

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 179**

51 Int. Cl.:

C07D 301/14 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.08.2006 PCT/JP2006/316791**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2007 WO07023977**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2006 E 06783073 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 1931649**

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

30 Prioridad:

25.08.2005 JP 2005244050

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

14.02.2017

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
SHINOHARA, KOJI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 601 179 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

Proceso para producir óxido de propileno

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para producir óxido de propileno.

Técnica anterior

10 Por ejemplo, se sabe públicamente cómo producir continuamente óxido de propileno a través de la reacción de epoxidación suministrando un peróxido orgánico y propileno a un reactor de epoxidación en el que está empaquetado un catalizador sólido, tal como óxido de silicio que contiene titanio (por ejemplo, documento EP 0345856 A). Sin embargo, había problemas de que aumentase la pérdida de presión de una capa de catalizador
15 sólido con el tiempo de funcionamiento continuo y el catalizador se destruyese cuando la pérdida de presión estuviese por encima de la fuerza resistente a la presión del catalizador, y que la cantidad de producción se tuviese que reducir mediante la supresión de la cantidad de materia prima a suministrar para evitar destruir el catalizador.

20 Los documentos WO 2006/075777, JP 2005 097208 y JP 2003 327576 desvelan dicho proceso de epoxidación y en algunos casos diferentes métodos para superar ese problema.

Divulgación de la invención

25 En tales situaciones, un objeto de la invención es proporcionar un proceso para la producción continua de óxido de propileno a través de una reacción de epoxidación suministrando un peróxido orgánico y propileno a un reactor de epoxidación en el que está empaquetado un catalizador sólido, el proceso que puede evitar destruir el catalizador sólido generado por el aumento de una pérdida de presión de la capa de catalizador y la situación en que se fuerza la reducción de la cantidad de producción.

30 En concreto, la presente invención se refiere a un proceso para producir óxido de propileno, que comprende el suministro de un peróxido orgánico y propileno a un reactor de epoxidación en el que se empaqueta un catalizador sólido, con la producción continua de este modo de óxido de propileno a través de una reacción de epoxidación, en el que dicho proceso comprende enfriar al menos una parte del propileno a 0 a 50 °C separando y eliminando de este modo el agua contenida en el propileno, y posteriormente el suministro de propileno al reactor de epoxidación, y
35 el proceso que se caracteriza adicionalmente como se define en la reivindicación 1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

40 En la presente invención, el óxido de propileno se produce continuamente a través de una reacción de epoxidación suministrando un peróxido orgánico y propileno a un reactor de epoxidación en el que está empaquetado un catalizador sólido.

45 Como catalizador de epoxidación sólido, se utiliza óxido de silicio que contiene titanio desde el punto de vista de la obtención de óxido de propileno con un alto rendimiento. En cuanto al catalizador, son preferibles los denominados catalizadores de Ti-sílice que contienen titanio químicamente unido a óxido de silicio. Por ejemplo, se pueden enumerar un catalizador preparado soportando un compuesto de Ti sobre un soporte de sílice, un catalizador preparado combinando un compuesto de titanio con óxido de silicio por un método de co-precipitación o método de sol-gel, compuestos de zeolita que contienen Ti, y similares.

50 Los ejemplos específicos de la presente invención incluyen un proceso para la producción continua de óxido de propileno a través de una reacción de epoxidación suministrando un peróxido orgánico a un reactor de lecho fijo en el que está empaquetado un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio.

