

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 923**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 301/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2016 PCT/EP2016/078770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089516**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2016 E 16802026 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3380461**

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

30 Prioridad:

26.11.2015 EP 15196510

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

09.03.2020

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;

KOLBE, BÄRBEL;

DIETZ, HANS-CHRISTIAN;

BRENDEL, MARC;

JAEGER, BERND;

BÄRZ, MANFRED y

KLEIBER, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 923 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

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en el que se puede utilizar eficazmente un material de partida de propeno que contiene propano.

10 Antecedentes de la invención

La epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación se lleva a cabo habitualmente con un exceso molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno para evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno y lograr altas selectividades para el óxido de propeno. La epoxidación de propeno con un catalizador heterogéneo de silicalita de titanio se conoce por el documento EP 0 100 119 A1. La epoxidación de propeno con un catalizador homogéneo de manganeso se conoce por el documento WO 2011/063937. La epoxidación de propeno con un catalizador homogéneo de tungstofosfato se conoce por el documento US 5.274.140.

20 Para un uso eficaz de propeno, el propeno sin reaccionar debe recuperarse de la mezcla de reacción de la reacción de epoxidación y reciclarse a la reacción de epoxidación. Los grados comerciales de propeno contienen habitualmente propano como impureza debido a los procesos de fabricación utilizados para producir propeno. Dado que los catalizadores de epoxidación utilizados para epoxidar el propeno presentan poca o ninguna actividad para oxidar propano, el uso de un grado de propeno que contiene propano en un proceso de epoxidación con un reciclado de propeno conducirá a la acumulación de propano en el proceso. El reciclado eficaz de propeno requiere, por lo tanto, una separación de propano del propeno y una purga de propano del proceso. El documento WO 25 2005/103024 divulga el uso de una columna separadora C3 convencional para separar propano de una mezcla de propeno y propano recuperado de una descarga gaseosa de un proceso de epoxidación antes de reciclar el propeno a la epoxidación. Dicha columna separadora C3 convencional debe operar con una alta relación de reflujo que se traduce en un alto consumo de energía.

El documento WO 2004/018088 divulga la recuperación de propeno y propano a partir de una corriente de purga de proceso de óxido de propileno gaseoso mediante absorción en propano líquido seguida de separación en una columna separadora C3, proporcionando una corriente de vapor de cabeza que contiene el 31,2% en peso de propano y el 65,2% en peso de propano que se recicla a la producción de óxido de propileno. No obstante, debido al alto contenido de propano en la corriente de reciclado, este procedimiento conduce a una alta acumulación de propano en el proceso que requiere un equipo considerablemente más grande para la reacción de epoxidación y el tratamiento de la mezcla de reacción y aumenta el consumo de energía en el tratamiento de la mezcla de reacción.

40 El documento US 2006/058539 divulga un proceso de epoxidación de una olefina (preferentemente: propeno) por medio de hidroperóxido y la separación de propeno y propano en un separador C3 y la recirculación de propeno recuperado a la reacción de epoxidación.

45 Por lo tanto, existe aún la necesidad de un proceso para la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en el que se pueda utilizar un material de partida de propeno que contenga propano y se pueda purgar el propano del proceso con un equipo más reducido y un menor consumo de energía.

Sumario de la invención

50 Se ha encontrado ahora que cuando se lleva a cabo la epoxidación proporcionando una fracción de propano en el propeno sin reaccionar de 0,05 a 0,20 y se recupera el propeno sin reaccionar en una columna separadora C3 que se opera para proporcionar un vapor en la parte superior de la columna con una fracción de propano de al menos 0,04, el gasto adicional para equipos más grandes para la reacción de epoxidación y el tratamiento de la mezcla de reacción y el aumento del consumo de energía en el tratamiento de la mezcla de reacción se compensa con creces mediante la reducción del tamaño del equipo y del consumo de energía de la columna separadora C3 en comparación con un columna separadora C3 de operación convencional.

El objeto de la invención es, por lo tanto, un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende las etapas siguientes

- 60
- a) hacer reaccionar en continuo propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación, utilizando un exceso molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno, para proporcionar una mezcla de reacción que comprende óxido de propeno, propeno sin reaccionar y propano;
 - 65 b) separar el óxido de propeno y una corriente de propeno recuperado con un contenido total de propeno y propano superior al 90% en peso de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a);

c) alimentar la totalidad o parte de dicha corriente de propeno recuperado a una columna separadora C3 para separar propeno y propano y retirar una corriente de producto de cabeza empobrecida en propano con respecto a dicha corriente de propeno recuperado y una corriente de producto de fondo enriquecida en propano con respecto a dicho corriente de propeno recuperado de dicha columna; y

d) hacer pasar la corriente de producto de cabeza obtenida en la etapa c) a la etapa a);

en el que un material de partida de propeno que contiene propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de 0,002 a 0,10 se alimenta al proceso para la epoxidación de propeno; la mezcla de reacción proporcionada en la etapa a) comprende propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de 0,05 a 0,20; y la corriente de producto de cabeza retirada de la columna separadora C3 comprende propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de al menos 0,04.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1 a 3 muestran formas de realización preferidas del proceso de la invención.

La figura 1 muestra una forma de realización en la que el material de partida de propeno se alimenta directamente a la etapa de reacción a).

La figura 2 muestra una forma de realización en la que el material de partida de propeno se alimenta en forma de líquido a un punto de alimentación ubicado a menos de 10 etapas teóricas por debajo de la parte superior de la columna separadora C3.

