

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 159**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2016 PCT/EP2016/076319**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2016 E 16788700 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3380458**

54 Título: **Proceso para la epoxidación de propeno**

30 Prioridad:

26.11.2015 EP 15196517

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

04.03.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE y
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**HOFEN, WILLI;
HAAS, THOMAS;
WÖLL, WOLFGANG y
KOLBE, BÄRBEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 159 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 la epoxidación de propeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la epoxidación continua de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación, donde propeno no reactado se recupera y recicla a la reacción de epoxidación.

Antecedentes de la invención

10 La epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación se lleva a cabo, por lo general, con un exceso molar de propeno en relación al peróxido de hidrógeno para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno y lograr altas selectividades para el óxido de propeno. La reacción se lleva a cabo normalmente a una presión superior a 1,0 MPa para lograr concentraciones altas de propeno en la mezcla de reacción de fase líquida. La epoxidación de propeno con un catalizador heterogéneo de silicalita de titanio se conoce del documento EP 0 100 119 A1. La epoxidación de propeno con un catalizador homogéneo de manganeso se conoce de la publicación internacional WO 2011/063937. La epoxidación de propeno con un catalizador homogéneo de tungstosfato se conoce del documento US 5.274.140.

15 Para un uso eficaz del propeno, el propeno no reactado se tiene que recuperar de la mezcla de reacción de la reacción de epoxidación y reciclar a la reacción de epoxidación.

El documento EP 0 719 768 A1 describe la recuperación de propeno no reactado por medio de una destilación donde esencialmente todo el óxido de propeno permanece en el producto de fondo.

20 La publicación internacional WO 99/07690 sugiere eliminar sustancialmente el propeno no reactado de un producto de reacción de epoxidación por medio de destilación tal como una destilación instantánea.

25 La publicación internacional WO 2008/118265 A1 enseña que dos columnas de despropanización en funcionamiento a presiones bajas y altas requieren separar eficazmente el propano y propeno de la mezcla de reacción de epoxidación sin una pérdida significativa de óxido de propeno. Como alternativa, se propone una combinación de un separador de evaporación instantánea y una destilación extractiva utilizando metanol y/o agua como disolvente de destilación extractiva.

30 La publicación internacional WO2005/103024 describe la recuperación de propeno no reactado por medio de destilación a baja presión, preferiblemente, en una única columna, proporcionando un vapor rico en propeno como producto de cabeza, comprimiendo este vapor en dos o tres estadios de compresión y absorbiendo propeno del vapor comprimido con un absorbente de líquidos.

35 La publicación internacional WO 01/57010 describe la recuperación de propeno no reactado por medio de un estadio de liberación de presión, recompresión del gas obtenido en este estadio a la presión prevaleciente en el reactor de epoxidación y retorno del gas a la reacción. Además, se puede recuperar propeno en forma de vapor por medio de una separación subsecuente del líquido obtenido en el estadio de liberación de presión en un pre-evaporador, condensación parcial del producto de cabeza obtenido en el pre-evaporador y recompresión del propeno no condensado.

40 La recuperación de propeno no reactado por medio de destilación a una presión alta que permite que el propeno se condense con agua de refrigeración tiene la desventaja de que las mezclas que contienen óxido de propeno, agua y disolvente se someten a altas temperaturas durante periodos de tiempo prolongados en el fondo de la columna de destilación, lo que provoca pérdida de óxido de propeno debido a hidrólisis y solvólisis. La recuperación de propeno no reactado a una presión baja requiere recompresión del propeno a la presión utilizada en la reacción de epoxidación que es de alto consumo de energía. Se hace referencia también al documento CN 101817804.

Compendio de la invención

45 En la actualidad, se ha descubierto que el consumo energético para la recuperación de propeno por medio de reducción de presión de la mezcla de reacción de epoxidación se puede reducir considerablemente al llevar a cabo la reducción de presión en una serie de varias etapas de reducción de presión y recompresión de los vapores resultantes de la reducción de presión en estas etapas en una serie correspondiente de etapas de compresión en un orden inverso, donde, después de cada etapa de compresión, el vapor comprimido se combina con el vapor resultante de la etapa de reducción de presión precedente.

Por lo tanto, la materia de la invención es un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende

a) reaccionar de manera continua una fuente de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación en una etapa de presión de al menos 1,9 MPa, utilizando propeno en exceso en relación al peróxido de hidrógeno, para proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende propeno no reactado;

5 b) someter la mezcla de reacción líquida a una serie de al menos dos etapas de reducción de presión secuenciales, la serie comprende una primera etapa de reducción de presión y al menos una última etapa de reducción de presión, cada etapa de reducción de presión reduce la presión de una presión inicial a una presión final y proporciona una fase de vapor, que comprende propeno no reactado, y una fase líquida a la presión final, la presión final de la última etapa de reducción de presión es inferior a 0,3 MPa;

10 c) comprimir para cada etapa de reducción de presión la fase de vapor proporcionada por dicha etapa en una etapa de compresión para proporcionar una fase de vapor comprimido que tiene al menos la presión inicial de dicha etapa de reducción de presión, combinar para cada etapa de reducción de presión, excepto la última etapa de reducción de presión, la fase de vapor proporcionada por dicha etapa con fase de vapor comprimido de la subsecuente etapa de reducción de presión antes de realizar dicha etapa de compresión;

15 d) condensar la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión en una etapa de condensación para recuperar propeno no reactado y reciclar al menos parte del propeno no reactado recuperado a la etapa de reacción; y

e) separar óxido de propeno de la fase líquida proporcionada en la última etapa de reducción de presión.

Breve descripción de las figuras

20 Las Figuras 1 y 2 muestran una realización preferida del proceso de la invención con dos etapas de reducción de presión y un disolvente de metanol.

Descripción detallada de la invención

Todos los valores de presión se refieren a presión absoluta en megapascal (MPa).

