



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 661**

51 Int. Cl.:  
**C07D 301/19** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01912508 .7**

86 Fecha de presentación : **19.03.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1266894**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.12.2002**

54 Título: **Un procedimiento para producir óxido de propileno.**

30 Prioridad: **24.03.2000 JP 2000-83957**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.06.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.06.2007**

73 Titular/es: **Sumitomo Chemical Company, Limited**  
**27-1, Shinkawa 2-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JP**

72 Inventor/es: **Seo, Takeo y**  
**Tsuji, Junpei**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

**ES 2 275 661 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**

Un procedimiento para producir óxido de propileno.

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un proceso para producir óxido de propileno. Más en particular, la invención se refiere a un proceso para producir óxido de propileno, teniendo dicho proceso para producir óxido de propileno unas características excelentes según las cuales se convierte propileno en óxido de propileno mediante el empleo de hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido a partir de isopropilbenceno, como soporte de oxígeno, pudiéndose utilizar repetidamente dicho isopropilbenceno, según las cuales el volumen de reacción en cada etapa se puede utilizar de forma eficaz, y según las cuales se puede llevar a cabo la reacción de epoxidación de manera eficaz pudiéndose producir de este modo óxido de propileno eficazmente.

**15 Antecedentes de la técnica anterior**

Se conoce como proceso de Halcon un proceso en el que se oxida propileno mediante el uso de hidroperóxido de etilbenceno como soporte de oxígeno para dar óxido de propileno y estireno. Dado que, en este proceso, se produce inevitablemente estireno junto con óxido de propileno, resulta insatisfactorio desde el punto de vista de que sólo se ha de producir óxido de propileno de forma selectiva.

Por otra parte, el concepto de un proceso en el que se convierte propileno en óxido de propileno mediante el uso de hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido a partir de isopropilbenceno, como soporte de oxígeno, utilizándose repetidamente dicho isopropilbenceno, se describe en la patente checoslovaca N° CS 140.743. El proceso descrito en dicha patente no contiene descripciones precisas en relación con las etapas necesarias, a excepción de la etapa de oxidación, la etapa de epoxidación y la etapa de hidrogenolisis. Surgen diversos problemas en el reciclado en la práctica de isopropilbenceno y, por consiguiente, no se puede decir que la patente sea suficiente para su realización a nivel industrial.

**30 Descripción de la invención**

En tales circunstancias, uno de los objetos de la presente invención consiste en proporcionar un proceso para producir óxido de propileno que presenta unas excelentes características, según las cuales se convierte propileno en óxido de propileno mediante el empleo de hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido a partir de isopropilbenceno, como soporte de oxígeno, pudiéndose utilizar dicho isopropilbenceno de manera repetida, según las cuales el volumen de reacción de cada etapa se puede utilizar de manera eficaz, y según las cuales se puede llevar a cabo de manera eficaz la reacción de epoxidación, pudiéndose de este modo producir óxido de propileno eficazmente.

En concreto, la invención se refiere a un proceso para producir óxido de propileno, que comprende las etapas que se indican a continuación, siendo la concentración del etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno que se va a reciclar para la etapa de oxidación 10% en peso o menos:

etapa de oxidación: una etapa en la que se oxida isopropilbenceno para obtener hidroperóxido de isopropilbenceno,

etapa de epoxidación: una etapa en la que se hace reaccionar el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido en la etapa de oxidación con propileno para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico, y

etapa de hidrogenolisis: etapa en la que se somete a hidrogenolisis el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación para obtener isopropilbenceno, reciclándose dicho isopropilbenceno para la etapa de oxidación como materia prima para la etapa de oxidación.

**Mejor modo de realización de la invención**

La etapa de oxidación de la presente invención es una etapa en la que se oxida isopropilbenceno para obtener hidroperóxido de isopropilbenceno. La oxidación de isopropilbenceno se lleva a cabo normalmente por autooxidación con gas que contiene oxígeno, como por ejemplo aire, un aire enriquecido con oxígeno o similar. La reacción de oxidación se puede llevar a cabo sin ningún aditivo o con un aditivo, como por ejemplo un álcali. La temperatura de reacción está comprendida normalmente entre 50 y 200°C, y la presión de reacción es normalmente la comprendida entre la presión atmosférica y 5 mPa. En la oxidación con un aditivo, el álcali incluye compuestos de metal alcalino como NaOH, KOH; compuestos de metal alcalinotérreo, carbonatos de metal alcalino como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, amoníaco, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, carbonatos de amonio de metal alcalino y similares.

