

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 261**

51 Int. Cl.:

C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2016 PCT/EP2016/058638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2016 WO16173887**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2016 E 16717157 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3288927**

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

30 Prioridad:

28.04.2015 EP 15165410

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

05.03.2020

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:

**JAHN, ROBERT;
WÖLL, WOLFGANG;
JAEGER, BERND y
PASCALY, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 261 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la epoxidación de propeno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente metanólico, en el que el metanol se recupera. La epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio es conocida desde el documento EP 0100119 A1. La epoxidación se lleva a cabo habitualmente en presencia de un disolvente metanólico para lograr velocidades de reacción elevadas. El tratamiento de la mezcla de reacción, separando propeno sin reaccionar y óxido de propeno, y la destilación subsiguiente de una mezcla que comprende metanol y agua como los componentes principales para la recuperación de metanol se han descrito en la técnica anterior, por ejemplo en los documentos WO 01/57010, WO 02/02544, WO 02/02545, WO 2004/009566 y WO 2006/066673.

Ahora se ha encontrado que la operación de una columna de destilación continua que separa metanol de una mezcla que comprende metanol y agua, mezcla la cual se ha obtenido separando propeno sin reaccionar y óxido de propeno de la mezcla de reacción que resulta de la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita y un disolvente metanólico, se puede alterar mediante formación de espuma en el interior de la columna, lo que afecta gravemente a la eficiencia de la separación y a la capacidad de la columna. Este problema de formación de espuma no se ha reconocido en la técnica anterior. Se ha encontrado además que tal formación de espuma se puede evitar efectivamente añadiendo un desespumante líquido, que tiene una tensión superficial en la interfaz líquido-aire menor que el metanol, y formando una fase líquida separada en la columna, en o por encima del punto de alimentación a la columna.

Por lo tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la epoxidación de propeno, que comprende las etapas

a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente metanólico;

b) separar propeno sin reaccionar y óxido de propeno de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a), para proporcionar una mezcla de disolventes que comprende metanol y agua con una cantidad combinada de metanol y agua de al menos 90% en peso; y

c) alimentar la mezcla de disolventes obtenida en la etapa b) como una corriente de alimentación a una columna de destilación de metanol que opera continuamente, en un punto de alimentación en la sección central de dicha columna que proporciona un producto de la parte superior que comprende al menos 90% en peso de metanol y un producto del fondo que comprende al menos 90% en peso de agua;

en el que se añade a la columna de destilación de metanol, en o por encima del punto de alimentación, un desespumante líquido que tiene una solubilidad en la corriente de alimentación de menos de 10 mg/kg a 25°C y una tensión superficial en la interfaz líquido-aire de menos de 22 mN/m a 20°C, en una cantidad que excede la solubilidad del desespumante líquido en la corriente de alimentación.

En la etapa a) del procedimiento de la invención, el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente metanólico, para proporcionar una mezcla de reacción que contiene óxido de propeno. El propeno se puede usar como una mezcla técnica con propano, que contiene preferiblemente de 0,1 a 15% en volumen de propano. El peróxido de hidrógeno se puede usar como una disolución acuosa, que contiene preferiblemente de 30 a 75% en peso de peróxido de hidrógeno, y lo más preferible de 40 a 70% en peso. El catalizador de silicalita de titanio tiene preferiblemente una estructura cristalina de MFI o MEL, y muy preferiblemente se usa silicalita 1 de titanio con estructura de MFI, como se conoce desde el documento EP 0100119 A1. El catalizador de silicalita de titanio se emplea preferiblemente como un catalizador conformado en forma de gránulos, extrusados o cuerpos conformados. Para el procedimiento de formación, el catalizador puede contener 1 a 99% de un aglutinante o material soporte, siendo adecuados todos los aglutinantes y materiales soporte de forma que no reaccionen con peróxido de hidrógeno o con el epóxido en las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación, prefiriéndose la sílice como aglutinante. Los extrusados con un diámetro de 1 a 5 mm se usan preferiblemente como catalizadores de lecho fijo. El disolvente metanólico puede ser un metanol de grado técnico, una corriente de disolvente recuperada en el tratamiento de la mezcla de reacción de epoxidación, o una mezcla de ambos.

