(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 378 642**

(51) Int. CI.:
C07D 301/06 (2006.01)
C07D 301/08 (2006.01)
C07D 301/32 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **09789044 .6**
(96) Fecha de presentación: **31.07.2009**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2323999**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2011**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de óxido de propileno**

(30) Prioridad:
29.08.2008 US 231220

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2012

(73) Titular/es:
Lyondell Chemical Technology, L.P.
Delaware Corporate Center II 2 Righter Parkway, Suite 300
Wilmington, DE 19803, US

(72) Inventor/es:
CHANG, Te y
SAWYER, Gary, A.

(74) Agente/Representante:
Isern Jara, Jorge

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 preparación de óxido de propileno.

Sector de la invención

La presente invención, se refiere a un procedimiento para la producción de óxido de propileno, mediante la reacción de propileno, oxígeno, e hidrógeno, en presencia de un catalizador y de un disolvente.

ANTECEDENTES Y TRASFONDO DE LA INVENCIÓN

El óxido de propileno, es un importante intermediario químico industrial. El óxido de propileno, puede producirse mediante una epoxidación directa de propileno con oxígeno, e hidrógeno, en un disolvente, en presencia de un catalizador (documentos de patente estadounidense US nº 7.138.535 y US nº 5.973.171). El documento de patente estadounidense US nº 5.973.171, enseña, adicionalmente, la recuperación de disolvente metanol, de una mezcla de reacción, y la recirculación del disolvente recuperado, a la reacción de epoxidación.

El documento de patente internacional WO 2007/ 078 488, da a conocer un procedimiento para la preparación de óxido de propileno, en donde, la mezcla residual, obtenida después de la separación del producto y material iniciado, no reaccionado, experimenta una purificación de metanol, previamente a ser reciclada al reactor de opoxidación. Este documento, no da a conocer la reutilización de metanol no purificado.

El documento de patente estadounidense US 5.849.938, trata de la separación de metanol y agua, del óxido de propileno, y del reciclado de estos disolventes, hacia el reactor de epoxidación. No obstante, este documento, no especifica las cantidades de disolventes crudos que pueden reciclarse.

El documento de patente internacional WO 2007 / 050 678, da a conocer un procedimiento para la producción de óxido de propileno, mediante la oxidación de propileno con peróxido de hidrógeno. Este documento, no da a conocer la etapa de reciclado.

En Applied Catalysis A: General, Elsevier Science Amsterdam, NL volumen 213, 1 de Enero del 2001, páginas 163-171, se da a conocer el mecanismo de la oxidación directa de propileno con metal que contiene un catalizador de Ti, y oxígeno e hidrógeno, como oxidantes. Este documento, no da a conocer la etapa de reciclado.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención, da a conocer un procedimiento para la fabricación de óxido de propileno, a partir de propileno, oxígeno e hidrógeno. El procedimiento, comprende el hacer reaccionar propileno, oxígeno e hidrógeno, en presencia de un catalizador y de un disolvente, con objeto de producir una mezcla de reacción que comprenda óxido de propileno. La separación de propileno, oxígeno, hidrógeno y óxido de propileno, de la mezcla de reacción, tiene como resultado una mezcla residual, que comprende metanol. Una porción de la mezcla residual, se recicla hacia la reacción de epoxidación. El resto de la mezcla residual, se destila, con objeto de generar una corriente destilada de metanol, la cual se recicla hacia la epoxidación. El valor de relación, en peso, del metanol con respecto al agua, en la reacción, es mayor de un valor de 7:3.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LOS DIBUJOS

La figura 1, es una representación esquemática de una forma de presentación de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El procedimiento de la presente invención, comprende el hacer reaccionar propileno, oxígeno e hidrógeno, en presencia de un catalizador (“la etapa de reacción”). Un catalizador apropiado, comprende una zeolita de un metal de transición, y un metal noble. Las zeolitas, de una forma general, contienen uno o más de los elementos consistentes en Si, Ge, Al, B, P y por el estilo, adicionalmente a oxígeno. Una zeolita de metal de transición (como, por ejemplo, zeolita de titanio, zeolita de vanadio), es un material cristalino, que tiene una estructura de tamiz molecular, porosa, y que contiene un metal de transición. Un metal de transición, es un elemento del grupo 3 – 12, (de la Tabla Periódica de los Elementos). La primera línea de éstos, incluye a elementos que van desde el Sc hasta el Zn. Los metales de transición preferidos, son los consistentes en Ti, V, Mn, Fe, Co, Cr, Zr, Nb, Mo, y W. Son particularmente preferidos, el Ti, el V, el Mo y el W. El mayormente preferido, es el Ti. La silicalita 1 de titanio (TS-1, es un silicato de titanio, el cual tiene una topología MFI, análoga a la del aluminosilicato ZSM-5), es la que se prefiere, de una forma particular.