55 Ejemplos del peróxido orgánico incluyen hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de etilbenceno e hidroperóxido de terc-butilo. El peróxido orgánico que se suministra al reactor de epoxidación se puede sintetizar por oxidación de un hidrocarburo correspondiente al peróxido. Un ácido orgánico generado en la oxidación disminuye el rendimiento de la epoxidación. Por lo tanto, desde los puntos de vista de la eliminación del ácido orgánico, es preferible poner en contacto el peróxido orgánico a suministrar al reactor de epoxidación con una solución acuosa de un compuesto de un metal alcalino durante y/o después de la oxidación. Como compuesto que contiene el metal alcalino, se
60 enumeran el hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio y similares. Además, se puede utilizar una solución acuosa de cualquiera de estos compuestos o una mezcla de los mismos. La concentración del metal alcalino de la solución acuosa preferentemente es del 0,05 al 10 % en peso. Cuando la concentración es inferior al 0,05 % en peso, la eliminación del ácido orgánico puede llegar a ser insuficiente, y, por otra parte, cuando la concentración es superior al 10 % en peso, se puede reducir el rendimiento del peróxido
65 orgánico, con lo que se promueve la descomposición del peróxido orgánico formado. Después del contacto con la solución acuosa que contiene el compuesto de un metal alcalino, la mezcla resultante se separa en una fase oleosa

y una fase acuosa, la fase oleosa que se pone en contacto con agua para eliminar el compuesto de un metal alcalino que permanece en la fase oleosa, y después la mezcla resultante se separa en una fase oleosa y una fase acuosa. Estas operaciones se pueden repetir si es necesario.

La fase oleosa separada a menudo contiene una cantidad traza de agua. Esta agua preferentemente se elimina tanto como sea posible debido a que el agua también deteriora el rendimiento de la epoxidación. Los métodos para la eliminación de agua incluyen métodos conocidos públicamente tales como un método de eliminación utilizando una membrana de separación, tales como un reductor de núcleo, un método para la eliminación por el consumo de agua a través de una reacción, y un método para la eliminación de agua por medio de destilación. Desde el punto de vista industrial, es preferible eliminar el agua por medio de destilación. Una solución que contiene el peróxido orgánico así obtenido se suministra al reactor de epoxidación.

La reacción de epoxidación se lleva a cabo en una fase líquida utilizando un disolvente. El disolvente debe ser líquido a una temperatura y una presión durante la reacción, y sustancialmente inerte a los reactivos y productos. El disolvente puede ser una sustancia presente en una solución de hidroperóxido a utilizar. Por ejemplo, cuando el hidroperóxido de cumeno es una mezcla con cumeno que es una materia prima del mismo, el cumeno se puede utilizar como sustituto de un disolvente sin añadir un disolvente en particular. La temperatura de epoxidación normalmente es de 0 a 200 °C, y preferentemente 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 ventajosamente es de 0,1 a 10 MPa.

Una relación molar de propileno en el compuesto de peróxido orgánico a suministrar al reactor de epoxidación preferentemente es de 2/1 a 50/1. Cuando la relación es inferior a 2/1, la eficacia puede ser baja debido a que la velocidad de reacción disminuye. Por el contrario, cuando la relación está por encima de 50/1, puede ser necesaria una gran energía en una etapa para la separación y recuperación de propileno a partir de una mezcla de reacción obtenida en la etapa de epoxidación para el reciclaje de la cantidad en exceso de propileno que no ha reaccionado.

En general, una velocidad lineal de líquido de la mezcla de reacción en el método continuo utilizando un reactor de lecho fijo preferentemente se determina de forma adecuada en el intervalo de 0,1 a 3 cm/s puesto que la velocidad apropiada varía dependiendo de condiciones tales como la composición de la mezcla y el tamaño de partícula del catalizador sólido.

El propileno sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción después de la reacción de epoxidación se recicla al reactor de epoxidación tras su separación y recuperación. Como método para la separación y recuperación del propileno sin reaccionar se puede utilizar la destilación. En la destilación, es preferible utilizar condiciones en las que el propileno se evapora fácilmente. Aunque las condiciones de destilación varían dependiendo de la temperatura y la composición de la mezcla de reacción suministrada a una etapa de destilación, la presión habitualmente es de 0 a 5 y preferentemente de 0 a 3 MPa como presión manométrica, la temperatura de cabeza normalmente es de -50 a 150 °C, y la temperatura de la parte inferior por lo general es de 50 a 200 °C, y preferentemente de 80 a 200 °C.

Además, se puede utilizar un método de destilación de propileno por etapas usando una pluralidad de columnas de destilación.