La reacción de epoxidación de la etapa a) se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 30 a 80°C, más preferiblemente a 40 a 60°C, y una presión de 0,5 a 5 MPa, más preferiblemente 1,5 a 3,5 MPa. La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente con adición de amoníaco para mejorar la selectividad por el óxido de propeno, como se describe en el documento EP 0230949 A2. El amoníaco se añade preferiblemente en una cantidad de 100 a 3000 ppm, con base en el peso de peróxido de hidrógeno. La epoxidación se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de lecho fijo haciendo pasar una mezcla que comprende propeno, peróxido de hidrógeno y metanol sobre el lecho fijo catalítico. El reactor de lecho fijo está equipado preferiblemente con medios de refrigeración, y se enfría con un medio refrigerante líquido. El perfil de temperatura dentro de este reactor se mantiene preferiblemente de manera que la temperatura del medio refrigerante de los medios de refrigeración es al

menos 40°C, y la temperatura máxima en el lecho catalítico es 60°C como máximo, preferiblemente 55°C. La mezcla de la reacción de epoxidación se hace pasar preferiblemente a través del lecho catalítico en un modo de flujo descendente, preferiblemente con una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, más preferiblemente 5 a 50 m/h, lo más preferido 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación de caudal volumétrico/sección transversal del lecho catalítico. Adicionalmente, se prefiere hacer pasar la mezcla de reacción a través del lecho catalítico con una velocidad espacial horaria (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente 1,3 a 15 h⁻¹. Se prefiere particularmente mantener el lecho catalítico en un estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación. Las condiciones adecuadas para mantener el estado del lecho percolador durante la reacción de epoxidación se describen en el documento WO 02/085873, en la página 8, línea 23, a la página 9, línea 15. El propeno se emplea preferiblemente en exceso con respecto al peróxido de hidrógeno, a fin de lograr una conversión elevada del peróxido de hidrógeno, escogiéndose la relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 30. El disolvente metanólico se usa preferiblemente en la epoxidación en una relación en peso de 0,5 a 20 con respecto a la cantidad de disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. La cantidad de catalizador empleada puede variar dentro de límites amplios, y se escoge preferiblemente de manera que se logre un consumo de peróxido de hidrógeno de más de 90%, preferiblemente más de 95%, en 1 minuto a 5 horas en las condiciones de la reacción de epoxidación empleadas. Muy preferiblemente, la reacción de epoxidación se lleva a cabo con un lecho fijo catalítico mantenido en un estado de lecho percolador a una presión próxima a la presión de vapor de propeno a la temperatura de reacción, usando un exceso de propeno que proporcione una mezcla de reacción que comprenda dos fases líquidas, una fase rica en metanol y una fase líquida rica en propeno. Dos o más reactores de lecho fijo se pueden hacer funcionar en paralelo o en serie, a fin de ser capaces de operar el procedimiento de oxidación de forma continua cuando se regenera el catalizador de epoxidación. La regeneración del catalizador de epoxidación se puede llevar a cabo mediante calcinación, mediante tratamiento con un gas calentado, preferiblemente un gas que contiene oxígeno, o mediante un lavado con disolvente, preferiblemente mediante la regeneración periódica descrita en el documento WO 2005/000827.

En la etapa b) del procedimiento de la invención, el propeno sin reaccionar y el óxido de propeno formado en la etapa a) se separan de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a) para proporcionar una mezcla de disolventes que comprende metanol y agua con una cantidad combinada de metanol y agua de al menos 90% en peso. El propeno sin reaccionar se puede separar mediante destilación o mediante despresurización, preferiblemente en un evaporador instantáneo. El óxido de propeno formado en la etapa a) se puede separar mediante destilación. Preferiblemente, el propeno sin reaccionar se separa mediante despresurización a una presión de 0,16 a 0,30 MPa, seguido de una etapa de destilación de óxido de propeno en la que un producto de la parte superior, que contiene óxido de propeno y de 20 a 60% del metanol contenido en la mezcla de reacción resultante en la etapa a), se separa de un producto del fondo que contiene agua y el resto del metanol. Este producto del fondo se puede alimentar como mezcla de disolventes a la etapa c) del procedimiento de la invención.

En una realización preferida, el producto de la parte superior procedente de la etapa de destilación de óxido de propeno, opcionalmente tras eliminar mediante destilación el propeno residual, se somete a una destilación extractiva usando agua como disolvente de extracción. El producto del fondo de la destilación extractiva, que comprende metanol y agua, se combina después con el producto del fondo de la etapa de destilación de óxido de propeno para dar una mezcla de disolventes que contiene metanol y agua en una cantidad combinada de al menos 90% en peso. Esta mezcla de disolventes se puede alimentar directamente a la etapa c) del procedimiento de la invención. La destilación extractiva se lleva a cabo preferiblemente con alimentación adicional de un compuesto que contiene un grupo NH₂ sin sustituir y capaz de reaccionar con acetaldehído durante la destilación extractiva, como se describe en el documento WO 2004/048335.

En una realización preferida, la mezcla de disolventes que comprende metanol y agua, obtenida eliminando propeno sin reaccionar y el producto de óxido de propeno, se somete a una hidrogenación catalítica con hidrógeno para eliminar peróxido de hidrógeno sin reaccionar que permanece desde la etapa a), como se describe en el documento WO 03/093255.

