

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 892**

51 Int. Cl.:

C01B 15/01 (2006.01)

C01B 15/023 (2006.01)

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2008 PCT/EP2008/053423**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2008 WO08122503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2008 E 08718129 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2017 EP 2144848**

54 Título: **Uso de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno**

30 Prioridad:

05.04.2007 EP 07105712

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

05.07.2017

73 Titular/es:

**SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles , BE**

72 Inventor/es:

**LIEBENS, ARMIN T.;
GANHY, JEAN-PIERRE;
CATINAT, JEAN-PIERRE y
VERMEIREN, KOEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 892 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

Uso de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente europea presentada como EP 07105712.9 el 5 de abril de 2007.

5 La presente invención se refiere al uso de una disolución de peróxido de hidrógeno específica en un proceso para la epoxidación de olefinas.

Es conocido usar peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo para convertir una olefina en un oxirano, más particularmente para convertir propileno en óxido de propileno (1,2-epoxipropano) mediante reacción con peróxido de hidrógeno. En este campo, se han hecho muchas investigaciones con el fin de aumentar la selectividad y/o la actividad (velocidad de conversión) del catalizador. Se ha estudiado en particular el efecto de la adición de compuestos básicos, ácidos e iónicos, tanto durante la preparación del catalizador como durante la reacción, sobre la selectividad y actividad del catalizador. Como se ilustró en el documento DE 199 36 547, otros parámetros importantes son la temperatura de reacción y el pH de la mezcla de reacción que pueden ajustarse con el fin de mantener la velocidad de conversión constante.

15 La solicitud de patente internacional WO 2004/028962 desvela una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno caracterizada por una cantidad máxima de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas que tienen un pK_B de menos de 4,5 que es particularmente adecuada para la epoxidación de olefinas en presencia de un catalizador heterogéneo. Según esta solicitud de patente internacional, todavía existe la necesidad de nuevas disoluciones de peróxido de hidrógeno y/o parámetros de reacción con el fin de mejorar la actividad y selectividad a largo plazo del catalizador.

El fin de la presente invención es proporcionar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que pueda ser manipulada, guardada y transportada con seguridad, que se use para la epoxidación de olefina en presencia de un catalizador heterogéneo y que garantice selectividad mejorada del catalizador hacia oxiranos (tales como óxido de propileno y epíclorhidrina), sin alterar la velocidad de conversión del peróxido de hidrógeno o incluso mientras que se mejora.

Por tanto, la presente invención se refiere a una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$ expresada como el % en peso de la disolución y un pH aparente de pH_{\min} a pH_{\max} , de forma que

$$pH_{\min} = 3,45 - 0,0377 \times [H_2O_2]$$

$$30 \quad pH_{\max} = 3,76 - 0,0379 \times [H_2O_2]$$

Una de las características esenciales de la presente invención reside en el pH aparente de la disolución de peróxido de hidrógeno que debe ser de pH_{\min} a pH_{\max} , siendo el pH_{\min} y el pH_{\max} dependientes de la concentración de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$ expresada como el % en peso de la disolución según las siguientes fórmulas:

$$pH_{\min} = 3,45 - 0,0377 \times [H_2O_2]$$

$$35 \quad pH_{\max} = 3,76 - 0,0379 \times [H_2O_2]$$

Por ejemplo, para una concentración de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$ del 40 % en peso, el pH aparente según la invención debe ser de 1,94 a 2,24.

De hecho, se ha encontrado sorprendentemente que el pH aparente de la disolución de peróxido de hidrógeno tiene un impacto sobre la selectividad cuando esta disolución se usa para la epoxidación de olefinas (tales como propileno o cloruro de alilo) en oxiranos (tales como óxido de propileno o epíclorhidrina). Se ha encontrado además que el pH aparente de la disolución depende de la concentración de peróxido de hidrógeno $[H_2O_2]$ expresada como el % en peso de la disolución. El uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH inferior al intervalo de pH óptimo conduce a una selectividad más baja. El uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH superior al intervalo de pH óptimo conduce a una selectividad más baja y una velocidad de conversión más baja del peróxido de hidrógeno. El uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH óptimo según la presente invención conduce, por tanto, a una selectividad óptima. Además, el hecho de uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH aparente óptimo tal no altera la velocidad de conversión de peróxido de hidrógeno y puede incluso mejorarla.

La expresión "pH aparente" es el pH medido según un método basado en la norma CEFIC PEROXYGENS H_2O_2 AM-7160 (marzo de 2003), que describe un método potenciométrico para la determinación del pH aparente de una disolución de peróxido de hidrógeno. El método de medición se describe en detalle en los ejemplos.