El propileno sin reaccionar así separado y recuperado se suministra al reactor de epoxidación después de mezclar con propileno fresco.

Sin embargo, en el caso en el que el propileno que debe suministrarse al reactor de epoxidación contiene propileno sin reaccionar después de la reacción de epoxidación, se produce el problema de que se incrementa la pérdida de presión de la capa de catalizador sólido con el tiempo de funcionamiento.

Por lo general, en el propileno sin reaccionar están contenidos compuestos orgánicos que contienen oxígeno como impurezas. Los compuestos orgánicos que contienen oxígeno se generan principalmente en el reactor de epoxidación. Ejemplos de los compuestos orgánicos que contienen oxígeno incluyen formaldehído, acetaldehído, ácido fórmico y alcohol metílico. Estos compuestos orgánicos que contienen oxígeno están contenidos en el propileno sin reaccionar separado y recuperado de la mezcla de reacción después de la epoxidación, y se suministran al reactor de epoxidación con el reciclaje del propileno sin reaccionar al mismo. Sin embargo, estos compuestos orgánicos que contienen oxígeno causan a un aumento de la pérdida de presión durante una operación continua a largo plazo.

De los hechos de que la deposición de los productos polimerizados de aldehídos sobre el catalizador sólido en el que aumenta la pérdida de presión, resulta significativo que se reduce la concentración de los aldehídos en propileno a suministrar al reactor de epoxidación.

En la presente invención, el objeto antes mencionado se consigue enfriando al menos parte del propileno a suministrar a un reactor de epoxidación separando y eliminando de este modo el agua contenida en el propileno, y a continuación, suministrando el propileno, en el que se han eliminado los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, al reactor de epoxidación.

Un ejemplo específico de un método de enfriamiento de propileno es como sigue: por lo general, el propileno sin reaccionar contiene agua generada en la etapa de epoxidación, y el agua contenida se separa por enfriamiento del propileno.

5 El propileno a enfriar puede ser propileno sin reaccionar solo o una mezcla del propileno sin reaccionar con propileno recién suministrado. Cuando la mezcla con propileno recién suministrado se enfría, es preferible este método ya que se puede reducir la cantidad de un medio de enfriamiento requerido para el enfriamiento mezclando con propileno recién suministrado a menor temperatura que el propileno sin reaccionar.

10 Está contenida agua de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 0,5 % en peso en el propileno que se va a someter a enfriamiento.

15 Como método de enfriamiento, se ejemplifican el enfriamiento con un intercambiador de calor, el enfriamiento mediante la mezcla con un fluido de baja temperatura, y el enfriamiento por calor latente obtenido a través de la vaporización de un gas licuado o similar, y generalmente el enfriamiento con un intercambiador de calor se usa industrialmente.

20 Aunque el propileno a enfriar puede ser gas o líquido, se requiere que sea líquido en una etapa de separación de agua generada a partir de propileno. Como ejemplo específico, el propileno gaseoso destilado a partir de la cabeza de una columna de destilación se enfría mediante un intercambiador de calor para licuarlo, y en ese momento se separa la fase acuosa generada. Si es necesario, el propileno licuado se enfría aún más para generar la fase acuosa y luego separarla.

25 La temperatura del propileno después de enfriarlo es de 0 a 50 °C. Por lo tanto, la operación de una columna de destilación para la recuperación del propileno sin reaccionar debe llevarse a cabo de modo que la temperatura de cabeza de la columna sea más alta que la temperatura del propileno después de enfriarlo. Cuando la temperatura de enfriamiento es demasiado baja, la fase acuosa separada se congela causando un problema contra el funcionamiento estable, y, además, es necesario utilizar equipo adicional tal como un intercambiador de calor porque se hace necesaria la energía para el calentamiento del propileno en el momento de suministro del propileno a la
30 etapa de epoxidación, y por lo tanto es antieconómico.