Las zeolitas de titanio preferidas, incluyen a los silicatos de titanio (titanosilicatos). De una forma preferidas, éstas no contienen ningún elemento más que titanio, silicio, y oxígeno, en la estructura o esqueleto reticular (véase, a dicho efecto, "Non-aluminosilicate Molecular Sieves," in Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification (1989), - “Tamices moleculares de no aluminosilicatos”, en Tamices moleculares: Princios de síntesis e indentificación (1989)-, Van Nostrand Reinhold, páginas 205-282). En la estructura reticular, pueden encontrarse presentes

pequeñas cantidades de impurezas, como por ejemplo, de boro, hierro, aluminio, fósforo, cobre y mezcla de éstos. La cantidad de impurezas, de una forma preferible, es la correspondiente a un porcentaje menor del 0,5 por ciento, en peso (% en peso), siendo ésta, de una forma más preferible, la correspondiente a un porcentaje menor del 0,1%, en peso. Los silicatos de titanio preferidos, tendrán, de una forma general, una composición correspondiente a la siguiente fórmula empírica: $xTi{\cdot}O_2(1\text{-}x)SiO_2$, en donde, x, es un valor comprendido dentro de unos márgenes situados entre 0,0001 y 0,5. De una forma más preferible, el valor de x, es el correspondiente a un valor que se encuentra comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,01 hasta 0,125. El factor de relación molar, de silicio con respecto a titanio, en la estructura o esqueleto reticular de la zeolita, de una forma ventajosa, es el correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 9,5:1 hasta 99:1 (de una forma más preferible, desde 9,5:1 hasta 60:1). El uso de las zeolitas relativamente ricas en titanio, puede ser también deseable. Las zeolitas de titanio particularmente preferidas, incluyen a la clase de tamices moleculares conocidos como silicalitas de titanio (véase, a dicho efecto, Catal. Rev.-Sci. Eng. 39(3) (1997) 209). Los ejemplos de éstas, incluyen a las TS-1, TS-2 (que tienen una topología MEL análoga a del aluminosilicato ZSM-11), y TS-3 (tal y como se describe en la patente belga nº 1.001.038). Las zeolitas que tienen unas estructuras isomorfas del esqueleto, a la zeolita beta, mordenita, ZSM-12, MCM-22, MCM-41, y MCM-48, son también apropiadas, en cuanto a lo referente a su utilización. Los ejemplos de las zeolitas de MCM-22, MCM-41, y MCM-48, se encuentran descritas en los documentos de patente estadounidense US nº 4.954.325, US nº 6.077.498, y US nº 6.114.551; y en Maschmeyer, T., et al, Nature 378(9) (1995) 159; Tanev, P. T., et al., Nature 368 (1994) 321; Corma, A., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1998) 579; Wei D., et al., Catal. Today 51 (1999) 501). La mayormente preferida, es la TS-1.

Los metales nobles apropiados, incluyen, por ejemplo, a los metales consistentes en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, renio, rodio, osmio, y mezclas de éstos. Los metales nobles preferidos, son los consistentes en Pd, Pt, Au, Re, Ag, y mezcla de entre éstos. Se prefiere, de una forma particular, un catalizador que comprende paladio. De una forma típica, la cantidad de metal noble que se encuentra presente en el catalizador, es la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,01 hasta un 20%, en peso, siendo ésta, de una forma preferible, la correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde un 0,1 hasta un 5%, en peso.