En el proceso según la invención, la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno puede obtenerse según cualquier método conocido para aquellos expertos en la materia. Preferentemente, la disolución de peróxido de hidrógeno se

obtiene según los muy conocidos procesos de alquilantraquinona(s), o AO (véase, por ejemplo, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Quinta Edición, 1989, Volumen 3, páginas 447-457"). La expresión "proceso de alquilantraquinona" está previsto que indique un proceso para producir una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que consiste en someter una disolución de trabajo de al menos una alquilantraquinona y/o de al menos una tetrahidroalquilantraquinona a una etapa de hidrogenación, en un diluyente, para producir una o más alquilantraquinonas y/o alquiltetrahidroantraquinonas. La disolución de trabajo que abandona la etapa de hidrogenación se somete entonces a una oxidación con oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno para dar peróxido de hidrógeno y para volver a formar las alquilantraquinonas y/o alquiltetrahidroantraquinonas. El peróxido de hidrógeno formado se separa entonces de la disolución de trabajo por medio de una etapa de extracción, por ejemplo usando agua, estando el peróxido de hidrógeno recuperado en forma de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto. La disolución de trabajo que abandona la etapa de extracción se recircula entonces en la etapa de hidrogenación con el fin de volver a comenzar el ciclo de producción de peróxido de hidrógeno.

Está previsto que el término "alquilantraquinonas" indique, por ejemplo, 9,10-antraquinonas sustituidas en la posición 1, 2 o 3 con al menos una cadena lateral de alquilo de tipo alifático lineal o ramificado que comprende al menos un átomo de carbono. Estas cadenas de alquilo normalmente comprenden menos de 9 átomos de carbono y preferentemente menos de 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales alquilantraquinonas son 2-etilantraquinona, 2-isopropilantraquinona, 2-sec- y 2-terc-butilantraquinona, 1,3-, 2,3-, 1,4- y 2,7-dimetilantraquinona, y 2-iso- y 2-terc-amilantraquinona, y mezclas de estas quinonas.

Está previsto que el término "alquilantraquinonas" indique las 9,10-hidroquinonas correspondientes a las 9,10-alquilantraquinonas especificadas anteriormente.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto obtenida adicionalmente al proceso de alquilantraquinona puede usarse en la reacción de epoxidación sin someter a ningún tratamiento de lavado y/o purificación posterior.

En otra realización, que se prefiere, la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto obtenida del proceso de alquilantraquinona puede someterse además a al menos una etapa de purificación posterior. La etapa de purificación posterior puede consistir en cualquier método que es muy conocido para aquellos expertos en la materia para reducir el contenido de impurezas de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. Una etapa de destilación es, por ejemplo, adecuada para su uso. Otro tipo de etapa de purificación que puede emplearse es un operación de lavado con al menos un disolvente orgánico, como la descrita en la solicitud de patente europea EP 0965562.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en bruto obtenida adicionalmente al proceso de alquilantraquinona puede usarse en la reacción de epoxidación sin ninguna etapa de purificación adicional, evitando, por tanto, etapas de purificación caras y laboriosas.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención generalmente tiene una concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] expresada como el % en peso de la disolución de menos del 80 %, preferentemente de menos del 75 %, más preferentemente de menos del 60 %. La concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] es en general superior al 5 %, en particular superior al 10 %, en muchos casos superior al 20 %, o incluso más del 30 %. Concentraciones de al menos el 32 %, al menos el 35 %, al menos el 38 %, son usuales. Por ejemplo, son comunes concentraciones de peróxido de hidrógeno de aproximadamente el 40 % o el 50 %.

El pH aparente de la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención puede ajustarse al valor buscado mediante la adición de un ácido mineral fuerte, preferentemente de ácido nítrico y/o ácido fosfórico.

El pH aparente de la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención es, en muchos casos, inferior a 2,60; frecuentemente inferior a o igual a 2,55; comúnmente inferior a o igual a 2,50; por ejemplo, inferior a o igual a 2,45.

La acidez aparente (o pH aparente) de las disoluciones de peróxido de hidrógeno se determina según la norma CEFIC PEROXYGENS H₂O₂ AM-7159 (marzo de 2003), que describe la valoración de una muestra de peróxido de hidrógeno diluida (máx. 4,5 % en peso/peso) con una disolución de hidróxido sódico, usando un indicador o un electrodo de pH. La concentración de ácido de las disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno según la invención se determina después de la disolución de 10 ml de la muestra de peróxido de hidrógeno con 200 ml de agua y usando disolución de hidróxido sódico que tiene una concentración de 0,01 mol/l y un electrodo de pH de vidrio combinado, realizándose la valoración a pH 5,3. La acidez aparente se expresa en milimol de hidróxido sódico/l. La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención normalmente tiene una concentración de ácido aparente medida por valoración de 0,1 a 5 mmol/l, preferentemente de 0,15 a 2,5 mmol/l, más preferentemente de 0,25 a 1,5 mmol/l, especialmente de 0,3 a 0,8 mmol/l. La acidez aparente también puede expresarse calcularse en equivalentes de mg/l de HNO₃. La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención normalmente tiene una concentración de ácido aparente medida por valoración de 5 a 300 mg/l de HNO₃, preferentemente de 10 a 150 mg/l de HNO₃, más preferentemente de 15 a 100 mg/l de HNO₃, especialmente de 20 a 50 mg/l de HNO₃.