La figura 3 muestra una forma de realización en la que el material de partida de propeno se alimenta a una columna rectificadora C3 de la etapa b).

Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención utiliza un material de partida de propeno que contiene propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de 0,002 a 0,10. La relación en masa es preferentemente de 0,003 a 0,08 y de la forma más preferida de 0,004 a 0,05. El material de partida de propeno contiene preferentemente menos del 1% en peso de componentes distintos de propeno y de propano, de forma más preferida menos del 0,1% en peso. Como material de partida de propeno son adecuados productos comerciales de propeno de grado químico y de propeno de grado polimérico.

En la etapa a) del proceso de la invención, el propeno se hace reaccionar en continuo 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, propeno sin reaccionar y propano. Se utiliza propeno en exceso con respecto al peróxido de hidrógeno, preferentemente con una relación molar inicial de propeno con respecto a peróxido de hidrógeno de 1,1:1 a 30:1, de forma más preferida de 2:1 a 10:1 y de la forma más preferida de 3:1 a 5:1. El propeno se utiliza preferentemente en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno a lo largo de la etapa a). El uso de un exceso de propeno proporciona una velocidad de reacción y una conversión de peróxido de hidrógeno elevadas y, al mismo tiempo, una selectividad elevada para el óxido de propeno.

El peróxido de hidrógeno se puede utilizar en forma de solución acuosa, que contiene preferentemente del 30 al 75% en peso de peróxido de hidrógeno y de la forma más preferida del 40 al 70% en peso.

El catalizador de epoxidación puede ser un catalizador homogéneo o un catalizador heterogéneo. Catalizadores de epoxidación homogéneos adecuados son complejos de manganeso con ligandos de nitrógeno polidentados, en particular ligandos de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano, tal como se conocen por el documento WO 2011/063937. Otros catalizadores de epoxidación homogéneos adecuados son heteropolitungstos y heteropolimolibdates, en particular politungstosfosfatos, tal como se conocen por el documento US 5.274.140, preferentemente sales de amonio cuaternario de un politungstosfosfato. Catalizadores de epoxidación heterogéneos adecuados son zeolitas de titanio que contienen átomos de titanio en posiciones de red de silicio. Preferentemente, se utiliza un catalizador de silicalita de titanio, preferentemente con una estructura cristalina MFI o MEL. De la forma más preferida, se utiliza un catalizador 1 de silicalita de titanio con estructura MFI tal como se conoce por el documento EP 0 100 119 A1. El catalizador de silicalita de titanio se emplea preferentemente como un catalizador conformado en forma de gránulos, materiales extruidos o cuerpos conformados. Para el proceso de conformación, el catalizador puede contener del 1 al 99% de un aglutinante o material vehículo, siendo todos los aglutinantes y materiales vehículo que no reaccionen con peróxido de hidrógeno o con óxido de propeno adecuados en las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación, siendo preferida la sílice como aglutinante. Los materiales extruidos con un diámetro de 1 a 5 mm se utilizan preferentemente como catalizadores de lecho fijo.

5 Cuando el catalizador de epoxidación es una silicalita de titanio, la alimentación de propeno se hace reaccionar preferentemente 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 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
10 reacción de epoxidación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 30 a 80 °C, de forma más preferida de 40 a 60 °C, y a una presión de 1,9 a 5,0 MPa, de forma más preferida de 2,1 a 3,6 MPa y de la forma más preferida de 2,4 a 2,8 MPa. La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferentemente con la adición de amoníaco para mejorar la selectividad del óxido de propeno tal como se describe en el documento EP 0 230 949 A2. El amoníaco se añade preferentemente en una cantidad de 100 a 3000 ppm con respecto al peso de peróxido de
15 hidrógeno. La epoxidación se lleva a cabo preferentemente en un reactor de lecho fijo haciendo 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 está equipado preferentemente con medios de refrigeración y se enfría con un medio de refrigeración líquido. Preferentemente, se utiliza un reactor de haz tubular enfriado con el lecho fijo de catalizador dispuesto dentro de los tubos y se mantiene mediante refrigeración un perfil de temperatura a lo largo del eje del tubo con temperaturas dentro de un intervalo inferior a 5 °C a lo largo de al menos el 80% de la longitud del lecho fijo de catalizador. La mezcla de reacción de epoxidación se hace pasar preferentemente a través del lecho de catalizador en modo de flujo descendente, preferentemente con una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, de forma más preferida de 5 a 50 m/h, de la forma más preferida de 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación del caudal volumétrico/sección transversal del lecho de catalizador. Adicionalmente, se
20 prefiere hacer pasar la mezcla de reacción a través del lecho de catalizador con una velocidad espacial líquida por hora (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferentemente de 1,3 a 15 h⁻¹. Se prefiere, en particular, mantener el lecho de catalizador en un estado de lecho de goteo durante la reacción de epoxidación. Las condiciones adecuadas para mantener el estado de lecho de goteo durante la reacción de epoxidación se divulgan en el documento WO 02/085873, de la página 8, línea 23, a la página 9, línea 15. El disolvente de metanol se utiliza preferentemente en la
25 epoxidación en una relación en peso de 0,5 a 20 con respecto a la cantidad de solución acuosa de peróxido de hidrógeno. La cantidad de catalizador empleada puede variar dentro de amplios límites y se elige preferentemente de forma que se logre un consumo de peróxido de hidrógeno superior al 90%, preferentemente superior al 95%, dentro de un periodo de 1 minuto a 5 horas en las condiciones de reacción de epoxidación empleadas. De la forma más preferida, la reacción de epoxidación se lleva a cabo con un lecho fijo de catalizador mantenido en un estado de lecho de goteo a una presión cercana a la presión de vapor del propeno a la temperatura de 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. Se pueden operar dos o más reactores de lecho fijo en paralelo o en serie para poder llevar a cabo el proceso de epoxidación en continuo cuando se regenera el catalizador de epoxidación. La regeneración del catalizador de epoxidación se puede llevar a cabo mediante calcinación, mediante
30 tratamiento con un gas calentado, preferentemente un gas que contiene oxígeno o mediante un lavado con disolvente, preferentemente mediante la regeneración periódica descrita en el documento WO 2005/000827.