En la etapa c) del procedimiento de la invención, la mezcla de disolventes separada en la etapa b), que comprende metanol y agua con una cantidad combinada de al menos 90% en peso, se alimenta como una corriente de alimentación a un punto de alimentación en la sección central de la columna de destilación de metanol. La columna de destilación de metanol se opera continuamente para proporcionar un producto de la parte superior que comprende al menos 90% en peso de metanol y un producto del fondo que comprende al menos 90% en peso de agua. La columna de destilación de metanol puede ser una columna de platos, una columna empaquetada, o una columna con un empaquetamiento estructurado, y preferiblemente tiene de 10 a 40 etapas teóricas de separación. La columna de destilación de metanol opera preferiblemente a una presión de 0,1 a 1,2 MPa.

A la columna de destilación de metanol, en o por encima del punto de alimentación, se añade un desespumante líquido que tiene una solubilidad en la corriente de alimentación de menos de 10 mg/kg a 25°C y una tensión superficial en la interfaz líquido-aire de menos de 22 mN/m a 20°C. El desespumante líquido se añade en una cantidad que excede la solubilidad del desespumante líquido en la corriente de alimentación. El desespumante líquido se añade preferiblemente en una cantidad de no más de 50 wppm y no menos de 2 wppm, calculado sobre la base de la corriente de alimentación. Una baja solubilidad en la corriente de alimentación y una adición de desespumante en una cantidad que excede la solubilidad son esenciales para lograr la supresión suficiente de la

espuma en la columna de destilación de metanol. Sin estar atados por la teoría, creemos que ambos factores son necesarios para mantener una segunda fase líquida rica en desespumante en la sección de la columna por debajo del punto de alimentación, y que la presencia de tal segunda fase líquida es necesaria para la supresión eficaz de la espuma en el interior de la columna de destilación. Una tensión superficial baja de menos de 22 mN/m es también esencial para lograr la supresión suficiente de espuma en la columna de destilación de metanol. Los desespumantes que tienen una mayor tensión superficial proporcionan una supresión insuficiente de la espuma en la columna de destilación de metanol, incluso si son eficaces para la supresión de espuma con disoluciones acuosas tales como un producto del fondo de la columna que contiene menos de 3% en peso de metanol. La adición del desespumante líquido en o por encima del punto de alimentación es también importante para lograr una supresión suficiente de la espuma en la columna de destilación de metanol, y la adición del desespumante al evaporador de la columna no suprimirá la formación de espuma en el interior de la columna.

El desespumante líquido comprende preferiblemente un polidimetilsiloxano, y más preferiblemente comprende más de 5% en peso de polidimetilsiloxano. El polidimetilsiloxano tiene preferiblemente una viscosidad a 20°C de 500 a 1000 mPa*s, determinada con un viscosímetro de bola descendente según DIN 53015. El desespumante líquido puede comprender adicionalmente partículas de sílice hidrofobizadas, preferiblemente partículas de sílice amorfa hidrofobizadas, y más preferiblemente partículas de sílice pirolizada hidrofobizadas. Los más preferidos son desespumantes líquidos que comprenden más de 5% en peso de polidimetilsiloxano en combinación con 0,5 a 4% en peso de partículas de sílice pirolizada hidrofobizadas. El desespumante líquido se añade preferiblemente en forma de una emulsión acuosa, que contiene preferiblemente de 5 a 25% en peso de desespumante líquido disperso en una fase acuosa. Las emulsiones acuosas adecuadas que comprenden un polidimetilsiloxano y partículas de sílice pirolizada hidrofobizadas están comercialmente disponibles, por ejemplo TEGO® Antifoam WM 20 de Evonik Industries y DOW CORNING® DB-110A (EU) emulsión antiespumante de Dow Corning.

El producto de la parte superior obtenido en la etapa c), que comprende al menos 90% en peso de metanol, se recicla preferiblemente a la etapa a) y se usa como disolvente metanólico en la reacción de epoxidación de la etapa a).

En una realización preferida del procedimiento, se añade un ácido en la etapa c), en o por encima del punto de fusión, en una cantidad suficiente para protonar todo el amoníaco y las aminas contenidas en la corriente de alimentación. El ácido puede ser un ácido mineral, o un ácido carboxílico. Los ácidos minerales adecuados son ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido perclórico. Los ácidos minerales preferidos son ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Los ácidos carboxílicos se seleccionan preferiblemente de ácidos mono- o dicarboxílicos de C1 a C12, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, o ácido dodecanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico o ácido fumárico. El ácido carboxílico más preferido es ácido acético. El ácido más preferido es ácido sulfúrico. El ácido se puede introducir en la columna de destilación de metanol separadamente de la corriente de alimentación, combinado con la corriente de alimentación, o combinado con el desespumante líquido. Preferiblemente, el ácido se añade mezclado con el desespumante líquido. La adición de un ácido evita reciclar aminas con el disolvente metanólico, y de ese modo reduce la desactivación del catalizador de silicalita de titanio por aminas orgánicas. La adición del ácido mezclado con el desespumante líquido simplifica el diseño y operación de la columna de destilación de metanol.