25 En la etapa a) del proceso de la invención, una fuente de propeno reacciona de manera continua en una etapa de reacción con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación para proporcionar una mezcla de reacción que contiene óxido de propeno y propeno no reactado. La reacción se lleva a cabo a una presión de al menos 1,9 MPa utilizando propeno en exceso en relación al peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, el propeno se utiliza en una relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno de entre 1,1:1 a 30:1, más preferiblemente, entre 2:1 a 10:1 y, de manera más preferida, entre 3:1 a 5:1. Preferiblemente, el propeno se utiliza en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno a lo largo de la etapa a). La presión en la etapa a) es preferiblemente de entre 1,9 a 5,0 MPa, más preferiblemente, entre 2,1 a 3,6 MPa y, de manera más preferida, entre 2,4 a 2,8 MPa. Utilizar un exceso de propeno a una presión alta proporciona una tasa de reacción y una conversión de peróxido de hidrógeno altas y, a la vez, alta selectividad para óxido de propeno.

35 La fuente de propeno puede contener propano, preferiblemente, con una relación molar de propano a propeno de entre 0,001 a 0,15 y, más preferiblemente, de entre 0,08 a 0,12. El peróxido de hidrógeno se puede utilizar como disolución acuosa, preferiblemente, que contiene de entre un 30 a un 75 % en peso de peróxido de hidrógeno y, de manera más preferida, de entre un 40 a un 70 % en peso.

40 El catalizador de epoxidación puede ser un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo. Los catalizadores de epoxidación homogéneos adecuados son complejos de manganeso con ligandos polidentados de nitrógeno, en particular, ligandos de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclono-nano, tal como se conocen de la publicación internacional WO 2011/063937. Otros catalizadores de epoxidación homogéneos son heteropolitungstatos y heteropolimolibdatos, en particular, politungstosfosfatos, tal como se conocen del documento US 5.274.140. Los catalizadores heterogéneos adecuados son zeolitas de titanio que contienen átomos de titanio en posiciones de la estructura cristalina del silicio. Preferiblemente, se utiliza un catalizador de silicalita de titanio, preferiblemente, con una estructura cristalina MFI o MEL. De manera más preferida, se utiliza un catalizador de silicalita de titanio 1 con estructura MFI tal como se conoce del documento EP 0 100 119 A1. El catalizador de silicalita de titanio se emplea preferiblemente como catalizador conformado en forma de gránulos, extrudados o cuerpos conformados. Para el proceso de formación, el catalizador puede contener entre un 1 a un 99 % de un ligante o material de vehículo, todos los ligantes y materiales de vehículo que son adecuados no reaccionan con peróxido de hidrógeno o con óxido de propeno en las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación, se prefiere el sílice como ligante. Preferiblemente, se utilizan extrudados con un diámetro de entre 1 a 5 mm como catalizadores de lecho fijo.

Cuando el catalizador de epoxidación es una silicalita de titanio, la fuente de propeno reacciona preferiblemente con peróxido de hidrógeno en un disolvente de metanol para proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende metanol. El disolvente de metanol puede ser metanol de calidad técnica, una corriente de disolvente recuperada en el tratamiento de la mezcla de reacción de epoxidación o una mezcla de ambos. A continuación, la reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de entre 30 a 80 °C, más preferiblemente, a entre 40 a 60 °C. La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente con adición de amoníaco para mejorar la selectividad del óxido de propeno tal como se describe en el documento EP 0 230 949 A2. Preferiblemente, el amoníaco se añade en una cantidad de entre 100 a 3000 ppm basada en el peso del peróxido de hidrógeno. La epoxidación se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de lecho fijo al pasar una mezcla que comprende propeno, peróxido de hidrógeno y metanol sobre un lecho fijo que comprende un catalizador de silicalita de titanio conformado. El reactor de lecho fijo se equipa preferiblemente con medios refrigerantes y se enfría con un medio refrigerante líquido. El perfil de temperatura dentro de este reactor se mantiene preferiblemente de modo que la temperatura del medio refrigerante de los medios refrigerantes sea al menos 40 °C y la temperatura máxima dentro del lecho del catalizador sea como mucho 60 °C, preferiblemente, 55 °C. La mezcla de reacción de epoxidación pasa preferiblemente a través del lecho del catalizador en modo descendente, preferiblemente, con una velocidad superficial de entre 1 a 100 m/h, más preferiblemente, entre 5 a 50 m/h, de manera más preferida, entre 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación del caudal volumétrico/sección transversal del lecho del catalizador. Además, se prefiere que la mezcla de reacción pase a través del lecho del catalizador con una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de entre 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente, entre 1,3 a 15 h⁻¹. Se prefiere particularmente mantener el lecho del catalizador en un estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación. Las condiciones adecuadas para mantener el estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación se describen en la publicación internacional WO 02/085873 en la página 8 línea 23 hasta la página 9 línea 15. El disolvente de metanol se utiliza preferiblemente en la epoxidación en una relación de peso de entre 0,5 a 20 en relación a la cantidad de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. La cantidad de catalizador empleado puede variar dentro de unos límites amplios y se elige preferiblemente de modo que se logre un consumo de peróxido de hidrógeno superior a un 90 %, preferiblemente, superior a un 95 % en entre 1 minuto a 5 horas en las condiciones de reacción de epoxidación empleadas. De manera más preferida, la reacción de epoxidación se lleva a cabo con un lecho fijo de catalizador mantenido en un estado de lecho percolador a una presión similar a la presión de vapor de propeno a la temperatura de la reacción, utilizando un exceso de propeno que proporciona una mezcla de reacción que comprende dos fases líquidas, una fase rica en metanol y una fase líquida rica en propeno. Dos o más reactores de lecho fijo se pueden operar en paralelo o en serie para que sean capaces de operar el proceso de epoxidación de manera continua cuando se regenera el catalizador de epoxidación. La regeneración del catalizador de epoxidación se puede llevar a cabo por medio de calcinación, por medio de tratamiento con gas calentado, preferiblemente, un gas que contiene oxígeno o por medio de un lavado con disolvente, preferiblemente, por medio de la regeneración periódica descrita en la publicación internacional WO 2005/000827.