En la etapa a) el propeno se hace reaccionar en presencia de propano introducido en el proceso de la invención con el material de partida de propeno. La cantidad de propano que se ha hecho pasar a la etapa a) y la relación molar inicial de propeno con respecto a peróxido de hidrógeno se eligen de forma que la mezcla de reacción proporcionada en la etapa a) comprenda propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de 0,05 a 0,20, preferentemente de 0,10 a 0,15.
40

En la etapa b) del proceso de la invención, el óxido de propeno y una corriente de propeno recuperado se separan de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a). La separación se lleva a cabo para proporcionar una corriente de propeno recuperado con un contenido total de propeno y propano superior al 90% en peso, preferentemente superior al 95% en peso. La separación del óxido de propeno y de la corriente de propeno recuperado se puede llevar a cabo mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como por destilación. La etapa de separación b) comprende preferentemente una etapa de separación de propeno con un producto de cabeza en una columna rectificadora C3 de un producto de fondo que comprende óxido de propeno. Preferentemente, la totalidad o parte del producto de cabeza de la columna rectificadora C3 se retira como corriente de propeno recuperado.
45
50

En la etapa b) la mezcla de reacción se somete preferentemente a una reducción de presión. El vapor de propeno formado por la reducción de presión puede volverse a comprimir y enfriarse para proporcionar la corriente de propeno recuperado por condensación. Preferentemente, el vapor de propeno formado por la reducción de presión se vuelve a comprimir y el vapor de propeno comprimido se alimenta a una columna rectificadora C3 en la que se separa para proporcionar la corriente de propeno recuperado como producto de cabeza y un producto de fondo que comprende óxido de propeno y otros componentes que tienen un punto de ebullición superior al del propeno, tales como un disolvente. El producto de fondo puede combinarse con la mezcla líquida remanente después de la reducción de presión.
55
60

Cuando se utiliza metanol como disolvente, la mezcla líquida remanente después de la reducción de presión se separa preferentemente por destilación en una columna de separación previa 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 sin reaccionar. La columna de separación previa se opera preferentemente para proporcionar un producto de cabeza que comprende del 20 al 60% del metanol contenido en la fase líquida de
65

la última etapa de reducción de presión. La columna de separación previa tiene preferentemente de 5 a 20 etapas de separación teóricas en la sección de destilación por arrastre y menos de 3 etapas de separación teóricas en una sección de rectificación y se opera de la forma más preferida sin reflujo y sin una sección de rectificación para minimizar el tiempo de residencia del óxido de propeno en la columna de separación previa. La columna de separación previa se opera preferentemente a una presión de 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 separación previa y el propeno se destila por arrastre preferentemente a partir del condensado resultante en una columna de destilación por arrastre de propeno que proporciona una corriente de fondo que comprende óxido de propeno y metanol que está esencialmente desprovista de propeno. El óxido de propeno se separa preferentemente de la corriente de fondo de la columna de destilación por arrastre de propeno en una destilación extractiva utilizando agua como disolvente de extracción. La destilación extractiva se lleva a cabo preferentemente con alimentación adicional de un compuesto reactivo que contiene un grupo NH₂ no sustituido y es capaz de reaccionar con acetaldehído durante la destilación extractiva, tal como se describe en el documento 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.

En la etapa c) del proceso de la invención, la totalidad o parte de la corriente de propeno recuperado se alimenta a una columna separadora C3 para separar propeno y propano y se retiran de la columna una corriente de producto de cabeza empobrecida en propano con respecto a la corriente de propeno recuperado y una corriente de fondo de producto enriquecida en propano con respecto a la corriente de propeno recuperado. La corriente de propeno recuperado se alimenta preferentemente a la columna separadora C3 en forma de líquido en un punto de alimentación ubicado en el tercio superior de la columna separadora C3. El punto de alimentación se encuentra ubicado preferentemente a menos de 35 etapas teóricas, de forma más preferida menos de 20 etapas teóricas, por debajo de la parte superior de la columna. Cuando no se alimenta ningún otro material a la columna separadora C3, la corriente de propeno recuperado se alimenta preferentemente en forma de líquido en la etapa superior de la columna. La columna separadora C3 puede comprender bandejas o empaquetamientos de columna discretos.

