

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 847**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 301/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2007** **PCT/EP2007/002576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2007** **WO07112866**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2007** **E 07723527 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016** **EP 2001858**

54 Título: **Procedimiento para la producción de óxidos de alquileno**

30 Prioridad:

01.04.2006 DE 102006015268

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

03.02.2017

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:

GUTSCHE, BERNHARD;
FABRY, BERND y
FRANZEN, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 599 847 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 óxidos de alquileno

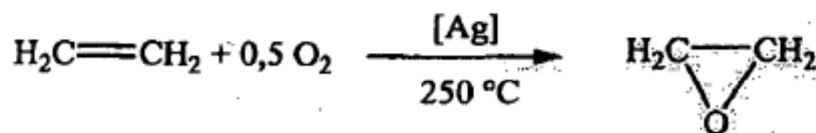
Campo de la invención

- 5 La invención se encuentra en el campo de la petroquímica y se refiere a un procedimiento mejorado para producir óxido de etileno u óxido de propileno usando micro-reactores estructurados.

Estado de la técnica

- 10 Los óxidos de alquileno, tales como el óxido de etileno y el óxido de propileno, son algunos de los productos químicos industriales más importantes a base de petróleo. El óxido de etileno (EO) es principalmente un producto de partida para la producción de metilenglicol el cual se adiciona a la gasolina de aviación en calidad de anticongelante, por ejemplo. Puesto que, además, los óxidos de etileno y de propileno también reaccionan con todo tipo de sustancias que disponen de átomos de hidrógeno ácidos, son adecuados, por ejemplo, para fijarse en alcoholes o aminas formando cadenas de polialquilenglicol que confieren un carácter hidrofílico a estas sustancias. La salida esencial para este tipo de compuestos son tensioactivos no iónicos que encuentran aplicación principalmente en composiciones para lavar y en cosméticos. La reacción de óxido de etileno o de óxido de propileno con amoníaco proporciona alcanolamidas; con dióxido de carbono se obtiene carbonato de etileno y carbonato de propileno que asimismo representan productos intermedios interesantes para la química industrial.

El óxido de etileno y el óxido de propileno se preparan ahora casi exclusivamente mediante oxidación directa de los alquilenos correspondientes sobre catalizadores de plata:



- 20 A manera de ejemplo, para el óxido de etileno, con 120 kJ/mol, la reacción es exotérmica y compite con la combustión completa del etileno hasta dióxido de carbono, la cual transcurre de modo significativamente más exotérmico a más de 1300 kJ/mol. La producción industrial del óxido de etileno se efectúa por ejemplo, por lo regular, en reactores de haz de tubos, que puede contener hasta 1000 tubos individuales que se enfrían desde afuera con un portador de calor líquido como tetralina, por ejemplo, con el fin de poder mantener la temperatura de oxidación desde 230 hasta 270 °C, incluso en el caso de oxidación total creciente. El catalizador, plata al 15% en peso sobre Al₂O₃, por ejemplo, se encuentra como un lecho en los tubos. Por lo regular se da preferencia a la oxidación con oxígeno. No obstante, la conversión de etileno se limita a aproximadamente 10 hasta 15%, puesto que solamente de esta manera pueden lograrse selectividades de no más del 75 hasta el 80%. Aproximadamente un cuarto del material de partida, costoso, es quemado para convertirse en dióxido de carbono. Adicionalmente, en el producto final normalmente se encuentra hasta 2,5 % en volumen de agua y hasta 10% en volumen de dióxido de carbono, que tienen que retirarse con un gran nivel de complejidad industrial antes de utilizarlo. Los problemas en la producción de óxido de propileno son comparables.

Markowz et al. (Markowz, G. et al., Chemie Ingenieur Technik, volumen 76, No. 5, 2004, páginas 620-625) describen la producción de óxido de propileno mediante reacción de propileno con peróxido de hidrógeno en un micro-reactor.

- 35 Wan et al. (Wan, Y.S.S. et al., Chemical Engineering Research and Design, Parte A, volumen 81, No. A7, agosto 2003, páginas 753-759) tratan de la epoxidación de 1-penteno en un reactor de microcanal con silicalita de titanio.

- 40 El documento WO 2004/091771 A se refiere a un micro-reactor para realizar reacciones con catalizador heterogéneo, y el micro-reactor presenta una cantidad de espacios dispuestos vertical u horizontalmente y esencialmente paralelos. Se describe la producción de óxido de propileno mediante reacción de propileno, peróxido de hidrógeno en este micro-reactor.