En las etapas b) y c) del proceso de la invención, la mezcla de reacción líquida resultante de la etapa a) se somete a una serie de al menos dos etapas de reducción de presión secuenciales. Cuando se obtiene una mezcla con dos fases líquidas, una fase rica en metanol y una fase líquida rica en propeno, en la etapa a), la fase rica en metanol se somete a las etapas de reducción de presión secuenciales. La serie de etapas de reducción de presión consecutivas comprende una primera etapa de reducción de presión, una última etapa de reducción de presión y, opcionalmente, una o más etapas de reducción de presión intermedias. Preferiblemente, la serie de etapas de reducción de presión secuenciales comprende dos o tres etapas de reducción de presión y, de manera más preferida, la serie comprende dos etapas de reducción de presión. En cada etapa de reducción de presión, la presión se reduce de una presión inicial a una presión final, lo que proporciona una fase de vapor, que comprende propeno no reactado y una fase líquida a la presión final. La presión final de la última etapa de reducción de presión es inferior a 0,3 MPa, preferiblemente, inferior a 0,2 MPa. La presión final de la última etapa de reducción de presión es preferiblemente al menos 0,13 MPa. Para una serie de dos etapas de reducción de presión, la presión final después de la primera etapa de reducción de presión es preferiblemente de entre 0,5 a 0,9 MPa. Para cada una de las etapas de reducción de presión, la fase de vapor proporcionada por dicha etapa se comprime en una etapa de compresión a al menos la presión inicial de dicha etapa de reducción de presión, lo que proporciona una fase de vapor comprimido. Para cada etapa de reducción de presión, excepto la última etapa de reducción de presión, la fase de vapor proporcionada por dicha etapa se combina con una fase de vapor comprimido de la subsecuente etapa de reducción de presión antes de realizar dicha etapa de compresión. Preferiblemente, se utiliza la totalidad de la fase de vapor comprimido de la subsecuente etapa de reducción de presión. Para una reducción de presión en dos estadios con una primera y una última etapa de reducción de presión, esto significa que la fase de vapor proporcionada en la última etapa de reducción de presión se comprime, la fase de vapor comprimido resultante se combina con la fase de vapor proporcionada por la primera etapa de reducción de presión y las fases de vapor combinadas se comprimen a al menos la presión inicial de la primera etapa de reducción de presión. Para una reducción de presión en tres estadios, la fase de vapor comprimido de la última etapa de reducción de presión se combina con la fase de vapor de la segunda etapa de reducción de presión, las fases de vapor combinadas se comprimen y combinan posteriormente con la fase de vapor de la primera etapa de reducción de presión, y todas las fases de vapor combinadas se comprimen a continuación a al menos la presión inicial de la primera etapa de reducción de presión. En comparación

5 con la reducción de presión en una única etapa con recompresión del propeno recuperado, el proceso de la invención con reducción de presión gradual y correspondientes compresiones reduce la demanda energética para la recompresión de propeno. En comparación con los procesos donde el propeno no reactado se recupera por medio de destilación a la presión de la reacción, el proceso de la invención reduce el calentamiento de la mezcla de reacción lo que reduce las pérdidas de óxido de propeno debido a hidrólisis y solvólisis.

Preferiblemente, para cada etapa de reducción de presión excepto la primera etapa de reducción de presión, la fase de vapor comprimido se enfría y el líquido condensado por medio de refrigeración se combina con la fase líquida obtenida en la etapa de reducción de presión precedente. Esto reduce además la demanda energética para la recompresión de propeno.

10 Las etapas de reducción de presión se llevan a cabo preferiblemente en evaporadores instantáneos, es decir, evaporadores que no comprenden un intercambiador de calor. El uso de evaporadores instantáneos proporciona enfriamiento adiabático de la fase de vapor resultante de la reducción de presión y reduce así la necesidad de enfriar la fase de vapor comprimido. Preferiblemente, los evaporadores instantáneos comprenden un separador para separar las nanogotas de líquido de la fase de vapor resultante de la reducción de presión. Preferiblemente, el separador es un
15 desnebulizador que comprende un material de alta superficie, humedecido por la fase líquida, a través del cual pasa la fase de vapor. Eliminar las nanogotas de la fase de vapor antes de comprimirla evita dañar los compresores.

La fase de vapor comprimido de una subsecuente etapa de reducción de presión se puede introducir directamente en el evaporador instantáneo para combinarla con la fase de vapor resultante de la reducción de presión. Preferiblemente, la fase de vapor comprimido de una subsecuente etapa de reducción de presión se enfría y tanto el vapor enfriado como el
20 líquido condensado se introducen en el evaporador instantáneo. En esta realización, se logra combinar los vapores para comprimir y separar el líquido condensando del vapor comprimido sin equipo adicional.

En la etapa d) del proceso de la invención, la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión se condensa en una etapa de condensación para recuperar el propeno no reactado, al menos parte del propeno no reactado recuperado se recicla a continuación a la etapa de reacción. El propeno se recicla preferiblemente a la etapa de
25 reacción como líquido.

La etapa de condensación se lleva a cabo en cualquier tipo de condensador y se lleva a cabo preferiblemente en una columna de destilación C1 que tiene un condensador para los vapores de cabeza. Preferiblemente, la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión se suministra a una sección inferior de esta columna de destilación y una corriente que comprende propeno no reactado se retira como producto de cabeza. Los productos de
30 fondo de la columna de destilación C1, que contienen compuestos que tienen un punto de ebullición mayor que el propeno, tal como óxido de propeno y un disolvente de metanol opcional, se suministran preferiblemente a la primera etapa de reducción de presión. Llevar a cabo la etapa de condensación en la columna de destilación C1 minimiza el reciclaje del producto de óxido de propeno a la etapa de reacción y evita así la formación de subproductos. Pasar el producto de fondo de la columna de destilación C1 a la primera etapa de reducción de presión proporciona la separación del propeno, óxido de propeno y disolvente contenidos en esta corriente sin equipo adicional.
35