El metal noble y la zeolita de metal de transición, pueden encontrarse en un partícula individual, o éstos pueden encontrarse en partículas separadas. Así, por ejemplo, el metal noble, puede encontrase soportado sobre la zeolita de metal de transición. De una forma alternativa, el catalizador, puede comprender una mezcla de un metal de transición, y un metano noble, soportado sobre un soporte. Los soportes apropiados, para el metal noble soportado, incluye a los carbonos, titanias, zirconias, niobias, sílices, alúminas, sílicealúminas, titania-sílices, resinas intercambiadoras de iones y por el estilo, y mezclas de entre éstos.

La forma en la cual, el metal noble, se incorpora en el catalizador, no es crítica. Así, por ejemplo, el metal noble, puede encontrarse soportado sobre la zeolita de metal de transición, u otros soportes, mediante impregnación, intercambio de iones, adsorción, precipitación, o por el estilo.

El factor consistente en el valor de relación, en peso, de la zeolita de metal de transición con respecto al metal noble, no es particularmente crítica. No obstante, se prefiere un factor de relación de la zeolita de metal de transición con respecto al metal noble, es la correspondiente a un valor de relación, en peso, comprendido dentro de unos márgenes que van desde 10:1 hasta 10.000:1,

El catalizador, pude ser una materia en polvo, o forma de partículas, de varias formas y de varios tamaños. Los catalizadores apropiados, tienen un tamaño de partícula correspondiente a un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde aproximadamente 0,0001 hasta aproximadamente 3 mm. El catalizador, puede formarse en forma de partículas, mediante procedimiento de granulación, mediante procedimiento de proyección pulverizada (spray), mediante procedimiento de extrusión, o mediante un procedimiento semejante.

En el procedimiento en concordancia con la presente invención, se utiliza propileno. Puede utilizarse, a dicho efecto, cualquier tipo de gas que comprenda propileno. De una forma típica, éste comprende un porcentaje correspondiente a un valor mayor del 90%, en peso, de propileno. De una forma preferible, el porcentaje de propileno que éste comprende, es mayor de un 95%, en peso. Puede utilizarse una mezcla de propileno y propano.

En el procedimiento, se utiliza oxígeno. Puede utilizarse, a dicho efecto, cualquier tipo de gas que comprenda oxígeno. De una forma típica, éste comprende un porcentaje correspondiente a un valor mayor del 10%, en peso, de oxígeno. De una forma preferible, el porcentaje de oxígeno que éste comprende, es mayor de un 90%, en peso.

En el procedimiento, se utiliza hidrógeno. Puede utilizarse, a dicho efecto, cualquier tipo de gas que comprenda hidrógeno. De una forma típica, éste comprende un porcentaje correspondiente a un valor mayor del 10%, en peso, de hidrógeno. De una forma preferible, el porcentaje de hidrógeno que éste comprende, es mayor de un 90%, en peso.

El factor de relación molar de hidrógeno con respecto a oxígeno, pude variar, de una forma usual, dentro de unos márgenes correspondientes a unos valores de relación que van desde 1:100 hasta 10:1, y dicho valor de relación, es

especialmente favorable, dentro de uno márgenes que van desde 1:5 hasta 2:1. El factor de relación molar de oxígeno con respecto a propileno es, de una forma usual, el correspondiente a unos valores de relación comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1:1 hasta 1:20 y, siendo éste, de una forma preferible, el correspondiente a un valor que va desde 1:1 hasta 1:10

Adicionalmente al propileno, oxígeno e hidrógeno, puede utilizarse un gas diluyente. Los gases diluyentes apropiados, incluyen al nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, e hidrocarburos saturados (como por ejemplo, metano, etano, propano y n-butano). Pueden también utilizarse mezclas de dichos gases diluyentes. El factor de relación molar de propileno con respecto al gas diluyente es, de una forma usual, el correspondiente a unos valores de relación comprendidos dentro de unos márgenes que van desde 100:1 hasta 1:20, siendo éstos de una forma especial, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 20:1 hasta 1:20.

En el procedimiento, se utiliza metanol, como disolvente. Adicionalmente al metanol, puede también utilizarse agua, como disolvente.