El documento WO 2006/020709 A describe un procedimiento para convertir etileno en óxido de etileno en el cual se opera en un reactor de microcanal.

- 45 El documento US 2002/028164 A1 se refiere a la producción de óxido de etileno o de óxido de propileno a partir del alqueno correspondiente mediante reacción con peróxido de hidrógeno en un reactor que presenta una gran cantidad de zonas de reacción separadas entre sí, paralelas, con forma de hendiduras.

Berndt et al. (Berndt, T. et al., Ind. Eng. Chem. Res., Volumen 44, 2005, páginas 645-650) describen la epoxidación en fase gaseosa de propileno y etileno.

El documento WO 2006/042598 A describe la obtención de óxido de propileno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno en un micro-reactor

- 5 De un artículo de Schüth et al. en Ind. Eng. Chem. Res 41, 701-719 (2002) se conoce el empleo de micro-reactores para la oxidación de etileno. catalizada con plata, para producir óxido de etileno. Como agente oxidante se usa en este caso oxígeno puro. De la publicación de patente alemana DE 10257239 B3 (ACA) se conoce un procedimiento en el cual se oxidan olefinas, por ejemplo etileno, en presencia de un fotosensibilizador, en cuyo caso la reacción se efectúa en una gran cantidad de micro-reactores de película descendente que van paralelos entre sí. Como agente oxidante aquí también se usa oxígeno. En las solicitudes internacionales de patente WO 01/083466 A1 (Merck) se propone un procedimiento para la epoxidación de olefinas funcionalizadas, en el cual la reacción se efectúa igualmente en micro-reactores, aunque en condiciones suaves en la fase líquida. La reacción se realiza además sin catalizadores. Un procedimiento similar para la producción de principios activos farmacéuticos se conoce de la solicitud japonesa de patente JP 2004-285001 A2 (Sumitomo): aquí se propone hacer reaccionar reactantes insaturados como, por ejemplo, éster metílico de ácido 3-dimetil-2-(2-metil-1-propenil)-ciclopropan-carboxílico en la fase líquida con ozono, en cuyo caso la reacción puede tener lugar en un micro-reactor; sin embargo, aquí no se menciona la oxidación de etileno o propileno.

- 20 El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la producción industrial de óxido de etileno o de óxido de propileno que no tenga las desventajas del estado de la técnica y proporcione selectividades mejoradas y rendimientos de espacio-tiempo principalmente a altas conversiones y suprima, tanto como sea posible, la oxidación total indeseada de las materias primas.

Descripción de la invención

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de óxido de etileno y/o de óxido de propileno poniendo en contacto etileno y/o propileno con un agente de oxidación, el cual se caracteriza porque

- 25 (i) la reacción tiene lugar en un sistema de micro-reacción (μ -reactor) y
- (ii) como agente de oxidación sirve un compuesto de peróxido, y como compuesto de peróxido se emplea ozono y la reacción se realiza sin catalizador; el sistema de micro-reacción se aplica sobre un soporte que representa una unión de silicio-vidrio.
- 30 De manera sorprendente se ha encontrado que la reacción tanto de etileno como también de propileno y de mezclas de los dos gases con ozono puede realizarse de manera independiente de los límites de explosión. Al emplear ozono es posible operar con la concentración máxima posible en la industria. Mediante el procedimiento de la invención se mejora no solamente la selectividad y el rendimiento espacio-tiempo, lo cual hace esencialmente más económica la producción de los productos objetivo, sino que también simultáneamente se impide en gran medida la oxidación total. Esto conduce no solamente a un ahorro de materias primas; además, el producto final de reacción también se encuentra prácticamente libre de subproducto, de modo que es posible prescindir del secado y de la remoción de CO₂ que de otra manera serían obligatorios e industrialmente complejos. El procedimiento permite al mismo tiempo una operación de un ciclo de oxígeno. Otra ventaja consiste finalmente en que la reacción se realiza sin catalizador.