La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención también contiene normalmente impurezas orgánicas (productos de degradación de la lanzadera de quinona, trazas de diluyente) e impurezas inorgánicas

(cationes y aniones introducidos por el agua de extracción, además de aquellas ya presentes en la mezcla derivada de la oxidación de las alquilantraquinona(s)).

5 La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno puede así comprender impurezas orgánicas expresadas como el COT (concentración de carbono orgánico total), definido según la norma ISO 8245. Tal COT es en general al menos 0,01 ppm, preferentemente al menos 10 ppm, en particular al menos 50 ppm, dando valores de al menos 100 ppm buenos resultados. El COT es normalmente como máximo 500 ppm, en muchos casos como máximo 300 ppm, siendo comunes valores de como máximo 250 ppm. Intervalos adecuados para el contenido de COT son de 0,01 a 500 ppm, preferentemente de 50 a 300 ppm, especialmente de 100 a 250 ppm.

10 El COT normalmente contiene compuestos orgánicos tales como, por ejemplo, dimetilheptanol (DMH), diisobutilcarbinol (DiBC), 2,6-dimetil-1,4-heptanodiol ($C_9H_{20}O_2$), acetato de metilciclohexilo, metilciclohexanol, tetrabutilurea (TBU), fosfato de trioctilo (TOP) y/o productos de degradación de disolventes aromáticos alquilados tales como Solvesso 150, es decir, correspondientes a los compuestos de producto oxidados en su cadena de alquilo.

15 En una realización preferida, el COT contiene al menos diisobutilcarbinol (DiBC), acetato de metilciclohexilo, tetrabutilurea (TBU) y/o fosfato de trioctilo (TOP) como compuesto orgánico. Por ejemplo, la disolución de peróxido de hidrógeno según la invención puede estar dopada con DiBC, acetato de metilciclohexilo, TBU y/o TOP en una cantidad de 30 a 200 ppm en peso de disolución, preferentemente de 50 a 150 ppm, siendo común una cantidad de aproximadamente 100 ppm.

20 Como se ha explicado anteriormente, la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno también puede contener cationes metálicos tales como metales alcalinos o metales alcalinotérreos, por ejemplo sodio, y/o aniones tales como fosfatos, nitratos, etc., en bajos contenidos. Los metales alcalinos y alcalinotérreos están normalmente presentes en una cantidad de 1 a 200 ppm, preferentemente de 20 a 30 ppm, basada en el peso de la disolución. Los aniones están generalmente presentes en una cantidad de 50 a 500 ppm, de preferentemente de 100 a 300 ppm, basada en el peso de la disolución.

25 Un ejemplo de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno [H_2O_2] del 38 al 42 % en peso, un pH aparente comprendido en el intervalo de pH_{min} a pH_{max} definido según la invención, concretamente respectivamente de 2,02 a 1,87 y de 2,31 a 2,17, un contenido de COT de 150 a 220 ppm, un contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos de 20 a 30 ppm, y un contenido de anión de 100 a 300 ppm.

30 La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención también puede contener aditivos, entre ellos estabilizadores. Tales estabilizadores pueden elegirse de ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido benzoico, ácido dipicolínico (DPA), de sales elegidas de nitrato, fosfato, pirofosfato, estannato, benzoato, salicilato, dietilentiainapenta(metilenfosfonato), y mezclas de los mismos. Las sales pueden ser sales de amonio o de metal alcalino, especialmente sales de amonio o de sodio. El estabilizador se elige preferentemente de ácido nítrico, ácido fosfórico, pirofosfato de di-sodio, nitrato de amonio, nitrato de sodio, estannato de sodio, y mezclas de los mismos. El estabilizador se elige más preferentemente de ácido nítrico, ácido fosfórico, pirofosfato de di-sodio, y mezclas de los mismos. El estabilizador se añade normalmente en la cantidad de 10 a 200 ppm, preferentemente de 50 a 150 ppm, siendo comunes valores de 100 ppm. Aquellas cantidades son aquellas basadas en el peso de la disolución.

40 La presente solicitud también describe un proceso para la preparación de la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno usada en la invención según el proceso en bucle de antraquinona. El proceso comprende las siguientes etapas:

- a) hidrogenación de una disolución de trabajo que comprende al menos un disolvente orgánico y al menos un compuesto de antraquinona,
- b) oxidación de la disolución de trabajo hidrogenada para formar peróxido de hidrógeno,
- 45 c) extracción del peróxido de hidrógeno con un medio acuoso,
- d) opcionalmente añadir un estabilizador a la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno extraída,
- e) concentrar la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno a la concentración de peróxido de hidrógeno deseada, y
- f) opcionalmente, adaptar el pH de la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno.

