se puede reducir eficazmente controlando las condiciones de reacción en la etapa de hidrogenación e hidrogenando la mayor parte de la acetofenona y el alcohol metilbenílico introducidos en la etapa de hidrogenación para convertirlos en etilbeneno. Adicionalmente, también se puede utilizar un método de control de la producción de alcohol metilbenílico como tal por medio de la selección de un catalizador de hidrogenación que no hidrogene la acetofenona. Como catalizador que apenas hidrogena la acetofenona, se pueden enumerar catalizadores basados en metales del Grupo 9 y 10 tales como cobalto, níquel y paladio.

EJEMPLO

Ejemplo 1

Se mezcló cumeno reciclado de una etapa de hidrogenación con una solución acuosa de 1% en peso de carbonato de sodio a una razón en volumen de 1 de la solución acuosa con respecto a 20 de cumeno, y la mezcla se hizo reaccionar a la presión atmosférica y a una temperatura de 105°C durante 1 hora suministrando aire.

La concentración de alcohol metilbenílico en el cumeno reciclado fue de 0,02% en peso. La tasa de producción de hidroperóxido de cumeno fue de 6,5% en peso por hora.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo una operación de reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que la concentración de alcohol metilbenílico en el cumeno reciclado fue de 0,2% en peso. La tasa de producción de hidroperóxido de

cumeno fue de 5,9% en peso por hora.

Aplicabilidad industrial

- 5 De acuerdo con la presente invención, se pudo proporcionar un procedimiento para producir óxido de propileno, que puede convertir propileno en óxido de propileno utilizando hidroperóxido de cumeno obtenido a partir de cumeno como barrera de oxígeno, utilizar repetidamente el cumeno y adicionalmente llevar a cabo la oxidación siendo capaz por lo tanto de producir eficazmente óxido de propileno.

10

REIVINDICACIONES

1. A procedimiento para producir óxido de propileno, que comprende las siguientes etapas:
- 5 etapa de oxidación: una etapa de obtención de hidroperóxido de cumeno por medio de la oxidación de cumeno;
- etapa de epoxidación: una etapa de obtención de óxido de propileno y alcohol cumílico haciendo reaccionar hidroperóxido de cumeno obtenido en la etapa de oxidación con propileno; y
- 10 etapa de conversión: una etapa de conversión del alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación en cumeno en presencia de un catalizador sólido y reciclaje de dicho cumeno a la etapa de oxidación, en donde: el procedimiento comprende adicionalmente una etapa de eliminación del alcohol metilbencílico fuera del sistema de reacción al menos en un lugar en las etapas o entre las etapas que están conectadas, y la concentración de alcohol metilbencílico en un líquido que contiene cumeno reciclado a la etapa de oxidación, es de 1% en peso o menos.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de conversión comprende las siguientes etapas:
- etapa de deshidratación: una etapa de obtención de α -metilestireno mediante la deshidratación del alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación en presencia de catalizador de deshidratación; y
- 20 etapa de hidrogenación: una etapa de obtención de cumeno mediante hidrogenación de α -metilestireno en presencia de un catalizador sólido para obtener cumeno, y reciclaje del cumeno a la etapa de oxidación.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de conversión comprende la siguiente etapa:
- 25 etapa de hidrogenolisis: una etapa de obtención de cumeno sometiendo el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a hidrogenolisis en presencia de un catalizador de hidrogenolisis, y reciclaje del cumeno a la etapa de oxidación como materia prima.
- 30