



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 026**

51 Int. Cl.:
C07D 301/32 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03703247 .1**
96 Fecha de presentación : **07.02.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1475375**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2004**

54 Título: **Método de purificación de óxido de propileno.**

30 Prioridad: **15.02.2002 JP 2002-38202**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.05.2010

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, Shinkawa 2-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP

72 Inventor/es: **Oku, Noriaki;**
Nakayama, Toshio y
Shinohara, Koji

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 340 026 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).

ES 2 340 026 T3

DESCRIPCIÓN

Método de purificación de óxido de propileno.

5 La invención se refiere a un proceso para purificar óxido de propileno, que comprende una etapa de destilación extractiva usando hidrocarburos.

Dicho proceso se conoce mediante el documento US-A-3 338 800 y también mediante el documento EP-A2-0 675 119.

10 Ahora, el objeto de la invención es proporcionar un proceso que es industrialmente más ventajoso que dicho proceso conocido.

15 De acuerdo con la invención esto se obtiene mediante dicho proceso, que comprende: someter una mezcla de reacción líquida que contiene óxido de propileno obtenido por reacción de hidroperóxido de cumeno con propileno, y agua, hidrocarburos y compuestos orgánicos que contienen oxígeno como impurezas para la destilación extractiva usando un hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como extractante, con una columna de destilación extractiva, controlando así que una concentración del propilenglicol obtenido en el extractante suministrado a la columna de destilación extractiva sea del 20% en peso o menor, lavando el extractante con agua.

20 De acuerdo con otra elaboración de la invención, el extractante puede reciclarse y la concentración de propilenglicol en el extractante puede controlarse para que sea del 10% en peso o menor.

Breve explicación del dibujo

25 La Figura 1 es una figura que muestra un flujo de un proceso de purificación de la presente invención.

Explicación de los símbolos

30 100: columna de destilación extractiva, 200: columna de destilación extractiva, 300: columna de destilación, 1. línea para suministrar una materia prima de óxido de propileno que contiene agua, hidrocarburos y compuestos que contienen oxígeno como impurezas, 2. línea de corriente de cola de la columna de destilación extractiva (100), 3. línea de reflujo de la columna de destilación extractiva (100), 4. línea de vapor de cabeza de la columna de destilación extractiva (100), 5. línea de suministro de extractante de la columna de destilación extractiva (100), 6. línea de vapor de cola de la columna de destilación extractiva (200), 7. línea de reflexión de la columna de destilación extractiva (200), 8. línea de corriente de óxido de propileno purificado, 9. línea de suministro extractante de la columna de destilación extractiva (200), 10. línea de reflujo de la columna de destilación (300), 11. línea de corriente de cabeza de la columna de destilación (300).

40 Mejor modo para realizar la invención

Una materia prima líquida que se va a someter al proceso de purificación de la presente invención es una mezcla de reacción líquida que contiene óxido de propileno obtenido por reacción de hidroperóxido de cumeno con propileno y agua, hidrocarburos y compuestos orgánicos que contienen oxígeno como impurezas. Normalmente, la reacción se realiza en presencia de un catalizador en condiciones en las que la temperatura de reacción es de 10 a 200°C, la presión es de 1 a 20 MPa y la cantidad de propileno es de 2 a 50 veces, preferiblemente de 5 a 30 veces por mol la de hidroperóxido de cumeno. Cuando la cantidad de propileno está por debajo del intervalo descrito anteriormente, la reacción transcurre insuficientemente o el rendimiento de óxido de propileno disminuye, por otro lado, cuando la cantidad de propileno está por encima del intervalo descrito anteriormente, la producción se hace desventajosa desde el punto de vista económico debido al coste de recuperación y a las pérdidas por purga del propileno no reaccionado. Después de que el propileno en la mezcla de reacción líquida se haya recuperado por destilación, el propileno recuperado se recicla al reactor de nuevo. La mezcla de reacción líquida que contiene óxido de propileno (en lo sucesivo en este documento, en ocasiones denominado "materia prima líquida") que se va a someter al proceso de purificación de la presente invención se obtiene sometiendo a un líquido de reacción después de la recuperación de propileno a destilación en bruto para separar el óxido de propileno del cumeno y el alcohol cumílico.