50 Un estudio del muy conocido proceso de antraquinona y sus numerosas modificaciones se da en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Quinta Edición, 1989, Volumen 3, páginas 447-457. Para cada una de las distintas etapas de proceso, la referencia de Ullmann desvela numerosas posibilidades diferentes.

La concentración de peróxido de hidrógeno de la disolución obtenida a partir del proceso de la presente invención puede adaptarse, por operación de concentración o dilución, antes de usarse para la epoxidación de olefinas.

El pH de la disolución obtenida del proceso puede adaptarse, si fuera necesario, añadiendo a la misma la cantidad requerida de ácido o base. Ácidos típicos son ácidos minerales fuertes tales como ácido fosfórico y/o ácido nítrico. Una base típica es hidróxido sódico.

5 La disolución de peróxido de hidrógeno de la presente invención se usa en un proceso para la epoxidación de olefinas en presencia de un catalizador heterogéneo. Tal proceso para la epoxidación de olefinas se realiza preferentemente en presencia de un disolvente miscible en agua. Preferentemente, el disolvente es metanol. Preferentemente, el catalizador heterogéneo es un catalizador basado en zeolita, más preferentemente un catalizador basado en silicalita de titanio conocido como TS-1. La reacción entre la olefina y el peróxido de hidrógeno puede realizarse en modo continuo o discontinuo. Se realiza preferentemente continuamente. Ventajosamente, el oxirano producido se elimina del medio de reacción por despresurización y/o por arrastre usando un compuesto gaseoso. En el caso de un proceso continuo, al menos algo de la fase líquida que abandona el reactor se recircula ventajosamente, preferentemente usando un reactor de bucle.

15 Un método típico para la epoxidación de olefinas (especialmente de propileno en óxido de propileno) en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se desvela en la solicitud de patente internacional WO 99/48882 de SOLVAY SA. La presente solicitud de patente se refiere a un proceso para la fabricación de 1,2-epoxipropano mediante la reacción entre propileno y un compuesto de peróxido en presencia de un catalizador basado en zeolita y un disolvente, en el que el pH del medio de reacción que comprende propileno, el compuesto de peróxido, el catalizador, el 1,2-epoxipropano formado y el disolvente es de 4,8 a 6,5.

20 Otro método típico para la epoxidación de olefinas en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se desvela en la solicitud de patente internacional WO 99/48883 de SOLVAY SA. La presente solicitud de patente se refiere a un proceso continuo para la fabricación de un epóxido, según el cual una olefina se hace reaccionar, en un reactor en la fase líquida, con un compuesto de peróxido en presencia de un catalizador basado en zeolita y en presencia de un disolvente, y un compuesto gaseoso se introduce continuamente en el reactor a un caudal que es suficiente para arrastrar al menos algo del epóxido producido, que se recupera con el compuesto gaseoso en el momento en el que abandona el reactor. En una realización preferida de tal proceso, el reactor es un reactor de tipo bucle, por ejemplo un reactor de tipo bucle de sifón de burbujas.

25 Otro método típico para la epoxidación de olefinas en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se desvela en la solicitud de patente europea EP 1122249 de SOLVAY SA. La presente solicitud de patente desvela un proceso que comprende hacer reaccionar una olefina y peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador y un diluyente orgánico para formar un oxirano, en el que el peróxido de hidrógeno es una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida por extracción, con agua sustancialmente pura, de una mezcla derivada de la oxidación de al menos una alquilantrahidroquinona, sin un lavado posterior, tratamiento de purificación o combinación de los mismos.

30 Otro método típico para la epoxidación de olefinas en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se desvela en la solicitud de patente internacional WO 02/00634 de SOLVAY SA. La presente solicitud de patente se refiere a un proceso continuo para la fabricación de un oxirano haciendo reaccionar una olefina con un compuesto de peróxido en presencia de un catalizador, un disolvente y agua en una planta que comprende al menos un reactor que contiene el catalizador y al menos dos columnas de destilación, según el cual:

- se introducen la olefina, el disolvente, el compuesto de peróxido y el agua en el reactor,
- 40 - se lleva a cabo una epoxidación de la olefina para formar el oxirano,
- se eliminan del reactor un medio que comprende el oxirano formado, la olefina sin convertir, el disolvente, el compuesto de peróxido sin consumir, el agua y posiblemente subproductos,
- el medio se introduce en una columna de destilación (A),
- se recoge una mezcla que contiene la mayor parte del oxirano formado y la olefina sin convertir, disolvente, agua y posiblemente subproductos en la parte superior de la columna (A),
- 45 - la mezcla se introduce en un condensador para eliminar algo de la olefina sin convertir,
- la mezcla agotada en la olefina sin convertir se recoge en forma líquida,
- la mezcla líquida se introduce en una segunda columna de destilación (B),
- se recoge una mezcla de disolvente y agua en la parte inferior de columna (B) y se recircula en el reactor, y
- 50 - se recoge un medio basado en oxirano en la parte superior de la columna (B).