La columna separadora C3 se opera para proporcionar una corriente de producto de cabeza que comprende propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de al menos 0,04, preferentemente de 0,04 a 0,15, de forma más preferida de 0,05 a 0,12. La fracción de propano deseada en la corriente del producto de cabeza puede lograrse ajustando el número de etapas de separación en la sección de rectificación entre el punto de alimentación de la corriente de propeno recuperado y la parte superior de la columna y ajustando la relación de reflujo de la columna. La columna separadora C3 se opera preferentemente para proporcionar una corriente de producto de cabeza que tiene una relación en masa superior de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano que el material de partida de propeno. Operar la columna separadora C3 para proporcionar una corriente de producto de cabeza que tiene una fracción de propano superior que el material de partida de propeno permite aumentar el contenido de propano en la corriente de propano recuperado, lo que permite el uso de una columna separadora C3 más pequeña y reduce el consumo de energía necesario para operar la columna.

La columna separadora C3 se opera preferentemente para proporcionar una corriente de producto de fondo que tiene una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de al menos 0,8, preferentemente de 0,9 a 0,98.

En la etapa d) del proceso de la invención, la corriente de producto de cabeza obtenida en la etapa c) se hace pasar a la etapa a).

Preferentemente, solo una parte de la corriente de propeno recuperado se alimenta a la columna separadora C3 en la etapa c) y el resto se hace pasar a la etapa a). De forma más preferida, del 1 al 50% en peso de la corriente de propeno recuperado se alimenta a la columna separadora C3 y el resto se hace pasar a la etapa a). La fracción de la corriente de propeno recuperado que se alimenta a la columna separadora C3 se ajusta preferentemente para mantener una relación en masa constante de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano en la corriente de propeno recuperado. Alimentar solo una parte de la corriente de propeno recuperado a la columna separadora C3 permite el uso de una columna separadora de C3 de menor tamaño y reciclar una parte de la corriente de propeno recuperado directamente en la reacción de epoxidación aumenta el contenido de propano en la mezcla de reacción y en la corriente de propeno, lo que permite el uso de una columna separadora C3 que tiene menos etapas de separación y operar la columna a una relación de reflujo más baja que ahorra energía.

En el proceso de la invención, el material de partida de propeno puede alimentarse a diferentes etapas.

El material de partida de propeno se puede alimentar directamente a la etapa a) del proceso.

En una forma de realización preferida, la totalidad o parte del material de partida de propeno se alimenta a la columna separadora C3 de la etapa c). Preferentemente, al menos el 20% y de forma más preferida al menos el 50% del material de partida de propeno se alimenta a la columna separadora C3 de la etapa c) y el resto se alimenta a la etapa a), la etapa b) o ambas. De la forma más preferida, la totalidad del material de partida de propeno se alimenta a la columna separadora C3 de la etapa c). En esta forma de realización, la columna separadora C3 se

opera preferentemente para proporcionar una corriente de producto de cabeza que tiene una relación de masa más alta de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano que el material de partida de propeno. Operar la columna separadora C3 para proporcionar un vapor con una fracción de propano superior a la del material de partida de propeno tiene la ventaja de que el material de partida de propeno alimentado a la columna separadora C3 puede reemplazar la totalidad o parte del reflujo de la columna, lo que reduce el consumo de energía de la columna separadora C3. El material de partida de propeno se alimenta preferentemente en forma de líquido a la columna separadora C3 en un punto de alimentación ubicado por encima del punto de alimentación para la corriente de propeno recuperado. La alimentación de material de partida de propeno a la columna separadora C3 tiene la ventaja de eliminar las impurezas no volátiles y de alto punto de ebullición del material de partida de propeno sin la necesidad de equipamiento adicional. Cuando el material de partida de propeno no contiene una cantidad significativa de hidrocarburos C4+, es decir, hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono, el material de partida de propeno se alimenta preferentemente a la bandeja superior o a la parte superior del empaquetamiento superior de la columna separadora C3. Esta forma de realización también se puede utilizar para eliminar hidrocarburos C4+ con el producto de fondo de la columna separadora C3 cuando se utiliza un material de partida de propeno que comprende cantidades sustanciales de hidrocarburos C4+. Un material de partida de propeno que contiene cantidades significativas de hidrocarburos C4+ se alimenta preferentemente a la columna separadora C3 en un punto de alimentación ubicado al menos una etapa teórica por debajo de la parte superior de la columna, preferentemente de 5 a 12 etapas teóricas por debajo de la parte superior de la columna, para proporcionar una corriente de producto de cabeza con un bajo contenido de hidrocarburos C4+.

En otra forma de realización preferida del proceso de la invención, la etapa b) comprende separar la corriente de propeno recuperado como un producto de cabeza en una columna rectificadora C3 de un producto de fondo que comprende óxido de propeno, y la totalidad o parte del material de partida de propeno se alimenta a la columna rectificadora C3. Preferentemente, al menos el 20% y de forma más preferida al menos el 50% del material de partida de propeno se alimenta a la columna rectificadora C3 y el resto se alimenta a la columna separadora C3 de la etapa c). El material de partida de propeno se alimenta preferentemente en forma de líquido a la columna rectificadora C3 en un punto de alimentación ubicado a menos de 10 etapas teóricas desde la parte superior de la columna. Preferentemente, el material de partida de propeno se alimenta a la bandeja superior o a la parte superior del empaquetamiento superior de la columna rectificadora C3. En esta forma de realización, la corriente de propeno recuperado se alimenta preferentemente en forma de líquido a la etapa superior de la columna separadora C3. La alimentación de material de partida de propeno a la columna rectificadora C3 tiene la ventaja de eliminar las impurezas no volátiles y de alto punto de ebullición del material de partida de propeno sin aumentar el tamaño o el consumo de energía de la columna separadora C3. Esta forma de realización se emplea preferentemente cuando se utiliza un material de partida de propeno que comprende solo pequeñas cantidades de hidrocarburos C4+. La alimentación de material de partida de propeno a la columna rectificadora C3 permite reducir aún más el tamaño y el consumo de energía de la columna separadora C3 en comparación con la alimentación de material de partida de propeno directamente a la columna separadora C3.