60 Como los hidrocarburos contenidos como las impurezas descritas anteriormente, pueden mencionarse hidrocarburos saturados e insaturados que tienen de 3 a 7 átomos de carbono.

Adicionalmente, como los compuestos orgánicos que contienen oxígeno contenidos como impurezas, pueden mencionarse aldehídos tales como propionaldehído, alcoholes tales como metanol, cetonas tales como acetona, ésteres de ácido carboxílico tales como formiato de metilo y similares.

65 En la presente invención, la materia prima líquida se somete a destilación extractiva usando un hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como extractante. Como el extractante, puede mencionarse un hidrocarburo saturado lineal tal como n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano y n-dodecano, un hidrocarburo saturado ramificado tal como 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,2-dimetilhexano y 2,3-dimetilhexano; hidrocarburos

ES 2 340 026 T3

insaturados de los mismos; y similares. Además, estos extractantes pueden usarse individualmente o como una mezcla de los mismos. Desde el punto de vista industrial, son preferibles los hidrocarburos saturados fácilmente disponibles que tienen 7 átomos de carbono.

5 La destilación extractiva es un método de destilación que añade otro componente como un extractante a una mezcla que contiene dos componentes cuya separación es difícil o imposible en la separación por destilación habitual, cambiando de esta manera la volatilidad relativa de los dos componentes originales y haciendo fácil la separación de los dos componentes. Como el metanol, agua, acetaldehído, hidrocarburos que tienen 5 y 6 átomos de carbono entre las impurezas en el óxido de propileno tienen una volatilidad relativa cerca de 1, son difíciles de separar por destilación habitual. Por ejemplo, en el óxido de propileno que contiene un 0,1% en peso de metanol y un 0,1% en peso de 1-hexeno, cuando se comparan las volatilidades relativas respectivas de éstos respecto a la del óxido de propileno, a presión atmosférica, la volatilidad relativa del metanol es 1,1 y la del 1-hexeno es 1,1. Como ambas volatilidades relativas están cerca de 1, se muestra que la separación por destilación de éstos es difícil. Por consiguiente, es difícil obtener industrialmente óxido de propileno que tenga una pureza suficiente por el método de separación por destilación habitual. En dicho caso, se usa un método que incluye realizar la separación añadiendo un hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como extractante para ampliar las volatilidades relativas de metanol, agua, acetaldehído e hidrocarburos respecto al óxido de propileno.

20 Sin embargo, se encontró que cuando el propilenglicol en el hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como extractante, existe a una cierta concentración o mayor, el efecto del extractante descrito anteriormente se perdía notablemente. Además, el extractante se recicla, desde el punto de vista económico, después de separar el óxido de propileno y después se purifica para separar las impurezas. Sin embargo, cuando el propilenglicol está contaminado en el extractante, no se separa del hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, ya que tiene un punto de ebullición mayor que el del metanol, agua, acetaldehído, hidrocarburos que tienen 6 átomos de carbono, y se volvió a suministrar a la columna de destilación junto con el extractante, se acumuló y se hizo circular. Cuando se vuelve a suministrar a la columna de destilación extractiva, la concentración de extractante disminuye y la capacidad se deteriora. Por lo tanto, la cantidad de extractante a usar aumenta y conduce a un aumento del coste energético para la purificación del extractante.

30 El propilenglicol se produce fácilmente en co-existencia con óxido de propileno y agua, puesto que se produce durante la producción o purificación del óxido de propileno.

35 Como un método para disminuir la concentración del propilenglicol pueden mencionarse métodos de separación tales como destilación, adsorción, lavado, separación estacionaria y extracción, aunque el lavado es preferible desde el punto de vista económico. Por ejemplo, la concentración de propilenglicol en el extractante puede reducirse fácilmente porque entre el extractante y el agua tiene lugar una separación de fases, mediante el lavado del extractante, añadiendo agua al extractante y el propilenglicol soluble en agua se extrae en la fase acuosa.

40 De acuerdo con una realización preferible de la presente invención, la concentración de propilenglicol en el hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como el extractante para purificar el óxido de propileno disminuye al 20% en peso o menor, preferiblemente al 10% en peso o menor. Aunque el efecto de la extracción se hace mayor y la separación se hace más fácil en proporción inversa a la concentración de propilenglicol en el hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como extractante, cuando está por encima del 20% en peso el efecto del extractante se suprime y se hace casi igual que si no hubiera extractante.