Otro método típico para la epoxidación de olefinas en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se desvela en la solicitud de patente internacional WO 02/00635 de SOLVAY SA. La presente solicitud de patente desvela un proceso para la fabricación de oxirano haciendo reaccionar una olefina con un compuesto de

peróxido en presencia de un catalizador y un disolvente en al menos dos reactores dispuestos en serie, cada uno de los cuales contiene una porción del catalizador, según el cual:

- se introducen una primera porción de la olefina, el disolvente y el compuesto de peróxido en un primer reactor,
- 5 - se lleva a cabo una epoxidación de la primera porción de la olefina en su interior con el fin de formar una primera porción del oxirano,
- se elimina un medio que comprende la primera porción de oxirano formada, el disolvente, la olefina sin convertir y, cuando corresponda, el compuesto de peróxido de consumir de este reactor,
- se introduce el medio en una columna de destilación,
- 10 - se recoge la mayor parte del oxirano formado y de la olefina sin convertir en la parte superior de la columna,
- se recoge el medio agotado en oxirano y que contiene, cuando corresponda, el compuesto de peróxido sin consumir en la parte inferior de la columna,
- se introducen el medio agotado en oxirano y otra porción de la olefina y opcionalmente otra porción del compuesto de peróxido en un reactor posterior,
- 15 - se lleva a cabo una epoxidación de la otra porción de la olefina en su interior con el fin de formar otra porción del oxirano, y
- se recoge la otra porción del oxirano así formada.

Otro método útil para la epoxidación de olefinas en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador heterogéneo se desvela en la solicitud de patente internacional WO 02/092586 de SOLVAY SA. En este proceso, la reacción de epoxidación se realiza en un reactor que contiene una fase líquida, en presencia de agua, uno o más disolventes orgánicos, un catalizador y uno o más compuestos para aumentar la selectividad del catalizador hacia reacciones de epoxidación, elegidas de bases minerales u orgánicas, mezclas de una sal y de su ácido o base conjugado, sales, y mezclas de los mismos, en el cual:

- 25 - si el proceso se realiza en modo discontinuo, la fase líquida presente en el reactor cuando la reacción empieza
- si el proceso se realiza continuamente, todas las fases líquidas que se alimentan continuamente en el reactor tiene/tienen un contenido de disolvente orgánico total de al menos 0,1 g/kg y de no más de 675 g/kg.

La disolución de peróxido de hidrógeno usada en la presente invención es especialmente útil para la fabricación de óxido de propileno (o 1,2-epoxipropano) mediante reacción entre propileno y peróxido de hidrógeno. También puede usarse para la fabricación de epoclorhidrina mediante reacción entre cloruro de alilo y peróxido de hidrógeno. De hecho, se ha encontrado sorprendentemente que el pH aparente de la disolución de peróxido de hidrógeno tiene un impacto sobre la selectividad cuando esta disolución se usa para la epoxidación de estas olefinas (especialmente propileno en óxido de propileno). Se ha encontrado además que el pH aparente de la disolución depende de la concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] expresada como el % en peso de la disolución. El uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH inferior al intervalo de pH óptimo conduce a una selectividad más baja. El uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH superior al intervalo de pH óptimo conduce a una selectividad más baja y una velocidad de conversión más baja del peróxido de hidrógeno. El uso de una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH óptimo según la presente invención conduce, por tanto, a una selectividad óptima. Además, el hecho de usar una disolución de peróxido de hidrógeno que tiene un pH aparente óptimo tal no altera la velocidad de conversión de peróxido de hidrógeno y puede incluso mejorarla.

La presente invención también se refiere a un proceso para la fabricación de óxido de propileno mediante reacción entre propileno y peróxido de hidrógeno, en el que se usa una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno según la invención.

La presente invención se ilustra además a continuación sin limitar el alcance a la misma.

45 Ejemplos

Mediciones de pH

Las mediciones de pH se hicieron según un método basado en la norma CEFIC PEROXYGENS H₂O₂ AM-7160 (marzo de 2003).

50 Antes de tomar las lecturas de pH, las disoluciones se termostataron a 20,0 °C ± 0,1 °C usando una celda de medición con una envoltura doble y un baño de agua con recirculación. La celda de medición está compuesta por

borosilicato vidrio, tiene un volumen de 150 ml y se ajusta con una tapa de múltiples cuellos (para la inserción del electrodo, la sonda de temperatura y el flujo de nitrógeno).