Reactores estructurados y sistemas de micro-reacción

- 40 Un elemento central de la presente invención consiste en haber encontrado que los reactores estructurados hacen posible la realización de la oxidación de etileno y de propileno independientemente de los límites de explosión ya que la reacción puede conducirse de modo isotérmico, los reactantes tienen solamente un tiempo de residencia mínimo en el reactor y los canales de reacción presentan diámetros que no sobrepasan la anchura de hendidura límite. Por el término anchura de hendidura límite se entiende en este caso el diámetro máximo de un reactor en el cual todavía se extingue automáticamente una llama resultante por la explosión. Estas circunstancias hacen posible usar mezclas cualesquiera de etileno o de propileno y del agente oxidante y, no obstante, operar también el reactor de manera segura en el rango de explosión.

- 50 Por el término "reactor estructurado" ha de entenderse una instalación de canales de reacción que pueden operarse individualmente, en módulos o también todos conjuntamente y se encuentran en una matriz que sirve para la estabilización, el aseguramiento y el calentamiento o enfriamiento.

La forma de realización según la invención de un reactor estructurado son sistemas de micro-reacción que también se denominan en términos generales micro-reactores o μ -reactores. Su característica es que al menos una de las tres dimensiones espaciales del espacio de reacción presenta una medida en el intervalo de 1 a 2000 μ m y estos reactores se caracterizan por una gran superficie interna específica de transferencia, tiempos cortos de residencia de

los reactantes y altos desempeños térmicos y de transporte de sustancia específicos. Una representación detallada sobre este tema se encuentra, por ejemplo, en Jähnisch et al. en *Angewandte Chemie* Vol. 116, 410-451 (2004). A manera de ejemplo se hace referencia a la solicitud europea de patente EP 0903174 A1 (Bayer) en la cual se describe la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos en un micro-reactor que se compone de una multitud de canales de reacción paralelos. Los micro-reactores pueden contener adicionalmente componentes micro-electrónicos como componentes integrales. A diferencia de los sistemas microanalíticos conocidos, en los micro-reactores no existe de ninguna manera la necesidad de que todas las dimensiones laterales del espacio de reacción se encuentren en el intervalo de los micrómetros. Más bien sus medidas se determinan exclusivamente por el tipo de reacción. Por consiguiente, para determinadas reacciones también se consideran aquellos micro-reactores en los cuales se lía una cantidad determinada de microcanales, de modo que los micro- y macro-canales, o la operación paralela de una gran cantidad de micro-canales, puedan estar presentes unos al lado de otros. Los canales se disponen preferiblemente en paralelo entre sí con el fin de permitir un alto rendimiento y mantener la pérdida de presión tan baja como sea posible.

• Soporte

Los soportes en los cuales se define la estructura de las dimensiones de los sistemas de micro-reacción pueden ser combinaciones de materiales, por ejemplo silicio-silicio, vidrio-vidrio, metal-metal, metal-plástico, plástico-plástico o cerámica-cerámica, o combinaciones de estos materiales. La forma de realización según la invención es una unión de silicio-vidrio. La estructuración de una oblea de, por ejemplo, 100 a 2000, preferentemente de alrededor de 400 μm de espesor se efectúa de preferencia por medio de técnicas de micro-estructuración o de grabado con corrosivos, por ejemplo grabado con iones reactivos ("Reactive Ion Etching"), por las cuales se fabrican estructuras tridimensionales en silicio independientemente de la orientación del cristal [cf. James et al. en *Sei. Am.* 4, 248 (1993)]. De igual manera también puede tratarse el vidrio.

Las obleas tratadas de esta manera pueden presentar 10 a 1000, preferentemente 100 a 500 y principalmente 200 a 300 sistemas de microreacción que van en paralelo entre sí los cuales pueden accionarse y operarse en paralelo o secuencialmente. La geometría, es decir el perfil bidimensional de los canales, puede ser muy diferente: los posibles perfiles incluyen líneas rectas, curvas, ángulos y similares, y combinaciones de estos elementos de forma. No todos los sistemas de micro-reacción tienen que tener la misma geometría. Las estructuras se caracterizan por medidas desde 50 hasta 1500 μm , preferentemente desde 10 hasta 1000 μm y por paredes verticales, en cuyo caso la profundidad de los canales es de 20 a 1800 y preferentemente alrededor de 200 a 500 μm . Las secciones transversales de cada espacio de micro-reacción que pueden ser cuadradas, pero no tienen que serlo, se encuentran por lo regular en el orden de magnitud de 20 x 20 a 1500 x 1500 y principalmente 100 x 100 a 300 x 300 μm^2 , tal como también se indica como típico a manera de ejemplo por Burns et al. en *Trans IChemE* 77(5), 206 (1999). Para suministrar los reactantes a los espacios de microreacción, la oblea es grabada con agente corrosivo en los puntos previstos para este propósito.