La etapa de epoxidación de la presente invención es una etapa en la que se hace reaccionar el hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido en la etapa de oxidación con propileno para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico. Teniendo en cuenta que el producto deseado deberá obtenerse en un alto rendimiento y con una alta selectividad, la etapa de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un catalizador que contiene un óxido de silicio con contenido en titanio. El catalizador es preferiblemente un catalizador que contiene titanio químicamente unido al óxido de silicio, denominado catalizador de titanio-silicio. Entre los ejemplos se pueden incluir productos en los que

## ES 2 275 661 T3

un compuesto de titanio está soportado sobre un soporte de silicio, productos en los que el compuesto de titanio forma compuesto con un óxido de silicio a través de un método de co-precipitación o sol-gel, compuestos de zeolita con contenido en titanio o similares.

- 5 En la presente invención, el hidroperóxido de isopropilbenceno utilizado como materia prima para la etapa de epoxidación puede consistir en un producto con purificación o sin purificación diluido o espeso.

La reacción de epoxidación se lleva a cabo normalmente poniendo en contacto propileno e hidroperóxido de isopropilbenceno con un catalizador. La reacción se puede llevar a cabo en una fase líquida empleando un disolvente. El disolvente debe ser líquido a la temperatura y la presión de reacción, y sustancialmente inerte para los reactivos y el producto. El disolvente puede estar compuesto de una sustancia que exista en la solución del hidroperóxido utilizada. Cuando, por ejemplo, hidroperóxido de isopropilbenceno consiste en una mezcla con isopropilbenceno como materia prima, también es posible utilizar dicho material, sin añadir un disolvente en particular, como disolvente. Entre otros ejemplos de disolventes útiles se incluyen compuestos de un solo anillo aromáticos (como por ejemplo benceno, tolueno, clorobenceno o o-diclorobenceno), alcano (como por ejemplo, octano, decano y dodecano) y similares. La temperatura de epoxidación está comprendida generalmente entre 0 y 200°C, preferiblemente entre 25 y 200°C. La presión puede ser cualquier presión que sea suficiente para mantener en estado líquido la mezcla de reacción. Generalmente, la presión está comprendida ventajosamente entre 100 y 10.000 kPa.

20 La epoxidación puede llevarse a cabo ventajosamente con un catalizador en forma de una suspensión acuosa o un lecho fijo. Es preferible el lecho fijo en el caso de una operación industrial a gran escala. Por otra parte, la reacción se puede llevar a cabo en un proceso discontinuo, un proceso semi-continuo, un proceso continuo o similar. Cuando se pasa un líquido que contiene las materias primas para la reacción a través de un lecho fijo, el catalizador no está contenido en absoluto o sustancialmente en la mezcla líquida que se descarga desde la zona de reacción.

25 La etapa de hidrogenolisis de la presente invención consiste en una etapa en la que se somete el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a hidrogenolisis para obtener isopropilbenceno y se recicla dicho isopropilbenceno para la etapa de oxidación como una materia prima para la etapa de oxidación. Es decir, se recupera el mismo producto, es decir isopropilbenceno, utilizado en la etapa de oxidación. La hidrogenolisis se lleva a cabo normalmente por contacto de alcohol cumílico e hidrógeno con un catalizador. La reacción se puede llevar a cabo en una fase líquida utilizando un disolvente o en una fase gaseosa. El disolvente debe ser sustancialmente inerte para los reactivos y el producto. El disolvente puede contener una sustancia que exista en una solución del alcohol cumílico utilizada. Por ejemplo, cuando el alcohol cumílico consiste en una mezcla con isopropilbenceno como producto, es posible utilizarla sin añadir ningún disolvente en particular como disolvente. Otros disolventes útiles incluyen alcano (como por ejemplo, octano, decano y dodecano), compuestos de un solo anillo aromáticos (como por ejemplo, benceno, etilbenceno y tolueno) y otros. La temperatura para la reacción de hidrogenolisis es generalmente la comprendida entre 0 y 500°C, preferiblemente, entre 30 y 400°. Generalmente, la presión está comprendida ventajosamente entre 100 y 10.000 kPa. La hidrogenolisis puede llevarse a cabo ventajosamente con un catalizador en forma de una suspensión espesa o un lecho fijo. Como catalizador, se puede utilizar cualquier catalizador que tenga capacidad de hidrogenación. Entre los ejemplos de catalizadores se incluyen catalizadores metálicos de metales del grupo 8 o el grupo 10, como por ejemplo los de cobalto, níquel, paladio y similares, y catalizadores metálicos de metales del grupo 11 y 12 como por ejemplo cobre, zinc y similares, siendo preferibles los catalizadores de cobre desde el punto de vista de la supresión de los productos secundarios. Entre los catalizadores de cobre se incluyen cobre, cobre de Raney, cobre-cromo, cobre-zinc, cobre-cromo-zinc, cobre-sílice, cobre-alúmina y similares. El proceso de la presente invención se puede llevar a cabo a través de un proceso discontinuo, un proceso semi-continuo o un proceso continuo. Cuando se pasa una solución o un gas que contiene las materias primas para la reacción a través de un lecho fijo, el catalizador no está contenido en absoluto o sustancialmente en la mezcla líquida que se descarga desde la zona de reacción.