Cuando el propeno suministrado a la etapa a) comprende propano, una parte o todo del propeno no reactado recuperado en la etapa de condensación se suministra preferiblemente a una columna de destilación C2 para separar el propano. La columna de destilación C2 proporciona un producto de fondo enriquecido en propano y un producto de cabeza que se recicla a la etapa de reacción. La columna de destilación C2 se diseña y opera preferiblemente con un número de
40 estadios teóricos y una relación de reflujo suficiente para proporcionar un producto de fondo que contiene menos de un 50 % en peso de propeno, preferiblemente, menos de un 80 % en peso de propeno. Preferiblemente, una fracción del propeno no reactado recuperado en la etapa de condensación se suministra a la columna de destilación C2 y el remanente se recicla directamente a la etapa de reacción, y dicha fracción y la relación de reflujo de la columna de destilación C2 se ajustan para mantener una relación molar de propano a propeno en la fuente de propeno a la etapa de
45 reacción de entre 0,08 a 0,12. Esto permite la eliminación del propano del proceso con una columna de destilación C2 de tamaño pequeño con un consumo energético bajo. Suministrar el material de partida de propeno del proceso a la columna de destilación C2 en un punto de suministro inferior a 4 estadios teóricos por debajo de la parte superior de la columna reduce además el consumo energético para la eliminación de propano.

En la etapa e) del proceso de la invención, se separa óxido de propeno de la fase líquida proporcionada en la última etapa de reducción de presión. La separación del óxido de propeno se puede llevar a cabo por medio de cualquier método conocido en la técnica anterior y se lleva a cabo preferiblemente utilizando una serie de destilaciones.
50

Cuando la reacción de epoxidación de la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un disolvente de metanol, la separación del óxido de propeno de la fase líquida de la última etapa de reducción de presión en la etapa e) comprende preferiblemente la destilación en una columna de preseparación para proporcionar un producto de cabeza que

comprende óxido de propeno, metanol y propeno residual y un producto de fondo que comprende metanol, agua y peróxido de hidrógeno no reactado. Preferiblemente, la columna de preseparación se opera para proporcionar un producto de cabeza que comprende de entre un 20 a un 60 % del metanol contenido en la fase líquida de la última etapa de reducción de presión. La columna de preseparación tiene preferiblemente de entre 5 a 20 estadios de separación teóricos en la sección de separación por extracción y menos de 3 estadios de separación teóricos en una sección de rectificación y se opera de manera más preferida sin reflujo y sin una sección de rectificación para minimizar el tiempo de permanencia del óxido de propeno en la columna de preseparación. La columna de preseparación se opera preferiblemente a una presión de entre 0,16 a 0,3 MPa. El óxido de propeno y el metanol se condensan a partir del producto de cabeza de la columna de preseparación y el propeno preferiblemente se separa por extracción del condensado resultante en una columna de separación por extracción de propeno que proporciona una corriente de fondo que comprende óxido de propeno y metanol que está esencialmente libre de propeno. El vapor que comprende propeno de la columna de separación por extracción de propeno y el condensador de la columna de preseparación se combinan preferiblemente con la fase de vapor proporcionada por la última etapa de reducción de presión antes de que esta se comprima. Esto permite la recuperación del propeno residual de la fase líquida de la última etapa de reducción de presión sin equipo adicional.

Preferiblemente, el óxido de propeno se separa de la corriente de fondo de la columna de separación por extracción de propeno en una destilación extractiva que utiliza agua como disolvente de extracción. La destilación extractiva se opera preferiblemente con suministro adicional de un compuesto reactivo que contiene un grupo NH_2 no sustituido y capaz de reaccionar con acetaldehído durante la destilación extractiva, como se describe en la publicación internacional WO 2004/048335. La destilación extractiva con un compuesto reactivo proporciona un óxido de propeno de alta pureza que contiene menos de 50 ppm de compuestos de carbonilo.

El metanol se puede recuperar del producto de fondo de la columna de preseparación por medio de destilación. Preferiblemente, el producto de fondo de la columna de preseparación se somete a hidrogenación catalítica con hidrógeno para eliminar el peróxido de hidrógeno no reactado remanente de la etapa a), como se describe en la publicación internacional WO 03/093255, antes de que el metanol se separe por medio de destilación. Una hidrogenación catalítica de este tipo reduce la cantidad de compuestos de carbonilo y acetales en el metanol separado por medio de destilación, lo que es ventajoso cuando el metanol se recicla a la reacción de la etapa a). El producto de fondo de la destilación extractiva se combina preferiblemente con el producto de fondo de la columna de preseparación, preferiblemente, antes de someterlo a hidrogenación, para recuperar el metanol. Cuando se utiliza hidracina como compuesto reactivo en la destilación extractiva, pasar el producto de fondo de la destilación extractiva a la hidrogenación catalítica convertirá hidracina no reactada e hidrazonas formadas de los compuestos de carbonilo a amoníaco y aminas. El metanol recuperado se puede reciclar como disolvente a la reacción de la etapa a). Preferiblemente, el metanol recuperado o el producto de fondo de la columna de preseparación, opcionalmente combinado con el producto de fondo de la destilación extractiva y preferiblemente después de una hidrogenación catalítica, se trata para eliminar compuestos orgánicos de nitrógeno como se describe en la publicación internacional WO 2004/048354, más preferiblemente, al someterlo a un tratamiento ácido. De manera más preferida, el metanol recuperado pasa sobre un intercambiador de cationes en forma de hidrógeno antes de ser reciclado a la reacción de la etapa a). La eliminación de los compuestos orgánicos de nitrógeno, en particular aminas, evita la desactivación de un catalizador de silicalita de titanio tras el reciclaje del metanol.