Por el contrario, cuando la temperatura es demasiado alta, la separación de la fase acuosa se vuelve insuficiente, por lo tanto, no es preferible desde el punto de vista de la separación de los compuestos orgánicos que contienen oxígeno. Por otra parte, la presión añadida durante el enfriamiento no se limita particularmente si la presión es una
35 presión a la que el propileno se muestra líquido a una temperatura de enfriamiento.

La fase acuosa separada se puede desechar mediante la eliminación hacia el exterior del sistema, o si es necesario, se puede volver a utilizar en otra etapa u otro proceso. El contenido de agua en propileno después de la eliminación del agua no está particularmente limitado, pero preferentemente es de 300 ppm en peso o inferior, más
40 preferentemente de 100 ppm en peso o inferior.

La concentración de compuestos orgánicos que contienen oxígeno en propileno que se suministra al reactor de epoxidación también se reduce eliminando la fase acuosa separada fuera del sistema puesto que los compuestos orgánicos que contienen oxígeno se disuelven en la fase acuosa separada.
45

Puesto que en el propileno que se va a someter a enfriamiento, los compuestos orgánicos que contienen oxígeno por lo general contienen del 0,01 al 0,1 % en peso, los aldehídos contenidos en propileno que se han de suministrar al reactor de epoxidación se reducen a 100 ppm en peso o inferior, más preferentemente a 50 ppm en peso o inferior. De acuerdo con el método descrito anteriormente, es posible no solo la eliminación de agua, sino también la
50 eliminación de los aldehídos solubles en agua tales como el formaldehído y el acetaldehído.

Además, como método de eliminación eficaz de compuestos que contienen oxígeno en propileno a suministrar al reactor de epoxidación, es posible lavar el propileno con agua, y a continuación separar una fase acuosa para su separación.
55

Los ejemplos específicos de lavado con agua del propileno son los siguientes:

60 Como método de lavado, se da un método de puesta en contacto de propileno gaseoso con agua casi líquida o gaseosa, propileno líquido con agua casi líquida o similar. Es preferible poner en contacto el propileno líquido con agua en forma líquida, teniendo en cuenta que el propileno suministrado al reactor de epoxidación generalmente es líquido, la eficacia del contacto y el volumen requerido para el contacto. El propileno líquido se lava poniéndolo en contacto con agua en forma líquida en una parte o en la totalidad del propileno antes de suministrarlo al reactor de epoxidación. Como ejemplo de método de puesta en contacto de propileno con agua, se puede aplicar un método de puesta en contacto mediante su mezcla en una tubería inyectando simplemente agua en la tubería de propileno, o
65 un método de uso de un mezclador o similar para la mejora de la eficiencia de contacto.

Como ejemplos del mezclador, se puede enumerar un mezclador de agitación compuesto de medios de agitación y un recipiente, y si se puede conseguir una eficacia del contacto suficiente, se puede utilizar un mezclador a escala de tubería tal como un mezclador estático.

Como condiciones de contacto, se puede usar cualquier condicione si se consigue un lavado suficiente, y como ejemplos preferibles, se ilustran una relación en peso de propileno a agua de 0,1 a 200, una temperatura de contacto de 4 a 120 °C, y un tiempo de contacto de 1 a 1800 segundos (sin incluir el tiempo de reposo para la separación). El propileno mezclado con agua se separa en una fase oleosa y una fase acuosa por periodo de reposo. Como condiciones preferibles para la separación se ilustran un tiempo de reposo para la separación de 1 a 300 minutos y una temperatura de reposo de 4-120 °C. La fase acuosa separada se descarta fuera del sistema debido a que la fase acuosa separada contiene los compuestos orgánicos que contienen oxígeno, o, si es posible, se reutiliza en otra etapa u otro proceso.

Además, se puede reciclar y utilizar una parte de la misma para el lavado de nuevo del propileno.

Como se ha mencionado anteriormente, el aumento de la pérdida de presión de la capa de catalizador sólido se puede suprimir suministrando propileno en la que se separa el agua y se elimina después del lavado con agua, al reactor de epoxidación.

Como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el óxido de propileno se puede producir eficazmente a partir de un peróxido orgánico y propileno.

La presente invención se describe en detalle a continuación.