50 En la presente invención, es necesario que la concentración de etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación se controle en un 10% en peso o menos, preferiblemente 5% en peso o menos. Se produce etilbenceno en la etapa de hidrogenolisis como resultado de la hidrogenación de acetofenona que se forma por descomposición de hidroperóxido de isopropilbenceno en la etapa de oxidación y la etapa de epoxidación. Etilbenceno es un componente acumulado en el sistema, y su concentración aumenta con el tiempo por reciclado continuo. Esto causa una disminución del volumen de reacción efectivo en cada una de las etapas, y la inhibición de la reacción en la etapa de epoxidación debido a los productos secundarios derivados de etilbenceno así como el inconveniente de que dichos productos secundarios podrían ser impurezas en el óxido de propileno. Teniendo en cuenta la utilización eficaz del volumen de reacción y la supresión de productos secundarios, es necesario controlar la concentración de etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado en la etapa de oxidación dentro del intervalo especificado en la presente invención. Los métodos para controlar la concentración de etilbenceno pueden consistir en cualquiera de los métodos en los que se elimina todo o parte del etilbenceno fuera del sistema de las etapas de la presente invención por destilación, extracción o similares, métodos en los que se convierte el compuesto a otro compuesto, métodos en los que la concentración del compuesto se reduce a través de un adsorbente o similares, etc. En el caso de la eliminación hacia fuera del sistema, la etapa de eliminación de etilbenceno (en adelante, se puede denominar "etapa de eliminación de etilbenceno") puede llevarse a cabo en al menos uno de los puntos de la etapa de oxidación, la etapa de epoxidación y la etapa de hidrogenolisis o en al menos un punto comprendido entre las etapas en conexión, normalmente por destilación, extracción o similares, siendo preferible llevar a cabo la destilación tras la etapa de hidrogenolisis en la que la diferencia entre los puntos

## ES 2 275 661 T3

de ebullición del componente útil y etilbenceno llegan al máximo, desde el punto de vista de una disminución de la pérdida del componente útil y la reducción al mínimo la energía para la destilación. Por otra parte, en la presente invención, la concentración de ácidos orgánicos en la solución que contiene hidroperóxido de isopropilbenceno para su suministro para la etapa de epoxidación es preferiblemente 0,5% en peso o menos, siendo más preferible 0,1% en peso o menos. De forma más específica, dentro de este intervalo, la actividad del catalizador utilizado en la etapa de epoxidación se puede mantener en un alto nivel y es posible mantener la vida del catalizador durante más tiempo.

Adicionalmente, en la presente invención, la concentración de fenol en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación es preferiblemente 5% en peso o menos. Esto da cabida a una utilización eficaz del volumen de reacción en cada una de las etapas y un completado eficaz de la reacción de oxidación y la reacción de epoxidación.

Por otra parte, en la presente invención, la concentración de ión hidrógeno (pH) en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación es preferiblemente de 5 a 10. Esto da cabida a un mantenimiento del rendimiento de la etapa de oxidación en un alto nivel. En este punto, pH se refiere a un valor obtenido a través de la siguiente medida: concretamente, se mezcla la solución de isopropilbenceno con agua en una relación en peso de 1:1; tras agitar la mezcla suficientemente, se mide el pH de la fase acuosa separada de la capa oleosa para dar el valor.

Asimismo, en la presente invención, la concentración de dímero de cumeno en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación es preferiblemente 5% en peso o inferior. Esto permite la utilización eficaz del volumen para la reacción en cada una de las etapas y la prevención de los problemas de atasco del sistema.

### Ejemplo 1

#### *Etapa de oxidación*

Se mezcla isopropilbenceno reciclado de la etapa de hidrogenolisis (siendo la concentración del etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación menos de 10% en peso) con el aire y se hace reaccionar en condiciones que incluyen una presión de 300 kPa y una temperatura de 150°C durante 5 horas. La solución oxidada producida presenta la siguiente composición:

#### *Composición de la solución de oxidación*

|                                   |              |
|-----------------------------------|--------------|
| Hidroperóxido de isopropilbenceno | 35% en peso  |
| Alcohol cumílico                  | 2% en peso   |
| Isopropilbenceno                  | 60% en peso  |
| Acetofenona                       | 0,1% en peso |
| Etilbenceno                       | 0,5% en peso |