45 En el dibujo se muestra un ejemplo de un flujo de una realización preferible de la presente invención. Una materia prima líquida para purificar óxido de propileno, que contiene agua, hidrocarburos y compuestos orgánicos que contiene oxígeno como impurezas se obtiene destilando y separando una mezcla de reacción líquida obtenida mediante la reacción de propileno con hidroperóxido de cumeno.

50 La materia prima líquida se suministra a la columna de destilación extractiva (100) a través de la línea (1). Al mismo tiempo, se suministra n-heptano como un extractante. La columna de destilación extractiva (100) es una columna para retirar la mayor parte del agua y los compuestos orgánicos que contienen oxígenos contenidos en la materia prima, descargándose éstos como una corriente de cabeza a través de una línea (4) y, como la corriente de cola, se obtienen n-heptano suministrado a través de una línea (5) y óxido de propileno suministrado a través de la línea (1). Además, una parte de la corriente de cabeza puede devolverse a través de la línea (3). La corriente de cola de la columna de destilación extractiva (100) se suministra a una columna de destilación extractiva (200) a través de una línea (2), suministrándose simultáneamente n-heptano a la columna de destilación extractiva (200) a través de una línea (9). El óxido de propileno purificado se obtiene a través de una línea (8) desde la cabeza, obteniéndose la mayor parte de los hidrocarburos contenidos en la materia prima y el n-heptano como extractante a través de una línea (6) de la cola. Adicionalmente, una parte de la corriente de cabeza puede devolverse a través de una línea (7). La corriente de cola obtenida de la columna de destilación extractiva (200) se suministra a una columna de destilación (300) a través de una línea (6), descargándose la mayor parte de los hidrocarburos contenidos en la materia prima de óxido de propileno a través de una línea (11) y la corriente de cola se recicla a la columna de destilación extractiva (100) y/o (200) a través de (5) y/o (9), respectivamente. En el flujo, cuando el propilenglicol está contaminado, el efecto de extracción para retirar los compuestos que contienen oxígeno en la columna de destilación extractiva (100) se ve afectado, adicionalmente en la columna de destilación extractiva (200), el efecto para retirar los hidrocarburos se ve afectado notablemente. Adicionalmente, debido a que el propilenglicol tiene un mayor punto de ebullición que el óxido de propileno u otras

ES 2 340 026 T3

impurezas, el propilenglicol se acumula y se hace circular junto con el extractante, como resultado, el volumen del extractante aumenta conduciendo a desventajas desde el punto de vista económico.

Por consiguiente, una disminución de la concentración de propilenglicol en el extractante es muy eficaz. El lugar para retirar el propilenglicol puede ser cualquier sitio tan lejos como exista el extractante y es preferible lavar y retirar el propilenglicol cerca de la columna de destilación extractiva (100) como un lugar adecuado en el que el efecto de la presente invención se extiende al máximo.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará en detalle con referencia a los siguientes Ejemplos.

Ejemplos 1 y 2 y Ejemplos Comparativos 1 y 2

Cuando se usó n-heptano como un agente de extracción, se realizaron comparaciones de las volatilidades relativas en el estado de equilibrio del óxido de propileno y 2-metilpentano (en lo sucesivo en este documento, 2MP), metanol (en lo sucesivo en este documento, MTA), agua y acetaldehído (en lo sucesivo en este documento, AA) como impurezas. En condiciones de presión atmosférica, las volatilidades relativas se midieron añadiendo n-heptano como extractante de tres a cuatro veces en peso de óxido de propileno (PO) que contenía las impurezas descritas anteriormente, y se midieron y compararon las volatilidades relativas a las concentraciones de propilenglicol (en lo sucesivo en este documento, PG) en n-heptano del 13% en peso y el 36% en peso, respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

	Concentración de PG en el extractante (% en peso)	Volatilidad Relativa*			
		2MP	MTA	Agua	AA
Ejemplo Comparativo 1	No se usa extractante (Sólo PO que contiene impurezas)	1,5	0,7	0,9	1,5
Ejemplo 1	0	0,3	2,9	11	2,7
Ejemplo 2	13	0,3	1,2	1,2	1,3
Ejemplo Comparativo 2	36	0,4	0,5	0,4	0,9