Finalmente, la oblea estructurada se une con otra oblea hecha de vidrio, preferentemente de vidrio Pyrex, mediante un procedimiento adecuado, por ejemplo pegado anódico, y los canales de flujo individuales se sellan unos con otros de manera hermética. Obviamente, dependiendo del material de sustrato también son posibles otras técnicas de construcción y de pegado para realizar sistemas de flujo herméticos, lo cual puede deducirse obviamente por parte del experto en la materia sin que tenga que desplegar actividad inventiva.

• Estructuración de los micro-reactores

Los sistemas de micro-reacción pueden dividirse en una o más zonas de mezclado, una o más zonas de reacción, una o más zonas de mezcla de reacción, una o más zonas de calentamiento y enfriamiento, o combinaciones cualesquiera de las mismas. Preferentemente tienen tres zonas, específicamente dos zonas de reacción y una zona de enfriamiento, por lo cual principalmente pueden realizarse eficientemente reacciones de dos o más etapas en fase líquida o incluso en fase gaseosa. En la primera zona se mezclan dos reactantes y se hacen reaccionar; en la segunda zona tiene lugar la reacción entre el producto de la primera zona y otro reactante, mientras que la terminación de la reacción se produce en la tercera zona disminuyendo la temperatura. No se requiere obligatoriamente separar estrictamente de modo térmico la primera zona de reacción de la segunda zona de reacción. Más precisamente, si se requiere la adición de otro reactante o si en lugar de un punto de mezcla se desean varios, esto también puede tener lugar además en la zona de reacción 2 después de haber pasado la zona de reacción 1. Los sistemas de microreacción pueden operarse de modo secuencial o también simultáneo, es decir en paralelo con cantidades de reactante definidas respectivamente y pueden tener en tal caso geometrías iguales o diferentes. Otra posibilidad de que los sistemas de micro-reacción puedan diferenciarse en su geometría consiste en el ángulo de mezcla bajo el cual se encuentran unos con otros los reactantes, que puede estar entre 15 y 270° y preferentemente de 45 a 180°. Además es posible enfriar o calentar cada una de las tres zonas independientemente, o variar la temperatura dentro de una zona como se desee; los espacios de reacción en este ejemplo son canales cuya longitud por zona puede ser de 10 a 500 mm.

Oxidación de alquileno

Como agente oxidante para producir óxido de etileno u óxido de propileno a partir de los alquenos correspondientes en el contexto de la presente invención se emplean ozono. Adicionalmente, ambos reactantes pueden emplearse en proporción molar estequiométrica. Como formadores de radicales libres se recomienda adicionar, por ejemplo, NO₂. Sin embargo, una ventaja particular del procedimiento, por virtud de la operación isotérmica y de los tiempos de residencia cortos, consiste en el uso de mezclas cualesquiera de etileno o de propileno y de agente oxidante. Incluso en el caso teórico de una explosión, las llamas se extinguirían además ellas mismas ya que el dimensionamiento de los sistemas de micro-reacción se encuentra por debajo de la anchura de hendidura límite. Si se emplea ozono como agente oxidante, preferentemente se opera a la concentración de ozono máxima industrialmente alcanzable, es decir hasta 196 g/m³ (condiciones normales), es decir 12-13 % en peso del uso de oxígeno puro o 60g/m³ (condiciones normales) o 4 - 5 % en peso del uso de oxígeno de aire.

También es posible adicionar gases inertes, por ejemplo metano, en cantidades de hasta 50% en volumen; cuando se usa aire, éste sobra por la presencia de nitrógeno. La temperatura de reacción puede encontrarse entre 100 y 300 °C. La oxidación transcurre preferentemente a 180 a 250 y principalmente a 190 a 220°C. Si se emplea un agente oxidante gaseoso, entonces éste puede adicionarse directamente al etileno o propileno; la reacción puede efectuarse en el intervalo de 0,1 a 1 bar preferentemente 10 a 100 mbar. Presiones más altas por lo regular conducen a una selectividad menor en la dirección de los productos objetivo.

Puesta a punto de la mezcla de reacción

Después de dejar el sistema de micro-reacción, se combinan las corrientes individuales de producto. Tal como ya se ha explicado al principio, una ventaja particular del procedimiento consiste en que se suprime en gran medida la oxidación total y, como consecuencia del bajo contenido de agua y de dióxido de carbono no se requiere una puesta a punto adicional para muchas aplicaciones.