#### *Etapa de epoxidación*

Se pasa de manera continua la solución oxidada que se obtiene en la etapa de oxidación a través de un reactor de flujo de lecho fijo en presencia de un catalizador de óxido de silicio con contenido en titanio junto con 10 veces más en moles de propileno por mol de hidroperóxido de isopropilbenceno contenido en la solución oxidada. Al controlar la temperatura en la entrada, se mantiene la conversión de hidroperóxido de isopropilbenceno en un 99% y estabilizada en un estado estacionario. En este estado, la temperatura de reacción es 60°C y la selectividad es 95%. Se separan y se recuperan los componentes con un punto de ebullición más bajo como propileno, óxido de propileno y similares. La solución de reacción obtenida presenta la siguiente composición:

#### *Composición de la solución epoxidada*

|                                   |               |
|-----------------------------------|---------------|
| Hidroperóxido de isopropilbenceno | 0,4% en peso  |
| Alcohol cumílico                  | 33,5% en peso |
| Isopropilbenceno                  | 62,3% en peso |
| Acetofenona                       | 0,6% en peso  |
| Etilbenceno                       | 0,5% en peso  |

## ES 2 275 661 T3

### *Etapa de hidrogenolisis*

Se pasa de manera continua la solución de reacción obtenida en la etapa de epoxidación a través de un reactor de flujo de lecho fijo en presencia de un catalizador de cobre-cromo junto con dos veces más en moles de hidrógeno por cada mol de alcohol cumílico en el líquido de reacción. Al controlar la temperatura en la entrada, se convierte prácticamente un 100% del alcohol cumílico. En este estado, la temperatura de reacción es 180°C. La solución de hidrogenolisis obtenida presenta la siguiente composición:

#### *Composición de la solución de hidrogenolisis*

|                                   |               |
|-----------------------------------|---------------|
| Hidroperóxido de isopropilbenceno | 0% en peso    |
| Alcohol cumílico                  | 0% en peso    |
| Isopropilbenceno                  | 96,1% en peso |
| Acetofenona                       | 0,0% en peso  |
| Etilbenceno                       | 1,1% en peso  |

### *Etapa de eliminación de etilbenceno*

Se elimina etilbenceno de la solución de hidrogenolisis obtenida en la etapa de hidrogenolisis por destilación. La capa oleosa que se obtiene presenta la siguiente composición:

#### *Composición de solución en la que se elimina etilbenceno*

|                                   |               |
|-----------------------------------|---------------|
| Hidroperóxido de isopropilbenceno | 0% en peso    |
| Alcohol cumílico                  | 0% en peso    |
| Isopropilbenceno                  | 96,6% en peso |
| Acetofenona                       | 0,0% en peso  |
| Etilbenceno                       | 0,5% en peso  |

### Ejemplo comparativo 1

Cuando se llevan a cabo las etapas de oxidación, epoxidación e hidrogenolisis en condiciones similares a las del ejemplo 1, con la excepción de que no se lleva a cabo la eliminación de etilbenceno, aumenta la concentración de etilbenceno en la capa oleosa que se va a reciclar de forma continua. Como resultado, la concentración de etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación excede un 10% en peso y la utilización efectiva del volumen de reacción en cada etapa se hace imposible. Por otra parte, el catalizador en la etapa de epoxidación se adultera y desciende su actividad de forma gradual.

### **Aplicación industrial**

Tal como se ha descrito, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un proceso para producir óxido de propileno que tiene características excelentes según las cuales se convierte propileno en óxido de propileno mediante el uso de hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido a partir de isopropilbenceno, como vehículo de oxígeno, pudiéndose utilizar de forma repetida isopropilbenceno, según las cuales se puede utilizar de manera efectiva el volumen de reacción en cada una de las etapas y según las cuales se puede llevar a cabo la reacción de epoxidación de manera eficaz pudiéndose producir de este modo óxido de propileno eficazmente.

# ES 2 275 661 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para producir óxido de propileno, que comprende las etapas que se describen a continuación, siendo la concentración de etilbenceno en la solución que contiene isopropilbenceno para su reciclado para la etapa de oxidación 10% en peso o menos:

etapa de oxidación: etapa en la que se oxida isopropilbenceno para obtener hidroperóxido de isopropilbenceno,

10 etapa de epoxidación: etapa en la que se hace reaccionar hidroperóxido de isopropilbenceno obtenido en la etapa de oxidación con propileno para obtener óxido de propileno y alcohol cumílico, y

15 etapa de hidrogenolisis; etapa en la que se somete el alcohol cumílico obtenido en la etapa de epoxidación a hidrogenolisis para obtener isopropilbenceno, y se recicla dicho isopropilbenceno para la etapa de oxidación como materia prima para la etapa de oxidación.

2. El proceso según la reivindicación 1, que comprende una etapa para eliminar etilbenceno fuera del sistema en al menos un punto de las etapas o un punto en la conexión entre etapas.

20 3. El proceso según la reivindicación 1 ó 2, en el que la concentración de etilbenceno es 5% en peso o menos.

25

30

35

40

45

50

55

60

65