Las figuras 1 a 3 muestran formas de realización preferidas del proceso de la invención.

La figura 1 muestra una forma de realización en la que el material de partida de propeno se alimenta directamente a la etapa de reacción a). En esta forma de realización, el material de partida de propeno (1), peróxido de hidrógeno (2) y un disolvente de metanol (3) se alimentan a una etapa de reacción (4), en la que el propeno y el peróxido de hidrógeno se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de epoxidación para proporcionar una mezcla de reacción (5) que comprende óxido de propeno, propeno sin reaccionar, propano, disolvente de metanol y agua. Esta mezcla de reacción se separa en una etapa de separación (6) en una corriente de propeno recuperado (7), un producto de óxido de propeno (8), una corriente de disolvente de metanol recuperado (9) que se recicla a la etapa de reacción (4), y una corriente acuosa (10). Una parte de la corriente de propeno recuperado (7) se alimenta a una columna separadora C3 (11) en un punto de alimentación (12) ubicado en el tercio superior de la columna separadora C3 (11) y el resto de la corriente de propeno recuperado (7) se recicla a la etapa de reacción (4). La columna separadora C3 (11) proporciona una corriente de producto de cabeza (13) empobrecida en propano con respecto a la corriente de propeno recuperado (7), que se hace pasar a la etapa de reacción (4), y una corriente de producto de fondo (14) enriquecida en propano con respecto a la corriente de propeno recuperado (7).

La forma de realización de la figura 2 difiere de la forma de realización de la figura 1 en que el material de partida de propeno (1) se alimenta en forma de líquido en un punto de alimentación (15) ubicado por encima del punto de alimentación (12) para la corriente de propeno recuperado en lugar de alimentarse a la etapa de reacción (4). La alimentación del material de partida de propeno en forma de líquido cerca de la parte superior de la columna separadora C3 evita que las impurezas de alto punto de ebullición y no volátiles del material de partida de propeno contaminen el catalizador de epoxidación y permite operar la columna separadora C3 con una baja relación de reflujo, lo que ahorra energía. Esta forma de realización es ventajosa cuando el material de partida de propeno contiene cantidades significativas de hidrocarburos C4+, debido a que la eliminación de los hidrocarburos C4+ en la columna separadora C3 previene que las olefinas C4+ contenidas en el material de partida de propeno se epoxiden en la etapa de reacción y evita problemas en la separación del producto de óxido de propeno (8) de hidrocarburos C4+ que tienen un punto de ebullición cercano al punto de ebullición del óxido de propeno.

La forma de realización de la figura 3 difiere de la forma de realización de la figura 2 en que el material de partida de propeno (1) no se alimenta a la columna separadora C3, sino a una columna rectificadora C3 (no mostrada) de la etapa de separación (6), separándose en la columna rectificadora C3 la corriente de propeno recuperado (7) como una corriente de cabeza de un producto de fondo que comprende óxido de propeno. Alimentar el material de partida de propeno a una columna rectificadora C3 de la etapa de separación (6) evita que las impurezas de alto punto de ebullición y no volátiles del material de partida de propeno contaminen el catalizador de epoxidación, permite el uso de una columna separadora C3 de tamaño pequeño y reduce el consumo de energía para la eliminación de propano. Esta forma de realización es ventajosa cuando el material de partida de propeno contiene solo pequeñas cantidades de hidrocarburos C4+.

Listado de signos de referencia:

1	Material de partida de propeno
15	2 Peróxido de hidrógeno
	3 Disolvente de metanol
20	4 Etapa de reacción
	5 Mezcla de reacción
	6 Etapa de separación
25	7 Corriente de propeno recuperado
	8 Producto de óxido de propeno
30	9 Disolvente de metanol recuperado
	10 Corriente acuosa
	11 Columna separadora C3
35	12 Punto de alimentación para propeno recuperado
	13 Corriente de producto de cabeza empobrecido en propano
40	14 Corriente de producto de fondo enriquecido en propano
	15 Punto de alimentación para material de partida de propeno

Ejemplos

45 Ejemplo 1

Material de partida de propeno alimentado a la columna separadora C3

Para la forma de realización de la figura 2 y una epoxidación con un catalizador de silicalita de titanio y un disolvente de metanol que proporciona una mezcla de reacción que contiene el 28,2% en peso de propeno y el 3,7% en peso de propano, se calcularon los parámetros de diseño y operación de la columna separadora C3 con el programa Aspen Plus® de Aspen Technology variando la fracción de propeno recuperado alimentado a la columna separadora C3. Los cálculos se realizaron para un material de partida de propeno que contenía el 97,5% en peso de propeno y el 2,5% en peso de propano. Se alimentan 32,5 t/h de material de partida de propeno líquido a la parte superior de una columna separadora C3 que tiene 101 etapas teóricas que se operan a 2,3 MPa. La etapa de reacción a) y la etapa de separación b) proporcionan una corriente de propeno recuperado de 135 t/h que contiene el 87,2% en peso de propeno y el 11,5% en peso de propano. Una fracción de esta corriente de propeno recuperado indicada en la tabla 1 se alimenta a la 12ª etapa teórica de la columna separadora C3 (contando desde la parte superior de la columna). La parte restante de la corriente de propeno recuperado se combina con la corriente del producto de cabeza de la columna separadora C3 y se recicla a la etapa de reacción a). Se retira un producto de fondo de la columna separadora C3 a una velocidad de 0,973 t/h y la relación de reflujo se ajusta para proporcionar un contenido de propeno del 7,8% en peso en el producto de fondo. La tabla 1 indica la velocidad de alimentación de propeno recuperado a la columna separadora C3 y los valores calculados para la fracción de masa de propano en la corriente de producto de cabeza, la relación de reflujo, la carga del calderín (potencia consumida por evaporación) y el diámetro de la columna.