Ejemplo

Ejemplo 1

Un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio preparado según el Ejemplo 1 del documento WO2004/056476 A se tamizó para obtener el catalizador con un tamaño de partícula de 1 a 2 mm. El catalizador así obtenido se empaquetó en un reactor de epoxidación tubular fabricado de SUS que tiene un diámetro interior de 2,5 cm, en el que se colocó concéntricamente un tubo interior que tiene un diámetro exterior de 1 cm para formar una capa de catalizador sólido de aproximadamente 140 cm de longitud.

Al reactor, se introdujeron continuamente un hidroperóxido orgánico y el propileno que se muestra a continuación a una relación en peso de hidroperóxido orgánico a propileno de 1:1 y un caudal flujo de 10 kg/h para llevar a cabo la reacción de epoxidación en la capa de catalizador. La presión de reacción del lado de salida del reactor era de 5,4 MPaG (presión manométrica). Además, durante la reacción, se midió la diferencia de presión entre el lado de entrada y el lado de salida del reactor (pérdida de presión). Aunque la reacción se llevó a cabo continuamente durante aproximadamente 350 horas, apenas se observa pérdida de presión y un aumento de la pérdida de presión durante la reacción.

* Hidroperóxido orgánico:

Como hidroperóxido orgánico, se utilizó una solución de cumeno que contiene el 25 % en peso de hidroperóxido de cumeno obtenido separando un líquido de oxidación obtenido por (1) oxidación de cumeno con aire en presencia de una solución acuosa de carbonato de sodio en una fase acuosa y una fase oleosa, (2) después de contactar y mezclar la fase oleosa así obtenido con agua, separando de nuevo en una fase acuosa y una fase oleosa y, posteriormente, (3) eliminando el agua en cantidades traza que permanecen en la fase oleosa obtenida en (2) por destilación.

* Propileno:

Como propileno, se utilizó propileno obtenido añadiendo propileno purificado fresco en una cantidad correspondiente a la cantidad consumida por la reacción de epoxidación a propileno obtenido por enfriamiento del propileno sin reaccionar de 100 °C recuperado por destilación de la mezcla de reacción a 20 °C, separando y eliminando de ese modo el agua del propileno. Además, el agua separada y eliminada contenía 14 % en peso de formaldehído.

Aplicabilidad industrial

Según la presente invención, se puede proporcionar un proceso para producir óxido de propileno de modo continuo a través de una reacción de epoxidación suministrando un peróxido orgánico y propileno a un reactor de epoxidación en el que está empaquetado un catalizador sólido, que puede evitar la destrucción del catalizador sólido generado por un aumento de la pérdida de presión de la capa de catalizador y una situación en que se fuerza la reducción de la cantidad de producción.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir óxido de propileno, que comprende suministrar un peróxido orgánico y propileno a un reactor de epoxidación en el que un catalizador sólido se empaqueta de este modo produciendo continuamente
5 óxido de propileno a través de una reacción de epoxidación, en el que dicho proceso comprende enfriar al menos una parte del propileno de 0 a 50 °C separando y eliminando de este modo el agua contenida en el propileno, y suministrando el propileno en el que se ha separado y eliminado el agua al reactor de epoxidación, en el que el propileno que se va a someter a enfriamiento contiene (i) propileno sin reaccionar recuperado de una mezcla de reacción obtenida después de la reacción de epoxidación, (ii) del 0,01 al 0,5 % en peso de agua y (iii) un aldehído, y
10 en el que al menos una parte del aldehído se elimina por dicho enfriamiento de una parte del propileno.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el propileno que se va a someter a enfriamiento contiene del 0,01 al 0,1 % en peso de aldehído.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la concentración del aldehído, después de separar y eliminar la fase acuosa, es de 100 ppm en peso o inferior.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aldehído es formaldehído y/o acetaldehído.
- 20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador sólido es un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peróxido orgánico que debe suministrarse es uno obtenido poniéndolo en contacto con una solución acuosa que contiene un metal alcalino.
- 25 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el propileno se lava con agua antes del enfriamiento.