En una realización preferida del proceso de la invención, la mezcla de reacción líquida de la etapa de reacción se calienta en una etapa de evaporación a una presión de evaporación de al menos 2,1 MPa y a una temperatura de entre 5 a 20 °C sobre el punto de ebullición del propeno a esta presión de evaporación para proporcionar una corriente de vapor de propeno, antes de someter la mezcla de reacción líquida a la serie de etapas de reducción de presión. La corriente de vapor de propeno proporcionado en la etapa de evaporación pasa preferiblemente a la etapa de condensación, preferiblemente, a la sección inferior de una columna de destilación C1 como se describió anteriormente. La etapa de evaporación se lleva a cabo preferiblemente en un evaporador que proporciona un tiempo de permanencia corto para el líquido, en particular, preferiblemente en un evaporador en capa delgada. La etapa de evaporación adicional permite recuperar una parte del propeno no reactado sin compresión y ahorra así energía para la compresión, sin provocar un calentamiento prolongado de la mezcla de reacción líquida.

La etapa de evaporación se lleva a cabo preferiblemente en combinación con reducción de presión en evaporadores instantáneos. La temperatura en la etapa de evaporación se puede establecer a continuación para compensar una parte del enfriamiento adiabático en los evaporadores instantáneos para ajustar la temperatura de la fase líquida obtenida en la etapa final de reducción de presión. De esta manera, se puede evitar la formación de hielo en el último evaporador instantáneo. Cuando la etapa de reacción se opera con un aumento gradual en la temperatura de reacción para compensar la desactivación del catalizador, la etapa de evaporación se opera preferiblemente para proporcionar un líquido resultante con una temperatura esencialmente constante para mantener una carga constante en los compresores de las subsecuentes etapas de reducción de presión.

En una realización preferida del proceso de la invención, cuando el catalizador de epoxidación es una silicalita de titanio y la fuente de propeno reacciona con peróxido de hidrógeno en un disolvente de metanol, la mezcla de reacción líquida de la etapa de reacción se separa por extracción con un gas inerte en una columna de separación por extracción antes de someterla a una etapa de evaporación o la serie de etapas de reducción de presión. La separación por extracción elimina el oxígeno contenido en la mezcla de reacción líquida y proporciona un líquido que está esencialmente libre de oxígeno y un gas separado por extracción que comprende propeno, oxígeno y gas inerte. Los gases inertes adecuados son nitrógeno, argón y aire empobrecido en oxígeno, con nitrógeno como preferido. Esta separación por extracción permite la operación segura de la reducción de presión y las etapas de compresión y de la etapa de condensación d) sin suministrar gas inerte a estas etapas, lo que facilita la condensación completa del propeno en la etapa de condensación d). El gas separado por extracción se enfría preferiblemente para condensar un condensado del separador por extracción y, cuando la etapa de condensación se lleva a cabo en una columna de destilación C1 como se describió anteriormente, el condensado del separador por extracción se suministra preferiblemente a la sección inferior de la columna de destilación. Esto proporciona la recuperación de una parte del propeno y la mayoría del óxido de propeno contenido en el gas separado por extracción sin equipo adicional. El gas separado por extracción, opcionalmente después de condensar un condensado del separador por extracción, se pone en contacto preferiblemente con una corriente de metanol en una etapa de absorción para proporcionar un gas separado por extracción empobrecido en propeno y una corriente de metanol enriquecida en propeno. La corriente de metanol enriquecida en propeno pasa a continuación a la etapa de reacción. La corriente de metanol utilizada para absorber propeno del gas separado por extracción es preferiblemente una corriente de metanol separada de la fase líquida proporcionada por medio de la última etapa de reducción de presión. La etapa de absorción se lleva a cabo preferiblemente en una columna de absorción que se opera preferiblemente con contraflujo. La etapa de absorción se lleva a cabo preferiblemente a una presión que es la misma o inferior a la presión en la columna de separación por extracción y que se encuentra en el intervalo de entre 1,6 a 2,6 MPa. La temperatura en la etapa de absorción es preferiblemente de entre 20 a 60 °C, más preferiblemente, de entre 30 a 50 °C. Preferiblemente, cualquier gas residual de la etapa de condensación pasa también a la etapa de absorción. La etapa de absorción proporciona suficiente recuperación de propeno del gas separado por extracción sin requerir compuestos adicionales para absorber ni equipo adicional para recuperar el propeno de un absorbente.

Cuando la reacción de epoxidación de la etapa a) se lleva a cabo con un exceso de propeno suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno y una mezcla que comprende dos fases líquidas, una fase rica en metanol y una fase líquida rica en propeno, se proporciona por la etapa a), la fase rica en metanol pasa como mezcla de reacción líquida a las etapas de reducción de presión de la etapa b) o a la etapa de evaporación adicional. La etapa de condensación se lleva a cabo preferiblemente a continuación en una columna de destilación C1 y la fase líquida rica en propeno proporcionada por la etapa a) se suministra a una sección inferior de dicha columna de destilación C1 además de a la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión. De esta manera, se recupera propeno de la fase líquida rica en propeno de la etapa a) sin compresión.

Las Figuras 1 y 2 muestran una realización preferida del proceso de la invención con dos etapas de reducción de presión y un disolvente de metanol.