En el procedimiento en concordancia con la presente invención, puede utilizarse un tampón. El tampón, puede inhibir la formación de propilenglicoles, éteres de glicoles, durante el proceso de epoxidación, y mejorar, así, de este modo, las tasas de reacción y las selectividades. El tampón, de una forma típica, se añade al disolvente, con objeto de formar un solución tampón. O bien, el disolvente y el tampón, se añaden separadamente. Los tampones de utilidad, incluyen a cualesquiera sales de oxiácidos apropiadas, siendo la naturaleza y las proporciones de éstos, en la mezcla, las correspondientes como para que, el valor pH de dichas soluciones, sea, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 3 hasta 12, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 4 a 10, y siendo éste, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 5 hasta 9. Las sales de epoxiácidos apropiadas, contienen un anión y un catión. El anión, puede incluir iones de fosfato, carbonato, bicarbonato, sulfato, carboxilatos (como por ejemplo, acetona), borato, hidróxido, silicato, aluminosilicato, o por el estilo. El catión, puede incluir amonio, alquilamonmio (como por ejemplo, tetralquilamonios, piridinios), alquilfosfonio, metal alcalino, y iones de metal alcalinotérreo. Los tampones, pueden contener, de una forma preferible, una combinación de más de una sal apropiada. De una forma típica, la concentración del tampón, en el disolvente, es de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,0001 M hasta 1 M, de una forma preferible, de un valor comprendido dentro de unos márgenes que van desde 0,0005 hasta 0,3 M. Los tampones más preferidos, incluyen a los fosfatos de metales alcalinos, y a los fosfatos de amonio. Se prefieren, de una forma particular, los tampones de fosfatos de amonio. Así, por ejemplo, puede utilizarse un tampón que comprenda un ión de amonio y un ión de fosfato, en un factor de relación molar comprendido dentro de unos márgenes que van desde 1:1 hasta 3:1.

La etapa de reacción, se lleva a cabo, de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde 30 hasta 100°C, de una forma preferible, a una temperatura comprendida dentro de unos márgenes que van desde 50 hasta 70°C, y una presión comprendida dentro de unos márgenes que van desde 100 hasta 800 psig, de una forma preferible, comprendida dentro de unos márgenes que van desde 150 hasta 400 psig.

El catalizador, de una forma preferible, es en forma de una suspensión o de lecho (estrato) fijo. El proceso, puede realizarse de un modo consistente en un flujo continuo, en forma de lotes, o forma de semi-lotes, o en forma de lotes. Un proceso de flujo continuo, es el que se prefiere.

La etapa de reacción, produce una mezcla de reacción, la cual comprende propileno, propano, óxido de propileno, hidrógeno, oxigeno, metanol, agua, tampón, en el caso de que éste se utilice, y otros productos secundarios. El factor de relación, en peso, de metanol con respecto a agua, en la mezcla de reacción, es mayor de un valor de relación de 7:3, siendo éste, de una forma preferible, mayor de un valor de relación de 8:2, debido al hecho de que, una mayor concentración de agua, incrementa las reacciones de apertura del anillo de óxido de propileno, a glicoles y / o a éteres de glicoles. Véase, a dicho efecto, los Ejemplos 3 y 4.

El procedimiento, comprende la separación de propileno, propano, óxido de propileno, hidrógeno, oxígeno, y gas diluyente, si éste se utiliza de procedencia de la mezcla de reacción, con objeto de generar una mezcla residual que comprenda metanol, agua, y tampón, en el caso de que éste se utilice. Para la separación, pueden utilizarse diferentes procedimientos. En otra forma de presentación, los componentes ligeros, incluyen al propileno, propano, óxido de propileno, hidrógeno, oxígeno y gas del diluyente, se destilan, a partir de la mezcla, en una etapa inicial, con objeto de dejar una mezcla residual, detrás, de ella. El óxido de propileno, puede separarse y purificarse. El propileno, propano, hidrógeno, oxígeno, y gas diluyente, pueden reciclarse a la etapa de reacción. En otro procedimiento. En otro procedimiento, la separación, incluye las etapas de una separación flash (de evaporación instantánea), de una absorción de óxido de propileno, de una despropanización (separación de propileno y propano, mediante destilación), y una etapa de recuperación de óxido de propileno, crudo. Tal tipo de procedimiento, se ilustra en la figura 1, en donde, la mezcla de agua y de metanol, se utiliza como disolvente, para la epoxidación de propileno. Se procede a introducir, en el reactor 101, una carga, a modo de alimentación (vía las líneas 1, 12 y 14), que comprende propileno, oxígeno, hidrógeno, metanol, agua y una solución tampón, y ésta se hace reaccionar, en presencia de un catalizador, para producir una mezcla de reacción. La mezcla de reacción, se hace pasar, vía la línea 2, a un separador flash 102 (de evaporación instantánea), en donde, las fases de valor y líquida, se separan.