Tabla 1

Resultados de los cálculos para la columna separadora C3 con material de partida de propeno alimentado a una columna separadora C3

5

Propeno recuperado alimentado a la columna separadora C3 en t/h	Fracción en masa de propano en la corriente de producto de cabeza	Carga del calderín en kW	Relación de reflujo	Diámetro de columna en m
15	0,037	11322	1,711	5,69
20	0,045	8503	0,822	4,32
25	0,051	7571	0,472	3,90
30	0,056	7226	0,287	3,75
35	0,061	7098	0,167	3,70
40	0,065	7059	0,078	3,68

Los resultados de los cálculos demuestran que operar la columna separadora C3 para proporcionar una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de al menos 0,04 en la corriente del producto de cabeza reduce el tamaño de la columna y la energía necesaria para operar la columna.

10

Ejemplo 2

Material de partida de propeno alimentado a la columna rectificadora C3

15

Se repitieron los cálculos del ejemplo 1, pero en lugar de alimentar el material de partida de propeno a la columna separadora C3, el material de partida de propeno líquido se alimenta a la primera etapa teórica (contando desde la parte superior de la columna) de una columna rectificadora C3 de la etapa de separación b), proporcionando como producto de cabeza una corriente de propeno recuperado de 167 t/h que contiene el 87,2% en peso de propeno y el 11,5% en peso de propano, una fracción de la cual se alimenta como líquido a la parte superior de la columna separadora C3. La tabla 2 proporciona la velocidad de alimentación del propeno recuperado a la columna separadora C3 y los valores calculados para la fracción en masa de propano en la corriente de producto de cabeza de la columna separadora C3, la relación de reflujo, la carga del calderín (potencia consumida por evaporación) y el diámetro de la columna.

20

25

Tabla 2

Resultados de los cálculos para la columna separadora C3 con material de partida de propeno alimentado a una columna rectificadora C3

Propeno recuperado alimentado a la columna separadora C3 en t/h	Fracción en masa de propano en la corriente de producto de cabeza	Carga del calderín en kW	Relación de reflujo	Diámetro de columna en m
10	0,033	30192	39,591	13,79
12	0,048	17898	18,371	8,55
20	0,078	9935	5,039	4,99
30	0,091	8124	2,191	4,15
40	0,098	7441	1,159	3,85
50	0,102	7081	0,629	3,69
60	0,104	6856	0,306	3,60
70	0,106	6703	0,090	3,53

30

Los resultados de los cálculos demuestran que alimentar el material de partida a una columna rectificadora de la etapa b) puede reducir adicionalmente el tamaño de la columna separadora C3 y la energía necesaria para operar la columna en comparación con la alimentación del material de partida a la columna separadora C3.

35

Ejemplo 3

Material de partida de propeno alimentado a la columna rectificadora C3

Se repitieron los cálculos del ejemplo 2 para alimentar una corriente de propeno recuperado de 70 t/h a la columna separadora C3 y proporcionar una corriente de producto de cabeza con una fracción en masa de propano de 0,106, variando el punto de alimentación a la columna separadora C3. La tabla 3 indica el punto de alimentación en etapas teóricas desde la parte superior de la columna separadora C3 y los valores calculados para la relación de reflujo, la carga del calderín (potencia consumida por evaporación) y el diámetro de la columna.

Tabla 3

Resultados de los cálculos para la columna separadora C3 con material de partida de propeno alimentado a la columna rectificadora C3 y la variación del punto de alimentación a la columna separadora C3

Punto de alimentación para propeno recuperado en etapas teóricas desde la parte superior de la columna	Carga del calderín en kW	Relación de reflujo	Diámetro de columna en m
1	6703	0,090	3,53
7	6862	0,116	3,60
12	7126	0,160	3,71
20	7820	0,274	4,01

Los resultados de los cálculos demuestran que para la forma de realización en la que se alimenta el material de partida de propeno a una columna rectificadora C3, alimentar el propeno recuperado a la columna separadora C3 en, o cerca de, la parte superior de la columna reduce el tamaño de la columna separadora C3 y la energía necesaria para operar la columna.

Ejemplo 4

Material de partida de propeno alimentado directamente a la etapa de reacción a)

Se repitieron los cálculos del ejemplo 1 para la forma de realización de la figura 1, alimentando el material de partida de propeno líquido a la reacción de epoxidación y alimentando la totalidad de la corriente de propeno recuperado a la 12ª etapa teórica de la columna separadora C3 (contando desde la parte superior de la columna). Se extrae un producto de fondo de la columna separadora C3 a una velocidad de 0,968 t/h con un contenido de propeno del 1,4% en peso en el producto de fondo y se reciclan 131,5 t/h de producto de cabeza con una fracción de masa de propano en la corriente de producto de cabeza de 0,110 a la etapa de reacción para proporcionar la misma composición de la mezcla de reacción que en el ejemplo 1. Se calculó una carga de calderín (potencia consumida por evaporación) de 12577 kW y un diámetro de columna de 6,30 m para esta configuración de proceso.