Ejemplos

Ejemplo 1 (para referencia solamente)

En una planta piloto operada continuamente, se hizo pasar una mezcla que comprende propeno y peróxido de hidrógeno en un disolvente metanólico a través de un lecho fijo que contiene un catalizador de silicalita de titanio. El propeno sin reaccionar y el óxido de propeno se separaron de la mezcla de reacción resultante mediante reducción de la presión y destilación, y se recuperó una mezcla de disolventes que comprende 79% en peso de metanol, 18,6% en peso de agua, 1% en peso de 1,2-propanodiol, 0,5% en peso de 1-metoxi-2-propanol, 0,5% en peso de 2-metoxi-1-propanol y 0,3% en peso de otros subproductos.

Se alimentaron 4,5 kg/h de esta mezcla de disolventes como una corriente de alimentación a la sección central de una columna de rectificación que tiene 30 etapas. Se añadieron 10-50 ml/h de una disolución acuosa al 10% en peso de ácido sulfúrico a la corriente de alimentación inmediatamente antes de añadirla a la columna. La columna de rectificación se operó continuamente a una presión de 0,6 MPa y una temperatura del fondo de 155 a 160°C, proporcionando un producto de la parte superior que contiene más de 90% en peso de metanol y un producto del fondo que contiene más de 90% en peso de agua. Durante la operación de la columna, se observó formación de espuma en la sección de separación de la columna.

Ejemplo 2

Se repitió el ejemplo 1 añadiéndose 20 mg/kg del desespumante TEGO® Antifoam WM 20 a la corriente de alimentación. El desespumante TEGO® Antifoam WM 20 tiene una tensión superficial en la interfaz líquido-aire de

20 mN/m a 20°C, y es insoluble en agua y metanol. No se observó formación de espuma durante la operación de la columna.

Ejemplo 3 (para referencia solamente)

- 5 Se repitió el ejemplo 1, añadiéndose 20 mg/kg del desespumante TEGO® Antifoam 2290 a la corriente de alimentación. El desespumante TEGO® Antifoam 2290 tiene una tensión superficial en la interfaz líquido-aire de 30 mN/m a 20°C, y es insoluble en agua y metanol. Se observó formación de espuma durante la operación de la columna.

Ejemplo 4 (para referencia solamente)

- 10 Se repitió el ejemplo 1, añadiéndose 20 mg/kg del desespumante TEGILOXAN 1000 a la corriente de alimentación. El desespumante TEGILOXAN 1000 tiene una solubilidad en la corriente de alimentación de más de 10 mg/kg a 25°C, y una tensión superficial en la interfaz líquido-aire de 20 mN/m a 20°C. Se observó formación de espuma durante la operación de la columna.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la epoxidación de propeno, que comprende las etapas
- 5 a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente metanólico;
- b) separar propeno sin reaccionar y óxido de propeno de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a), para proporcionar una mezcla de disolventes que comprende metanol y agua con una cantidad combinada de metanol y agua de al menos 90% en peso; y
- 10 c) alimentar la mezcla de disolventes obtenida en la etapa b) como una corriente de alimentación a una columna de destilación de metanol que opera continuamente, en un punto de alimentación en la sección central de dicha columna que proporciona un producto de la parte superior que comprende al menos 90% en peso de metanol y un producto del fondo que comprende al menos 90% en peso de agua;
- en el que se añade a la columna de destilación de metanol, en o por encima del punto de alimentación, un desespumante líquido que tiene una solubilidad en la corriente de alimentación de menos de 10 mg/kg a 25°C y una tensión superficial en la interfaz líquido-aire de menos de 22 mN/m a 20°C, en una cantidad que excede la solubilidad del desespumante líquido en la corriente de alimentación.
- 15 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el desespumante líquido comprende un polidimetilsiloxano.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el desespumante líquido comprende más de 5% en peso de polidimetilsiloxano.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el desespumante líquido comprende partículas de sílice hidrofobizadas.
- 20 5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el desespumante líquido se añade en una cantidad de 2 a 50 wppm, calculado sobre la corriente de alimentación.
6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el producto de la parte superior obtenido en la etapa c) se recicla a la etapa a).
- 25 7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el desespumante líquido se añade a la corriente de alimentación antes de alimentar dicha corriente de alimentación a la columna de destilación de metanol.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se añade amoníaco en la etapa a).
9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se añade un ácido en la etapa c), en o por encima del punto de alimentación, en una cantidad suficiente para protonar todo el amoníaco y las aminas contenidos en la corriente de alimentación.
- 30 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el ácido se añade mezclado con el desespumante líquido.