La fracción de vapor, se hace pasar, vía la línea 3, al absorbedor (unidad de absorción) de oxido de propileno 103, en donde, el óxido de propileno, en el vapor, se absorbe con una mezcla de metanol – agua, que se introduce, a modo de carga de alimentación, vía la línea 6, en el absorbedor. Los vapores por en cabeza procedentes del absorbedor 103, excepto en cuanto a lo que hace referencia a una pequeña purga, se reciclan, vía la línea 5, hacia el reactor 101. La corriente de líquido procedente del separador flash (de evaporación instantánea) 103, se hacen pasar, respectivamente, vía las líneas 4 y 7, a un despropanizador 104,, vía la línea 9, a la columna de óxido de propileno, 105, en donde se destila óxido de propileno crudo, como cabeza, vía la línea 10, para una purificación adicional. Se obtiene, con ello, una mezcla residual, como la corriente de fondos (de la parte inferior) 11. La mezcla residual, comprende, mayoritariamente, metanol y agua. Ésta puede comprender tampón, propilenglicol, éteres de propilenglicol, éteres de dipropilenglicol, y cualesquiera otros componentes orgánicos pesados. Pueden también encontrarse presentes pequeñas cantidades de metoxiacetona. De una forma típica, se encuentra presente, en la mezcla residual, un porcentaje de óxido de propileno inferior a un 0,1%, en peso, siendo dicho porcentaje, de una forma preferible, el correspondiente a un valor inferior a un 0,01%, en peso.

Una porción de la mezcla residual, se recicla hacia la etapa de reacción. La cantidad de mezcla residual reciclada, depende, parcialmente, de su contenido de agua. Generalmente, una cantidad correspondiente a un porcentaje del 40%, en peso, de una forma preferible, un porcentaje comprendido dentro de unos márgenes que van de un 10 a un 30%, en peso, de la mezcla residual, se recicla a la etapa de reacción. Generalmente, cuanto mayor es el contenido de agua menor es la cantidad de mezcla residual que se recicla.

Una porción de la mezcla residual, se destila, con objeto de generar una corriente de metanol. En la figura 1, una porción de la mezcla residual, en la línea 11, se introduce, a modo de alimentación, a la columna de recuperación de metanol, 106, vía la línea 15. Se recupera una corriente de metanol, como cabeza, vía la línea 12. La corriente de metanol, contiene, típicamente, un porcentaje de metanol inferior a un 95%, en peso. En el metanol destilado, pueden encontrarse presentes cantidades menores de éter de propilenglicol, metoxiacetona y agua. El 1-metoxi-2-propanol (un éter metílico de propilenglicol) y / o metoxiacetona, forman azeotropos con agua, pudiendo así terminar, estos componentes, en la corriente de metanol, si se toma agua en cabeza. De una forma preferible, la corriente de metanol, contiene un porcentaje de menos de un 95%, en peso, de metanol, contendiendo ésta, de una forma preferible, un porcentaje de menos de un 98%, en peso, de metanol.

Por lo menos una porción de la corriente de metanol, se recicla a la etapa de reacción. Así, por ejemplo, puede utilizarse una porción de corriente de metanol, como disolvente absorbente, par el absorbedor de óxido de propileno 103.

La corriente de los fondos de la columna de metanol 106, comprende, mayoritariamente, agua, propilenglicol, éteres de propilenglicol y tampón. De una forma típica, ésta comprende un porcentaje de agua, comprendido dentro de unos márgenes que van de un 60 a un 90%, en peso, un porcentaje de tampón, comprendido dentro de unos márgenes que van de un 0,5 a un 5%, en peso, y un porcentaje de componentes orgánicos, comprendido dentro de unos márgenes que van de un 10 a un 30%, en peso. La corriente de los fondos, puede procesarse adicionalmente, para recuperar el tampón. Véase, a dicho, efecto, la solicitud de patente co-pendiente, nº de ser. 12/157110, presentada en fecha 16 de junio de 2008.