Para el caso en que el óxido de alqueno deba estar sustancialmente libre de agua y de CO₂, la puesta a punto puede efectuarse de una manera conocida per se: para este fin primero se lava el óxido de alqueno con agua en un aparato de absorción, antes de que se destile a continuación de la solución acuosa en un destilador separador. Nuevamente se adiciona etileno o propileno al gas residual no convertido hasta la concentración deseada. A continuación se comprime a 5 hasta 25 bar, se extrae el dióxido de carbono contenido con una solución de lavado y se ajusta la concentración deseada del agente de oxidación. A continuación se recicla la mezcla de gas de vuelta a los sistemas de micro-reacción.

Ejemplos 1, 2, 4, 5 y ejemplo comparativo 3

Ejemplos

Para los experimentos se empleó un sistema de micro-reacción que se compone de una oblea de silicio de 400 µm de espesor, la cual se unió a una oblea de vidrio Pyrex. En la oblea de silicio se grabaron mediante corrosión 20 canales que corrían linealmente en paralelo, con una profundidad de 300 µm y una sección transversal de los espacios de micro-reacción de 300 x 300 µm². Los canales fueron operados en paralelo y cada uno fue grabado para introducir el reactante y para retirar el producto. Se investigó la formación de óxido de etileno o de óxido de propileno por la acción de ozono o de peróxido de hidrógeno, opcionalmente en presencia de pequeñas cantidades de NO₂ como formador de radicales libres, sobre etileno o propileno. Los resultados se recopilan en la tabla 1 (valor medio de 5 mediciones).

Tabla 1

Resultados experimentales					
Parámetro	1	2	3*	4	5
c(Etileno) [% en volumen]	5	10	5	-	-
c(Propileno) [% en volumen]	-	-	-	5	10
Agente de oxidación	O ₃	O ₃	H ₂ O ₂	O ₃	O ₃
c(agente de oxidación) [% en volumen]	95	90	95	95	90
Temperatura [°C]	275	275	275	275	275
Presión [mbar]	100	100	100	100	100
Tiempo de residencia [s]	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Conversión de etileno [%]	10	8	9	20	18
Selectividad por EO/PO [%]	95	92	94	93	91
Selectividad por CO ₂ [%]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
* 3 = ejemplo comparativo 3					

Tal como muestra en los ejemplos, en correspondencia con el procedimiento de la invención se lograron selectividades sustancialmente superiores a las que habían sido posibles hasta la fecha según el estado de la técnica. Principalmente también se suprime la oxidación total de manera casi completa.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de óxido de etileno y/o de óxido de propileno poniendo en contacto etileno y/o propileno con un agente de oxidación, caracterizado porque
- (i) la reacción se realiza en un sistema de micro-reacción (μ -reactor) y
- 5 (ii) como agente de oxidación se emplea un compuesto de peróxido, en el cual como compuesto de peróxido se emplea ozono y en el cual la reacción se realiza sin catalizador; el sistema de micro-reacción se aplica sobre un soporte el cual es una unión de silicio-vidrio.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el sistema de micro-reacción presenta al menos una entrada para los reactantes y al menos una salida para los productos.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción se aplican sobre el soporte mediante técnicas adecuadas de micro-estructuración.
4. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el soporte presenta 10 a 1000 sistemas de micro-reacción que van en paralelo entre sí, los cuales pueden accionarse de modo secuencial o simultáneo con los reactantes.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción presentan todos geometrías iguales o diferentes.
6. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción presentan medidas en el intervalo de 50 a 1500 μm en al menos una dimensión espacial.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción presentan una profundidad de 20 a 1800 μm .
8. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción presentan secciones transversales de 20x20 a 1500x1500 μm^2 .
9. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción son canales que presentan una longitud de 1 a 500 mm.
- 25 10. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los sistemas de micro-reacción presentan una o varias zonas de mezcla, una o varias zonas de reacción, una o varias zonas de mezcla de reacción, una o varias zonas de calentamiento o enfriamiento o combinaciones cualesquiera de las mismas.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la oxidación se realiza a temperaturas en el intervalo de 100 a 300 °C.
12. Procedimiento de acuerdo con al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la reacción se realiza en el intervalo de 0,1 a 1 bar.