Ejemplo 5 (comparativo)

Material de partida de propeno alimentado directamente a la etapa de reacción a)

Se repitieron los cálculos del ejemplo 4 para reciclar una corriente de cabeza de la columna separadora C3 que tiene el mismo contenido de propano del 2,5% en peso que el material de partida de propeno. El contenido de propano más reducido en la corriente de propeno reciclado conduce a una relación en masa más baja de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano en la mezcla de reacción y una corriente de propeno recuperado de 121 t/h que contiene el 3,1% en peso de propano. Se extrae un producto de fondo de la columna separadora C3 a una velocidad de 1,285 t/h con un contenido de propeno del 5,9% en peso en el producto de fondo y se reciclan 119,5 t/h de producto de cabeza con una fracción en masa de propano en la corriente de producto de cabeza de 0,025 a la etapa de reacción. Para esta configuración de proceso, se calculó una carga del calderín (potencia consumida por evaporación) de 45101 kW y un diámetro de columna de 20,0 m.

Ejemplo 6

Material de partida de propeno alimentado directamente a la etapa de reacción a)

Se repitieron los cálculos del ejemplo 4 para un material de partida de propeno que contenía el 95,0% en peso de propeno y el 5,0% en peso de propano, alimentando 33,3 t/h de material de partida de propeno líquido a la reacción de epoxidación. Se extrae un producto de fondo de la columna separadora C3 a una velocidad de 1,933 t/h con un contenido de propeno del 3,9% en peso en el producto de fondo y se reciclan 130,5 t/h de producto de cabeza con una fracción en masa de propano en la corriente de producto de cabeza de 0,104 a la etapa de reacción para proporcionar la misma composición de la mezcla de reacción que en el ejemplo 1. Se calculó una carga del calderín (potencia consumida por evaporación) de 16552 kW y un diámetro de columna de 8,01 m para esta configuración de proceso.

Ejemplo 7 (comparativo)

Material de partida de propeno alimentado directamente a la etapa de reacción a)

5 Se repitieron los cálculos del ejemplo 5 para un material de partida de propeno que contenía el 95,0% en peso de propeno y el 5,0% en peso de propano, alimentando 33,3 t/h de material de partida de propeno líquido a la reacción de epoxidación. El contenido de propano más reducido en la corriente de propeno reciclado conduce a una relación en masa más baja de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano en la mezcla de reacción y una corriente de propeno recuperado de 125 t/h que contiene el 6,2% en peso de propano. Se extrae un producto de fondo de la columna separadora C3 a una velocidad de 2,120 t/h con un contenido de propeno del 3,6% en peso en el producto de fondo y se reciclan 122,7 t/h de producto de cabeza con una fracción de masa de propano en la corriente de producto de cabeza de 0,05 a la etapa de reacción. Para esta configuración de proceso, se calculó una carga del calderín (potencia consumida por evaporación) de 39413 kW y un diámetro de columna de 17,8 m.

15 Los ejemplos 4 a 7 demuestran que operar la columna separadora C3 para proporcionar una corriente de producto de cabeza que tiene una relación en masa más alta de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano que el material de partida de propeno reduce el tamaño de la columna separadora C3 y la energía necesaria para operar la columna.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la epoxidación de propeno, que comprende las etapas siguientes

- 5 a) hacer reaccionar en continuo propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación, utilizando un exceso molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno, para proporcionar una mezcla de reacción que comprende óxido de propeno, propeno sin reaccionar y propano;
- 10 b) separar óxido de propeno y una corriente de propeno recuperado con un contenido total de propeno y propano superior al 90% en peso de la mezcla de reacción obtenida en la etapa a);
- 15 c) alimentar la totalidad o parte de dicha corriente de propeno recuperado a una columna separadora C3 para separar propeno y propano y retirar una corriente de producto de cabeza empobrecida en propano con respecto a dicha corriente de propeno recuperado y una corriente de producto de fondo enriquecida en propano con respecto a dicho corriente de propeno recuperado de dicha columna; y
- d) hacer pasar la corriente de producto de cabeza obtenida en la etapa c) a la etapa a);

20 caracterizado por que un material de partida de propeno que contiene propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de 0,002 a 0,10 se alimenta a dicho proceso para la epoxidación de propeno, la mezcla de reacción proporcionada en la etapa a) comprende propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de 0,05 a 0,20 y la corriente de producto de cabeza retirada de la columna separadora C3 comprende propano con una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de al menos 0,04.

25 2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado por que dicha corriente de producto de cabeza retirada de la columna separadora C3 tiene una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano superior a la dicho material de partida de propeno.

30 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que dicha corriente de propeno recuperado se alimenta a la columna separadora C3 en forma de líquido en un punto de alimentación ubicado en el tercio superior de la columna separadora C3.

35 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la totalidad o parte de dicho material de partida de propeno se alimenta a dicha columna separadora C3.

40 5. El proceso de la reivindicación 4, caracterizado por que dicho material de partida de propeno se alimenta en forma de líquido a dicha columna separadora C3 en un punto de alimentación ubicado por encima del punto de alimentación para la corriente de propeno recuperado.