El pH-metro era un modelo 827 de METROHM. El electrodo de vidrio combinado que se usó es un Aquatrode Plus de METROHM (6.02057.000), particularmente apto para mediciones rápidas de pH en disoluciones poco conductoras. El electrodo está equipado con un sensor de temperatura Pt 1000 y tiene un diafragma esmerilado fijo, que evita la contaminación del compartimento de referencia. El electrodo de vidrio se calibró con respectivamente 75 ml de las dos siguientes disoluciones de tampón:

- tampón a pH 1,68 (20 °C), que contiene tetraoxalato de potasio
- tampón a pH 4,00 (20 °C), que contiene hidrogenoftalato de potasio.

Entonces se dispusieron 75 ml de la muestra en la celda de medición seca limpia. Se volvió a colocar la tapa y el espacio de aire se lavó con nitrógeno (libre de dióxido de carbono). El electrodo se sumergió en la disolución de muestra que entonces se agitó. El pH aparente de la muestra se leyó directamente del medidor cuando se estabilizó la lectura. La resolución del pH-metro es 0,01 unidades de pH, con compensación de la temperatura y con control de la pendiente.

Ejemplos 1 a 5: Comparación con un pH inferior a pH_{min}

Para los Ejemplos 1 y 2, se ha usado una instalación según la Figura 1: Se introdujo un flujo de líquido llamado la "lanzadera" mediante una tubería (2) en la parte inferior de un reactor (1) que contenía TS-1 en forma de perlas que consistía en 35 % de silicalita de titanio dispersa en una matriz de sílice (65 % en peso) y se obtuvo por un proceso de tipo sol-gel. Este flujo comprendió propileno, peróxido de hidrógeno, agua, óxido de propileno y sus subproductos y metanol. El flujo de líquido circuló en el reactor en la dirección de las flechas. Al abandonar el reactor, el medio de reacción se despresurizó por medio de una válvula (3). Esta despresurización fue seguida del burbujeo de un compuesto gaseoso usando un medidor de flujo (4) en una columna de arrastre (5). Un gas que consiste principalmente en el óxido de propileno producido, propileno sin convertir, nitrógeno usado para el arrastre y trazas de metanol abandonó la columna de arrastre (5) mediante la tubería (6). La fase líquida que abandona la parte superior de la columna se recirculó parcialmente en el reactor mediante la tubería (7) y se eliminó parcialmente mediante la tubería de rebose (8). La disolución de H_2O_2 se añadió a la fracción recirculada mediante la tubería (9), y se añadió metanol mediante la tubería (10). La mezcla así obtenida se pasó entonces a un saturador (12) mediante una bomba (11). Este saturador se alimentó con propileno a presión mediante un medidor de flujo (13), y a su salida se recogieron, por una parte, una fase gaseosa de propileno sin disolver que salió por la tubería (14) mediante una válvula de despresurización (15), y por otra parte, la lanzadera que se alimentó en el reactor (1) mediante la tubería (2).

El caudal de metanol y el caudal de nitrógeno usados para el arrastre se ajustaron para mantener un tiempo de residencia constante en la planta. El caudal del líquido de rebose fue aproximadamente 106-120 g/h. La velocidad de circulación de la lanzadera fue 5 l/h.

El grado de conversión de H_2O_2 y la selectividad de PO/C_{3f} se estimaron del siguiente modo:

(1) Cálculo del grado de conversión

El grado de conversión de H_2O_2 se calculó a partir de los caudales de entrada y salida de H_2O_2 .

$$CT (\%) = 100 \times (H_2O_2 \text{ usado en mol/h} - H_2O_2 \text{ sin convertir en mol/h}) / H_2O_2$$

con H_2O_2 sin convertir = conc. de H_2O_2 del líquido de rebose en mol/kg x caudal de líquido de rebose en kg/h.

(2) Cálculo de la selectividad de PO/C_{3f}

$$\text{Selectividad de } PO/C_{3f} (\%) = 100 \times PO_{\text{formado}} / \sum (PO + \text{subproductos})_{\text{formado}}$$

Las condiciones de los Ejemplos 1 y 2 se dan en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2 (según inv.)
TS-1 usado (g)	1,58	1,58
Tª del reactor (°C)	67	55
Conc. de disolución de H_2O_2 alimentada (% en peso)	39	39
pH de la disolución de H_2O_2 alimentada	1,68	1,99

	Ejemplo 1 (comparativo)	Ejemplo 2 (según inv.)
Caudal de la disolución de H ₂ O ₂ (g/h)	15,5	15,2
Tasa de alimentación de H ₂ O ₂ (mol/h)	0,178	0,174
Tasa de alimentación de CH ₃ OH (ml/h)	275	251
Tasa de alimentación de Pe en el saturador (LN/h)	86	95
Tª del saturador (°C)	77	71
Presión del saturador (bar)	8	6,5
Conc. de Pe a la entrada del reactor (mol/kg)	1,36	1,57
Tiempo de residencia en la planta (h)	4	4
Tiempo de residencia sobre el catalizador (min)	5,5	5,5

Como los Ejemplos 1 y 2 se realizaron a dos temperaturas diferentes, respectivamente 67 y 55 °C, se calculó un ejemplo adicional (Ejemplo 5) basándose en el Ejemplo 2 y en los resultados de los Ejemplos 3 y 4.