Ejemplo comparativo 1

Producción de óxido de propileno

El procedimiento, se conduce de la forma que se muestra en la figura 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la corriente de gas, en la línea 5, no se recicla al reactor 101.

Se procede a preparar un catalizador, siguiendo el procedimiento que se describe mediante el ejemplo 5 de la solicitud de patente co-pendiente, con nº de ser. 11/891.461, presentada en fecha 10 de agosto del 2007. Se procede a cargar 1,6 kg de catalizador, en un reactor de acero inoxidable, de 36 litros de capacidad, 101, equipado con entradas de alimentación, salida de la mezcla de reacción, y un agitador.

Se introducen, en el reactor 101, de una forma continua, propileno fresco, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y una corriente de disolvente reciclado (vía las línea 14 y la línea 12). Los caudales totales de flujo, hacia el reactor, para los componentes individuales, son los siguientes: propileno (0,44 kg/h), hidrógeno (0,04 kg/h), oxígeno (0,47 kg/h), nitrógeno (0,65 kg/h), metanol (6,38 kg/h), agua (1,2 kg/h), y tampón de fosfato amónico (0,18 kg/h, el cual se introduce como una alimentación en forma acuosa). La reacción, se procesa a una temperatura y 60°C y a 300 psig.

La mezcla de reacción que contiene un 1,6 %, en peso, de propileno, un 0,7%, en peso, de propano, un 3,5%, en peso, de óxido de propileno, un 0,04%, en peso, de hidrógeno, un 0,7 %, en peso, de oxígeno, un 75 %, en peso, de metanol, un 18%, en peso, de agua, un 0,06 %, en peso, de fosfato amónico, y gas diluyente de nitrógeno, de pasar, vía la línea 2, al separador flash (de evaporación instantánea). La corriente de líquido, 4, procedente del separador flash 102 (de evaporación instantánea), comprende unos porcentajes de un 3,7%, en peso, de óxido de propileno, un 0,56%, en peso, de propileno, un 0,19%, en peso, de propano, un 75%, en peso, de metanol, un 18%, en peso, de agua, y un 0,065%, en peso, de fosfato amónico. La corriente de vapor, la cual comprende unos

porcentajes molares correspondientes a un 0,43% molar (mol%), de óxido de propileno, un 3,0 mol%, de propano, un 5,9 mol% de oxígeno, un 1,5 mol% de hidrógeno y un 79 mol% de nitrógeno, se hace pasar, vía la línea 3, al absorbedlo de óxido de propileno, en donde, el óxido de propileno, se absorbe hacia el interior de una mezcla de metanol y agua. El absorbedor 103, tiene aproximadamente 103 tramos o etapas teóricas. El disolvente de reciclado (obtenido como cabeza de la columna de recuperación de disolvente 106), se enfría a una temperatura de 15°C, y se introduce en la parte superior del absorbedor 103, a un caudal de flujo de 3k/h, vía la línea 6. El gas de salida del absorbedor (que contiene, primariamente, propileno, propano, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno), se purga y se oxida térmicamente, vía una unidad oxidante térmica exenta de llamas (TFO – [del inglés, flameless thermal oxidizer]-), fabricado por la firma Thermatrix. Ambos, el efluente líquido del fondo del absorbedor (vía línea 7), y el producto líquido del separador (vía línea 4), se introducen en el despropanizador 104. El despropanizador 104, tiene 20 etapas o tramos teóricos. La temperatura de la cabeza o parte superior de éste, es de 3°C, y su presión, es de 10 psig. La temperatura del fondo de éste, es de 82°C, y la presión, y la presión, es de 10,2 psig. Una corriente de C3, la cual comprende principalmente propileno y propano, que sale del despropanizador 104, vía la línea 8, se oxida, térmicamente, vía la unidad de FTO (unidad oxidante, térmica, exenta de llamas). La corriente líquida de despropanizador, 9, se introduce en la columna de óxido de propileno crudo, 105. La columna de óxido de propileno crudo, 105, tiene 44 etapas o tramos teóricos. La temperatura de su parte superior o cabeza, es de 36°C, y la presión, es de 1,0 psig. La temperatura del fondo de ésta, es de 75°C, y su presión, es de 1,4 psig. El óxido de propileno crudo, se obtiene como un destilado de la cabeza, vía la línea 10, y adicionalmente, éste se purifica, con objeto de producir óxido de propileno de grado comercial (no mostrado en la figura). La corriente de los fondos (mezcla residual), la cual comprende unos porcentajes consistentes en un 71%, en peso, de metanol, un 25%, en peso, de derivados de óxido de propileno (como por ejemplo, propilenglicol, éteres monometílicos de propilenglicol, dipropilenglicol, y éteres metílicos de dipropilenglicol), y fosfato amónico, sales de la columna 105, vía la línea 11. La mezcla residual (8,5 kg), se hace pasar, vía la línea 15, hacia la columna de recuperación de disolvente, 106. La columna 106 en cuestión, tiene 16 etapas o tramos teóricos. La temperatura de su parte superior o cabeza, es de 100,5°C, y la presión, es de 0,20 psig. Se recupera una corriente de metanol que contiene unos porcentajes del 13%, en peso, de agua, y de un 2%, en peso, éteres monometílicos de propilenglicol, como cabeza, y ésta se recicla a un caudal 7,5 kg/h, al reactor 101, vía la línea 12. La corriente de los fondos, de la columna de recuperación de disolvente, la cual comprende unos porcentajes correspondientes a un 11%, en peso, de éteres monometílicos de propilenglicol, un 2%, en peso, de propilenglicol, un 0,5% en peso, de éteres de glicol, y de éteres pesados de glicol, un 0,9%, en peso, de fosfatos amónicos, y un 85%, en peso, de agua, se elimina, vía la línea 13, para la recuperación del tampón y para la eliminación o recogida de residuos (no mostrado en la figura).