Una fuente (1) de propeno reacciona de manera continua con peróxido de hidrógeno (2) en un reactor (3) de epoxidación que contiene un lecho fijo de un catalizador de silicalita de titanio. La reacción se lleva a cabo en un disolvente (4) de metanol a una presión de 2,4 MPa. La cantidad de la fuente de propeno se elige lo suficientemente alta para proporcionar una mezcla de reacción líquida en el extremo del lecho fijo del catalizador que comprende dos fases líquidas, una fase (5) rica en propeno y una mezcla (6) de reacción líquida rica en agua y metanol que tiene una densidad mayor que la fase (5) líquida rica en propeno. La mezcla (6) de reacción líquida se separa por extracción con nitrógeno (7) en una columna (8) de separación por extracción. La mezcla (9) de reacción separada por extracción se calienta en un intercambiador (10) de calor donde una parte del propeno disuelto en la mezcla (9) de reacción separada por extracción se evapora para formar una corriente (11) de vapor. La corriente (12) de líquido resultante pasa a un primer evaporador (13) instantáneo equipado con un desnebulizador (14) donde la presión se reduce a 0,6 MPa. La fase (15) líquida obtenida en el primer evaporador instantáneo pasa a un segundo evaporador (16) instantáneo equipado con un desnebulizador (17) donde la presión se reduce aún más a 0,13 MPa. La fase (18) de vapor formada en el segundo evaporador (16) instantáneo se comprime con un compresor (19), se enfría en el condensador (20) y la corriente (21) resultante pasa al primer evaporador (13) instantáneo, donde el líquido de la corriente (21) se combina con el líquido formado por el líquido (12) de despresurización y el vapor de la corriente (21) se combina con la fase de vapor formada por el líquido (12) de despresurización. La fase (22) de vapor del primer evaporador (13) instantáneo se comprime con un compresor (23) y pasa a una sección inferior de una columna (24) de destilación C1 operada a 2,1 MPa. Una corriente (25) de propeno recuperada de líquido se obtiene del condensador (26) de columna como producto de cabeza. El fondo (27) de columna que comprende óxido de propeno, metanol y propeno disuelto pasa al primer evaporador (13) instantáneo. El gas (28) separado por extracción de la columna (8) de separación por extracción se enfría en un condensador (29) para obtener un condensado (30) separador por extracción y una corriente (31) de gas residual. Una corriente (11) de vapor, un condensado (30) separador por extracción y la fase (5) líquida rica en propeno pasan a la sección inferior de la columna (24) de destilación C1 para recuperar el propeno contenido en estas corrientes.

Una parte (32) de la corriente (25) de propeno recuperado pasa a una columna (33) de destilación C2 operada a 2,1 MPa donde se elimina el propano con el producto (34) de fondo enriquecido en propano. La parte (35) remanente de la corriente (25) de propano recuperado regresa al reactor (3) como parte de la fuente (1) de propeno. El material (36) de partida de propeno se suministra a la columna (33) de destilación C2 cerca de la parte superior de la columna y el producto (37) de cabeza del condensador (38) de columna pasa al reactor (3) de epoxidación como parte de la fuente (1) de propeno.

La corriente (31) de gas residual de la columna (8) de separación por extracción y los gases (39, 40) no condensados de los condensadores (26, 38) de columna pasan a una columna (41) de absorción, donde el propeno se absorbe en una corriente (42) del metanol recuperado a una presión de 2,0 MPa. La corriente (43) de metanol resultante cargada con propeno regresa al reactor (3) de epoxidación como parte del disolvente (4) de metanol y la corriente (44) de gas residual empobrecida en propeno se descarga.

La fase (45) líquida obtenida en el segundo evaporador instantáneo pasa a una columna (46) de preseparación, donde se separa por medio de destilación para proporcionar una corriente (47) de cabeza que comprende óxido de propeno, metanol y propeno residual y un producto (48) de fondo que comprende metanol, agua y peróxido de hidrógeno no reactado. Una corriente (49) de líquido que comprende óxido de propeno y metanol se condensa en el condensador (50) y el propeno se separa por extracción de la corriente (49) de líquido en la columna (51) de separación por extracción de propeno con la corriente (52) de cabeza, que se combina con la corriente (47) de cabeza de la columna de preseparación. El propeno se elimina con el vapor (53) residual del condensador (50), que regresa al segundo evaporador (16) instantáneo. La corriente (54) de fondo de la columna (51) de separación por extracción de propeno pasa a la columna (55) de óxido de propeno donde se somete a una destilación extractiva utilizando una disolución (56) acuosa que comprende hidracina como disolvente de extracción. El óxido (57) de propeno purificado se obtiene como producto de cabeza.

La corriente (58) de fondo de la columna de óxido de propeno, que comprende agua y metanol, se combina con el producto (48) de fondo de la columna de preseparación y pasa a un reactor (59) de hidrogenación donde se hidrogena con hidrógeno (60) en presencia de un catalizador de hidrogenación para eliminar el peróxido de hidrógeno no reactado y los subproductos de compuestos de carbonilo. La corriente (61) hidrogenada pasa a la columna (62) de destilación de metanol, donde se separa en un producto (63) de cabeza de metanol y un producto (64) de fondo que comprende agua y subproductos que se descarga. El producto (63) de cabeza de metanol pasa sobre un intercambiador (65) de cationes en forma de hidrógeno para eliminar trazas de amina orgánicas para proporcionar un corriente (66) de metanol recuperado. Parte de la corriente (66) de metanol recuperado pasa como la corriente (42) a la columna (41) de absorción y el remanente, combinado con metanol de estructura, pasa como corriente (67) al reactor (3) de epoxidación.

Ejemplos

Ejemplo 1

El consumo energético para recomprimir el propeno, vaporizado durante la reducción de presión de la mezcla de reacción de epoxidación, a la presión de trabajo de la columna (24) de destilación C1 se calculó con el programa de simulación Aspen Plus de Aspen Technology para un proceso como se muestra en las Figuras 1 y 2 que produce óxido de propeno a 41,3 t/h, operado con una relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno en la etapa de epoxidación de 4,5, una presión de 2,4 MPa en la etapa de reacción, una reducción de presión a 0,73 MPa en la primera etapa de reducción de presión, una reducción de presión a 0,16 MPa en la segunda etapa de reducción de presión y una presión de 2,27 MPa en la columna de destilación C1. El consumo energético para recomprimir el propeno se calculó como 2,82 MW.

Ejemplo 2

El cálculo del Ejemplo 1 se repitió para una reducción de presión de único estadio en lugar de una reducción de presión de dos estadios y una compresión de único estadio correspondiente. El consumo energético para recomprimir el propeno se calculó como 5,06 MW.