45 6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la etapa b) comprende separar dicha corriente de propeno recuperado como un producto de cabeza en una columna rectificadora C3 de un producto de fondo que comprende óxido de propeno, y alimentar la totalidad o parte de dicho material de partida de propeno a dicha columna rectificadora C3.

7. El proceso de la reivindicación 6, caracterizado por que dicho material de partida de propeno se alimenta en forma de líquido a dicha columna rectificadora C3 en un punto de alimentación ubicado a menos de 10 etapas teóricas a partir de la parte superior de la columna.

50 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que una parte de dicha corriente de propeno recuperado se alimenta a dicha columna separadora C3 y el resto se hace pasar a la etapa a).

55 9. El proceso de la reivindicación 8, caracterizado por que la fracción de dicha corriente de propeno recuperado que se alimenta a dicha columna separadora C3 se ajusta para mantener una relación en masa constante de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano en la corriente de propeno recuperado.

10. El proceso de la reivindicación 8 o 9, caracterizado por que del 1 al 50% en peso de dicha corriente de propeno recuperado se alimenta a dicha columna separadora C3.

60 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicha corriente de producto de fondo tiene una relación en masa de propano con respecto a la cantidad combinada de propeno y propano de al menos 0,8.

65 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que en la etapa a) la relación molar inicial de propeno con respecto a peróxido de hidrógeno es de 3 a 5.

13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que en la etapa a) el catalizador de epoxidación es una zeolita de titanio que contiene átomos de titanio en posiciones de red de silicio.
- 5 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que en la etapa a) el catalizador de epoxidación es un catalizador homogéneo seleccionado de entre heteropolitungstos y complejos quelatos de manganeso.
- 10 15. El proceso de la reivindicación 14, caracterizado por que el catalizador homogéneo es una sal de amonio cuaternario de un politungstofosfato.
16. El proceso de la reivindicación 14, caracterizado por que el catalizador homogéneo es un complejo de manganeso que comprende al menos un ligando de 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclonano.

Fig. 1

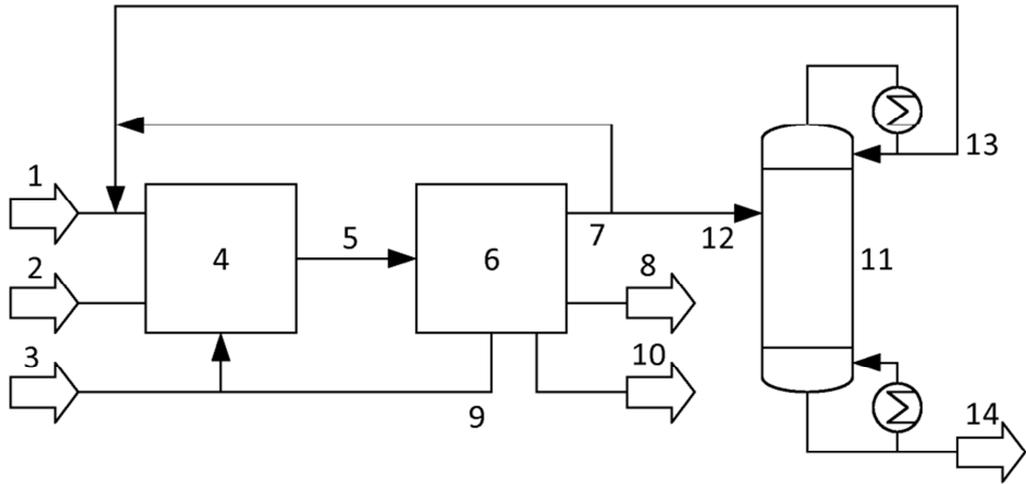


Fig. 2

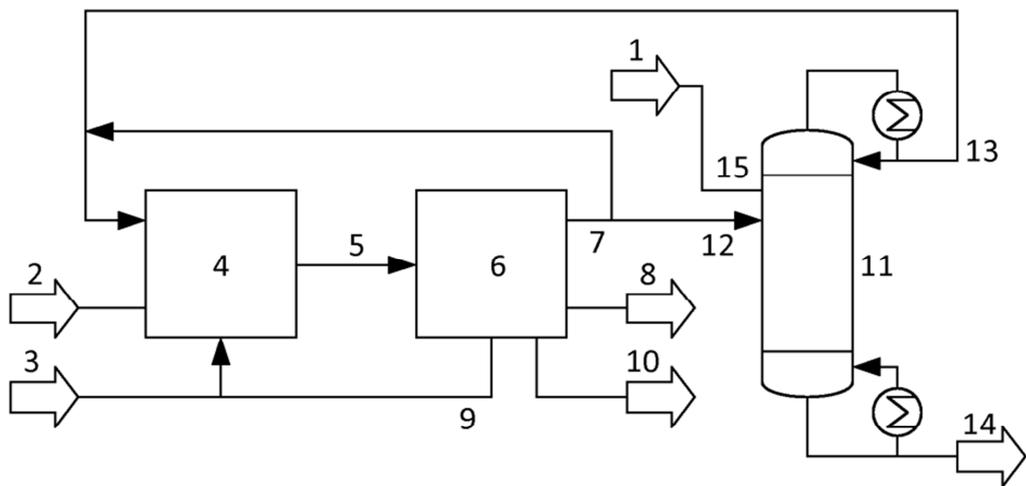


Fig. 3