*Volatilidad relativa de cada uno de los componentes respecto a PO

Se entiende que aunque las volatilidades relativas de las impurezas se acercan a 1 y la separación habitual es difícil cuando el n-heptano no se usa como extractante, las volatilidades del agua y AA y MTA como las impurezas que contienen oxígeno se hacen mayores que la del PO y la separación se hace fácil. Además, 2MP como el hidrocarburo resulta tener una volatilidad menor que el PO, por lo tanto, se entiende que la separación del 2MP junto con el extractante de PO se hace posible.

Sin embargo, se entiende que, a medida que la concentración de PG aumenta, la volatilidad relativa se acerca a 1 y, cuando la concentración de propilenglicol se hace del 36% en peso, con respecto a 2MP, la capacidad de separación disminuye 1,5 veces comparado con el 0 o el 13% en peso de la concentración de PG en el extractante, adicionalmente, con respecto a MTA, agua y AA, las volatilidades de los mismos se hacen pequeñas puesto que las volatilidades de los mismos se hacen esencialmente grandes dependiendo del efecto del extractante, por lo tanto, la separación del PO resulta difícil cuando el PO se recupera de la cabeza usando el hidrocarburo como extractante.

Por consiguiente, se entiende que en un caso de destilación extractiva usando un hidrocarburo como extractante, cuando la concentración de PG supera el 20% en peso, el efecto del extractante se ve afectado notablemente.

Aplicabilidad industrial

Como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, puede proporcionarse un proceso para purificar óxido de propileno sometiendo una mezcla de reacción líquida que contiene óxido de propileno obtenido por reacción de hidroperóxido de cumeno con propileno a una destilación extractiva usando un extractante de hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, en el que el proceso para purificar el óxido de propileno es extremadamente ventajoso desde el punto de vista de una operación industrial en particular, debido a que suprime el deterioro en la capacidad del extractante y reduce el coste respecto al extractante.

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para purificar óxido de propileno, que comprende: someter una mezcla de reacción líquida que contiene óxido de propileno obtenido por reacción de hidroperóxido de cumeno con propileno y agua, hidrocarburos y compuestos orgánicos que contienen oxígeno como impurezas a destilación extractiva usando un hidrocarburo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono como un extractante, con una columna de destilación extractiva, **caracterizado** por que controla que una concentración del propilenglicol contenido en el extractante suministrado a la columna de destilación extractiva sea del 20% en peso o menor, lavando del extractante con agua.

10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** por que el extractante se recicla.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por que la concentración de propilenglicol en el extractante se controla para que sea del 10% en peso o menor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

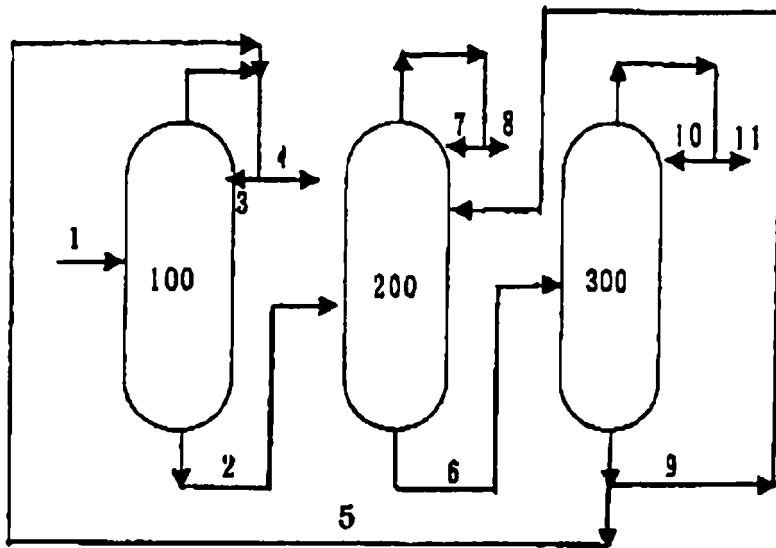


Fig. 1