Lista de signos de referencia:

- 1 Fuente de propeno
- 2 Peróxido de hidrógeno
- 3 Reactor de epoxidación
- 4 Disolvente de metanol

- 5 Fase líquida rica en propeno
- 6 Mezcla de reacción líquida rica en agua y metanol
- 7 Nitrógeno
- 8 Columna de separación por extracción
- 5 9 Mezcla de reacción separada por extracción
- 10 Intercambiador de calor
- 11 Corriente de vapor del intercambiador (10) de calor
- 12 Corriente de líquido del intercambiador (10) de calor
- 13 Primer evaporador instantáneo
- 10 14 Desnebulizador
- 15 Fase líquida obtenida en el primer evaporador instantáneo
- 16 Segundo evaporador instantáneo
- 17 Desnebulizador
- 18 Fase de vapor obtenida en el segundo evaporador instantáneo
- 15 19 Compresor
- 20 Condensador
- 21 Corriente del condensador (20)
- 22 Fase de vapor del primer evaporador instantáneo
- 23 Compresor
- 20 24 Columna de destilación C1
- 25 Corriente de propeno recuperado
- 26 Condensador de columna de la columna de destilación C1
- 27 Fondo de columna de la columna de destilación C1
- 28 Gas separado por extracción
- 25 29 Condensador
- 30 Condensado del separador por extracción
- 31 Corriente de gas residual
- 32 Parte de la corriente (25) de propeno recuperado
- 33 Columna de destilación C2
- 30 34 Producto de fondo de la columna de destilación C2
- 35 Parte remanente de la corriente (25) de propeno recuperado
- 36 Material de partida de propeno
- 37 Producto de cabeza de la columna de destilación C2
- 38 Condensador de columna de la columna de destilación C2

- 39 Gas no condensado del condensador (26) de columna
 - 40 Gas no condensado del condensador (28) de columna
 - 41 Columna de absorción
 - 42 Corriente de metanol recuperado
 - 5 43 Corriente de metanol cargada con propeno
 - 44 Corriente de gas residual empobrecida en propeno
 - 45 Fase líquida obtenida en el segundo evaporador instantáneo
 - 46 Columna de preseparación
 - 47 Corriente de cabeza de la columna de preseparación
 - 10 48 Producto de fondo de la columna de preseparación
 - 49 Corriente de líquido que comprende óxido de propeno y metanol
 - 50 Condensador
 - 51 Columna de separación por extracción de propeno
 - 52 Corriente de cabeza de la columna de separación por extracción de propeno
 - 15 53 Vapor residual del condensador (50)
 - 54 Corriente de fondo de la columna de separación por extracción de propeno
 - 55 Columna de óxido de propeno
 - 56 Disolución acuosa que comprende hidracina
 - 57 Óxido de propeno purificado
 - 20 58 Corriente de fondo de la columna de óxido de propeno
 - 59 Reactor de hidrogenación
 - 60 Hidrógeno
 - 61 Corriente hidrogenada
 - 62 Columna de destilación de metanol
 - 25 63 Producto de cabeza de metanol de la columna de destilación de metanol
 - 64 Producto de fondo de metanol de la columna de destilación de metanol
 - 65 Intercambiador de cationes
 - 66 Corriente de metanol recuperado
 - 67 Corriente al reactor (3) de epoxidación
- 30

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende
 - a) reaccionar de manera continua una fuente de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación en una etapa de presión de al menos 1,9 MPa, utilizando propeno en exceso en relación al peróxido de hidrógeno, para proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende propeno no reactado;
 - b) someter la mezcla de reacción líquida a una serie de al menos dos etapas de reducción de presión secuenciales, la serie comprende una primera etapa de reducción de presión y al menos una última etapa de reducción de presión, cada etapa de reducción de presión reduce la presión de una presión inicial a una presión final y proporciona una fase de vapor, que comprende propeno no reactado, y una fase líquida a la presión final, la presión final de la última etapa de reducción de presión es inferior a 0,3 MPa;
 - c) comprimir para cada etapa de reducción de presión la fase de vapor proporcionada por dicha etapa en una etapa de compresión para proporcionar una fase de vapor comprimido que tiene al menos la presión inicial de dicha etapa de reducción de presión, combinar para cada etapa de reducción de presión, excepto la última etapa de reducción de presión, la fase de vapor proporcionada por dicha etapa con fase de vapor comprimido de la subsecuente etapa de reducción de presión antes de realizar dicha etapa de compresión;
 - d) condensar la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión en una etapa de condensación para recuperar propeno no reactado y reciclar al menos parte del propeno no reactado recuperado a la etapa de reacción; y
 - e) separar óxido de propeno de la fase líquida proporcionada en la última etapa de reducción de presión.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde dichas etapas de reducción de presión se llevan a cabo en evaporadores instantáneos.
3. El proceso de la reivindicación 2, en donde dichos evaporadores instantáneos comprenden desnebulizadores que eliminan las nanogotas de líquido de dicha fase de vapor.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde, para cada etapa de reducción de presión excepto la primera etapa de reducción de presión, dicha fase de vapor comprimido se enfría y el líquido condensado por medio de refrigeración se combina con la fase líquida obtenida en la etapa de reducción de presión precedente.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la mezcla de reacción líquida de la etapa de reacción se calienta en una etapa de evaporación a una presión de evaporación de al menos 2,1 MPa y a una temperatura de entre 5 a 20 °C sobre el punto de ebullición del propeno a dicha presión de evaporación para proporcionar una corriente de vapor de propeno antes de someter dicha mezcla de reacción líquida a la serie de etapas de reducción de presión y dicha corriente de vapor de propeno pasa a la etapa de condensación.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la etapa de condensación se lleva a cabo en una columna de destilación C1, la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión se suministra a una sección inferior de dicha columna de destilación y una corriente que comprende propeno no reactado se retira como producto de cabeza.
7. El proceso de la reivindicación 5, en donde la etapa de condensación se lleva a cabo en una columna de destilación C1, la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión y la corriente de vapor de propeno de la etapa de evaporación se suministran a una sección inferior de dicha columna de destilación y una corriente que comprende propeno no reactado se retira como producto de cabeza.
8. El proceso de la reivindicación 6 o 7, en donde el producto de fondo de la columna de destilación C1 se suministra a la primera etapa de reducción de presión.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la fuente de propeno comprende propano, parte o todo del propeno no reactado recuperado en la etapa de condensación se suministra a una columna de destilación C2 que proporciona un producto de fondo enriquecido en propano y un producto de cabeza que se recicla a la etapa de reacción.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el catalizador de epoxidación es una silicalita de titanio y la fuente de propeno reacciona con peróxido de hidrógeno en un disolvente de metanol para proporcionar una mezcla de reacción líquida que comprende metanol.