5 Los Ejemplos 3 y 4 se han realizado en un reactor de sifón de burbujas como se desveló en la solicitud de patente WO 99/48883, mediante reacción entre propileno y peróxido de hidrógeno en presencia de metanol y de catalizador TS-1 usado en forma de perlas de 0,5 mm de diámetro.

10 Se han llevado a cabo a 55 y 68 °C y a 1,33 bar, con una alimentación continua de peróxido de hidrógeno a un caudal de 0,57 mol/h, usando una disolución al 39 % en peso de H₂O₂. El caudal de propileno fue 250 LN/h. La conversión de H₂O₂ inicial en el bucle de conversión cero fue 2,0 - 2,5 mol/kg. La cantidad de catalizador usada fue 15 g de perlas que contenían 5,25 g de TS-1.

Los resultados obtenidos para los Ejemplos 3 y 4 después de un tiempo de ejecución de 6 h se dan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo N.º	Temperatura de epoxidación	Selectividad de PO/C ₃ f (2) después de 6 horas (%)	Grado de conversión de H ₂ O ₂ (1) (%)
3	55	78	81
4	68	74	84,8

15 Los resultados obtenidos para los Ejemplos 1 y 2 después de un tiempo de ejecución de 24 h, además del resultado calculado para el Ejemplo 5, se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo N.º	[H ₂ O ₂] (% en peso)	pH aparente	Temperatura de epoxidación	Selectividad de PO/C ₃ f (2) después de 24 horas (%)	Grado de conversión de H ₂ O ₂ (1) (%)
1 (comparativo)	39	1,68	67	85,5	96,6
2 (según la invención)	39	1,99	55	91,6	90,3
5 (calculado, según la invención)	39	1,99	68	87,6	94

Para una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tenía una concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] del 39 %, el pH aparente óptimo de la disolución de peróxido de hidrógeno debe ser de 1,99 a 2,19.

El Ejemplo 5 se realiza según la invención y conduce a una selectividad del 87,6 % después de 24 horas. El Ejemplo comparativo 1 (pH aparente inferior a pH_{\min} definido según la presente invención) muestra una selectividad más baja después de 24 horas, concretamente del 85,5 %.

Ejemplos 6 a 10: Comparación con un pH superior a pH_{\max}

- 5 Las cuatro pruebas de los Ejemplos 6 a 9 se han llevado a cabo usando la misma instalación que la usada para los Ejemplos 1 y 2. Las condiciones de los Ejemplos 6 a 9 se dan en la Tabla 4.

Como el Pe (propileno) es menos soluble en un medio con un bajo contenido de metanol, la presión y temperatura en el saturador se ajustaron para mantener la concentración de Pe más o menos constante.

Tabla 4

	Ejemplo 6 (comp.)	Ejemplo 7 (según la inv.)	Ejemplo 8	Ejemplo 9
TS-1 usado (g)	1,58	1,58	1,58	1,58
Tª del reactor (°C)	56	55	55	55
Conc. de disolución de H ₂ O ₂ alimentada (% en peso)	9,8	39	9,8	38,7
pH de la disolución de H₂O₂ alimentada	5,26	1,99	-	-
Caudal de la disolución de H ₂ O ₂ (g/h)	60,9	15,2	59,8	15,1
Tasa de alimentación de H ₂ O ₂ (mol/h)	0,172	0,174	0,169	0,173
Tasa de alimentación de CH ₃ OH (ml/h)	130	251	130	230
Tasa de alimentación de Pe en el saturador (l/h)	49	47	21	16
Tª del saturador (°C)	26	64	58	65
Presión del saturador (bar)	9,2	4,5	8	2,6
Conc. de Pe a la entrada del reactor (mol/kg)	0,47	0,69	0,22	0,27
Tiempo de residencia en la planta (h)	4	4	4	4
Tiempo de residencia sobre el catalizador (min)	5,5	5,5	5,5	5,5

- 10 La disolución al 10 % en peso de H₂O₂ usada en el Ejemplo 6 ha sido preparada por dilución de una disolución al 39 % en peso que tiene un pH aparente igual a 3,80.

- 15 Como los Ejemplos 6 y 7 se realizaron a dos tasas de alimentación de metanol diferentes, respectivamente 130 y 251 ml/h, se calculó un ejemplo adicional (Ejemplo 10) basándose en el Ejemplo 7 y en los resultados obtenidos para los Ejemplos 8 y 9, para los que no se midió el pH.