La mezcla de reacción, se analiza, mediante cromatografía de gas (GC). Las condiciones del proceso, y los resultados analíticos, se muestran en la figura 1. Las productividades del POE y del PO, son las correspondientes a unas tasas de 0,24 y de 0,20 gramos de PO, por gramo de catalizador, por hora (g PO/g cat/h), respectivamente. La selectividad de PO/POE, es de un porcentaje del 83%, y la selectividad de POE/propileno, es de un porcentaje del 85%. La productividad del catalizador, se define como los gramos de óxido de propileno formado (incluyendo el PO subsiguientemente reaccionado, para formar derivados de óxido de propileno), por gramo de catalizador, por hora. POE (moles) = moles de óxido de propileno + moles de unidades de óxido de propileno en los derivados de óxido de propileno. PO/POE = (moles de óxido de propileno)/moles de POE) x 100. Selectividad de propileno con respecto a POE = (moles de POE)/(moles de propano formado + moles de POE) x 100.

Ejemplo 2

Producción de óxido de propileno

Se procede a continuar con el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, una porción de la mezcla residual, (3,5 kg/h), procedente de la columna 105, se recicla directamente al reactor 101, vía la línea 14. El resto (5 kg), se hace pasar, vía la línea 15, hacia la columna de recuperación de disolvente, 106. La cabeza o parte superior de la columna 106, se controla ahora, a una temperatura de 66°C, en lugar de los 72°C, y la presión, es de aproximadamente 0 psig. Se recupera, como cabeza, un corriente de metanol, destilada, la cual contiene un porcentaje del 1 – 2%, en peso, de agua, y éteres monometílicos de propilenglicol, esencialmente exentos de agua, y ésta se recicla, a una tasa de 4 kg/h, al reactor 101, vía la línea 12. Las productividades de POE y PO, se obtienen a una tasa de rendimiento productivo de 0,23 y 0,19 PO/g cat/h, respectivamente. La selectividad de PO/POE, es un 82% y la selectividad de POE / propileno, es de un 88%. El agua, en la mezcla líquida del reactor, se mantiene a un porcentaje de aproximadamente un 18%, en peso, en ambos ejemplos, el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2, pero las concentraciones de tampón de amonio y fosfatos, es mayor en el ejemplo 2.