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde la mezcla de reacción líquida de la etapa de reacción se separa por extracción con un gas inerte en una columna de separación por extracción antes de someterla a una etapa de evaporación o la serie de etapas de reducción de presión, que proporciona un gas separado por extracción que comprende propeno, oxígeno y gas inerte.
- 5 12. El proceso de la reivindicación 11, en donde dicho gas separado por extracción se enfría para condensar un condensado del separador por extracción, la etapa de condensación se lleva a cabo en una columna de destilación C1, la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión y el condensado del separador por extracción se suministran a una sección inferior de dicha columna de destilación y una corriente que comprende propeno no reactado se retira como producto de cabeza.
- 10 13. El proceso de la reivindicación 11 o 12, en donde una corriente de metanol se separa de la fase líquida proporcionada por la primera etapa de reducción de presión, el gas separado por extracción se pone en contacto con dicha corriente de metanol en una etapa de absorción que proporciona un gas separado por extracción empobrecido en propeno y una cadena de metanol enriquecida en propeno y la corriente de metanol enriquecida en propeno pasa a la etapa de reacción.
- 15 14. El proceso de la reivindicación 13, en donde el gas residual de la etapa de condensación pasa a la etapa de absorción.
- 20 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde se utiliza propeno en la etapa de reacción en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno, dicha fase líquida adicional se separa de la mezcla de reacción líquida después de la etapa de reacción, la etapa de condensación se lleva a cabo en una columna de destilación C1, la fase de vapor comprimido de la primera etapa de reducción de presión y la fase líquida adicional se suministran a una sección inferior de dicha columna de destilación C1 y una corriente que comprende propeno no reactado se retira como producto de cabeza.

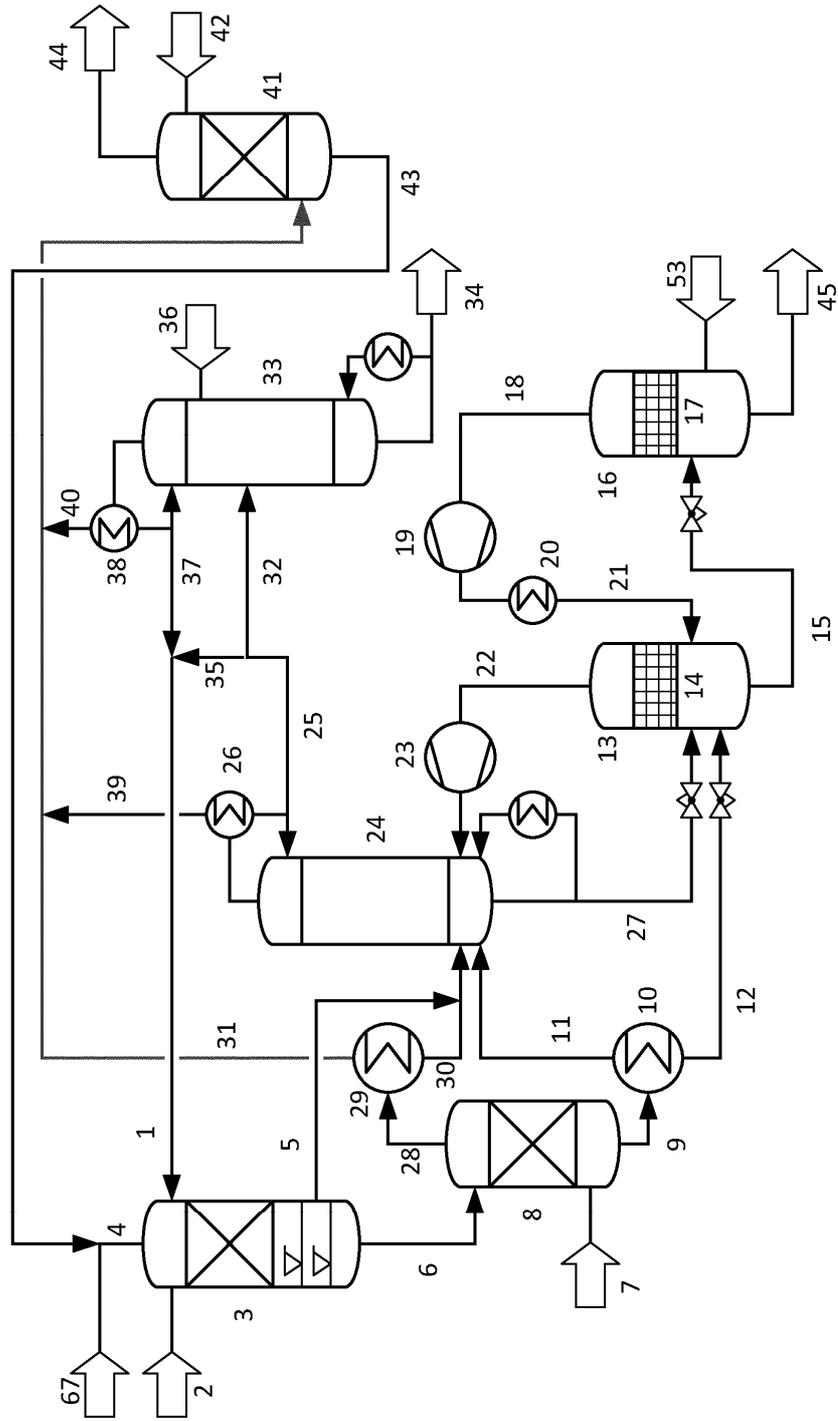


Fig. 1

Fig. 2