Los resultados obtenidos para los Ejemplos 8 y 9 después de un tiempo de ejecución de 24 h se dan en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo N.º	Tasa de alimentación de CH ₃ OH (ml/h)	Selectividad de PO/C ₃ f (2) después de 24 horas (%)	Grado de conversión de H ₂ O ₂ (1) (%)
8	130	79,4	84,7
9	230	83,9	76,4

- 20 Los resultados obtenidos para los Ejemplos 6 y 7 después de un tiempo de ejecución de 24 h, además del resultado calculado para el Ejemplo 10, se resumen en la Tabla 6 a continuación.

Tabla 6

Ejemplo N.º	[H ₂ O ₂] (% en peso)	pH aparente	Caudal de MeOH (ml/h)	Selectividad de PO/C ₃ f (2) después de 24 horas (%)	Grado de conversión de H ₂ O ₂ (1) (%)
6 (comparativo)	9,8	5,26	130	82,7	70,7
7 (según la invención)	39	1,99	250	89,9	86,2
10 (calculado, según la invención)	39	1,99	130	85,4	94,5

5 Para una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] del 39 %, el pH aparente óptimo de la disolución de peróxido de hidrógeno debe ser de 1,99 a 2,19. Para una concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] del 9,8 %, el pH aparente óptimo de la disolución de peróxido de hidrógeno debe estar entre 3,09 y 3,29.

Los resultados de la Tabla 6 muestran que, cuando el pH es superior a pH_{máx}, se observa una disminución de la selectividad después de 24 horas (del 85,4 al 82,7 %), además de una disminución considerable en el grado de conversión de H₂O₂ (del 94,5 al 70,7 %).

10

REIVINDICACIONES

1. Uso de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] expresada como el % en peso de la disolución y un pH aparente de pH_{min} a pH_{máx}, de forma que

$$\text{pH}_{\text{min}} = 3,45 - 0,0377 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

5

$$\text{pH}_{\text{máx}} = 3,76 - 0,0379 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

para la fabricación de óxido de propileno o epiclorhidrina mediante reacción entre propileno o cloruro de alilo y peróxido de hidrógeno.

10 2. Proceso para la fabricación de óxido de propileno o epiclorhidrina mediante reacción entre propileno o cloruro de alilo y peróxido de hidrógeno, en el que una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno [H₂O₂] expresada como el % en peso de la disolución y un pH aparente de pH_{min} a pH_{máx}, de forma que se usa

$$\text{pH}_{\text{min}} = 3,45 - 0,0377 \times [\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\text{pH}_{\text{máx}} = 3,76 - 0,0379 \times [\text{H}_2\text{O}_2].$$

15 3. Proceso según la reivindicación 2, en el que la disolución de peróxido de hidrógeno tiene un contenido COT de 0,01 a 500 ppm, preferentemente de 100 a 250 ppm basado en el peso de la disolución.

4. Proceso según la reivindicación 2 o 3, en el que la disolución de peróxido de hidrógeno tiene una concentración de ácido medida por valoración de 0,1 a 5 mmol/l.

20 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que el COT contiene al menos un compuesto orgánico elegido de dimetilheptanol, diisobutilcarbinol, 2,6-dimetil-1,4-heptanodiol, acetato de metilciclohexilo, metilciclohexanol, tetrabutilurea, fosfato de trioctilo, y/o productos de degradación de disolventes aromáticos alquilados.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la disolución de peróxido de hidrógeno contiene metales alcalinos y alcalinotérreos en una cantidad de 1 a 200 ppm, preferentemente de 20 a 30 ppm, basada en el peso de la disolución.

25 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que la disolución de peróxido de hidrógeno contiene aniones en una cantidad de 50 a 200 ppm, preferentemente de 100 a 150 ppm, basada en el peso de la disolución.

30 8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que la disolución de peróxido de hidrógeno contiene al menos un estabilizador elegido del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido benzoico, ácido dipicolínico (DPA), de sales elegidas de nitrato, fosfato, pirofosfato, estannato, benzoato, salicilato, dietilentriaminapenta(metilenfosfonato), y mezclas de los mismos, preferentemente de ácido nítrico, ácido fosfórico, pirofosfato de di-sodio, nitrato de amonio, nitrato de sodio, estannato de sodio, y mezclas de los mismos.

35 9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que el pH aparente de la disolución de peróxido de hidrógeno se ajusta mediante la adición de un ácido mineral fuerte, preferentemente ácido nítrico y/o ácido fosfórico.

40 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que la disolución de peróxido de hidrógeno tiene una concentración de peróxido de hidrógeno del 38 al 42 % en peso, un pH aparente comprendido en el intervalo de pH_{min} a pH_{máx} definido según la invención, concretamente respectivamente de 2,02 a 1,87 y de 2,31 a 2,17, un contenido COT de 150 a 220 ppm, un contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos de 20 a 30 ppm, y un contenido de aniones de 100 a 300 ppm.

Figura 1