Ejemplo comparativo 3

Producción de óxido de propileno

Se procede a continuar con el procedimiento del Ejemplo 2, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, una mayor porción de la mezcla residual, (5,5 kg/h), procedente de la columna 105, se recicla directamente al reactor 101, vía la línea 14. El resto (3 kg), se hace pasar, vía la línea 15, hacia la columna de recuperación de disolvente, 106. Tal y como sucede en el Ejemplo 2, la cabeza o parte superior de la columna 106, se controla ahora, a una

temperatura de 66°C, en lugar de los 72°C, y la presión, es de aproximadamente 0 psig. Se recupera, como cabeza, un corriente de metanol, destilada, la cual contiene un porcentaje del 1 – 2%, en peso, de agua, y éteres monometílicos de propilenglicol, esencialmente exentos de agua, y ésta se recicla, a una tasa de 2 kg/h, al reactor 101, vía la línea 12. Las productividades de POE y PO que se obtienen, se reducen a una tasa de rendimiento productivo de 0,20 y de 0,15 PO/g cat/h, respectivamente. La selectividad de PO/POE, es un 75% y la selectividad de POE / propileno, es de un 92%. El resultado obtenido, muestra una mayor pérdida de PO, debido a las reacciones de aperturas del anillo de PO. El agua, en la mezcla líquida del reactor, corresponde a un porcentaje correspondiente a un valor que va hasta un 30%, en peso, y se forma adicionalmente una concentración de tampón.

Ejemplo comparativo 4

Producción de óxido de propileno

Se procede a continuar con el procedimiento del Ejemplo 3, excepto en cuanto a lo referente al hecho de que, la corriente de disolvente no destilado, no se recicla hacia el reactor 101, partiendo de una corriente de flujo de 656 horas. Las productividades de POE y de PO, se restablecen a 0,24 y 0,20 g de PO/g cat/h, respectivamente. La selectividad de PO/POE, es un 83%, y la selectividad de POE/propileno, es de un 88%, al mismo tiempo que, el agua, en líquido de mezcla del reactor, vuelve a aproximadamente un 18%, en peso.

A partir de los Ejemplos 1 y 2, podemos concluir el hecho de que, las productividades de PO y de POE, son comparables, siempre y cuando, la concentración de agua, en el reactor, se mantenga a un valor aproximadamente igual. El reciclado de una porción de disolvente no destilado, hacia el reactor, no tiene ningún efecto negativo en las productividades o en las selectividades del producto. Así, de este modo, procediendo a reciclar una porción del disolvente no destilado, directamente al reactor de epoxidación, ambos, la mezcla residual introducida en la columna de disolvente, 106, y la recuperación del disolvente destilado, en la cabeza o parte superior, se reducen, proporcionando, con ello, un ahorro en los costos de capital y de energía para la unidad de producción. Así, por ejemplo, una planta que produzca 300 toneladas por tonelada métrica, de óxido de propileno, por año, mediante la utilización del procedimiento del Ejemplo 2, necesita utilizar una columna atmosférica individual, de 32 pies de diámetro, y consume 800 MMBTU/h, para operar la columna. Como contraste de ello, una planta similar, con una misma capacidad, que utilice el procedimiento del Ejemplo 1, necesita utilizar una columna de 34 pies de diámetro, y consume 1240 MMBTU/h.

Los resultados obtenidos, en el Ejemplo 3, indican el hecho de que, una mayor concentración de agua, en el reactor, puede conducir a unas menores tasas de producción.

La comparación de los Ejemplos 1, 3 y 4, muestra el hecho de que, la actividad del catalizador, se restaura, una vez que se ha vuelto a la condición consistente en una reducida concentración de agua. Así, de este modo, la alta concentración de agua, no tiene como resultado un deterioro permanente de catalizador, que sea significativo. Dicha comparación, muestra también una cambio muy pequeño de la actividad del catalizador y de las selectividades, durante las casi 700 horas de duración del test de ensayo.

Tabla 1

Producción de óxido de propileno

Ejemplo	C.1	2	C.3	C.4
Condiciones	393-428	453-520	556-618	556-673
Horas de corriente				
Línea 12. Disolvente destilado (kg/h)	7,5	4	2	7,5
Línea 14. Disolvente no destilado (kg/h)	0	3,5	5,6	0
Porcentaje de reciclado desde la línea 11 hacia la línea 14(%)	0	27	42	0
Temperatura(°C)	60	60	60	60
Presión (psig)	301	300	300	301
Concentración de la suspensión (% en peso)	5,6	5,6	5,6	5,5
Alimentación con H_2 fresco (SLPH)	459	442	415	449
Alimentación con O_2 fresco (SLPH)	350	338	317	343
Alimentación con C_3H_6 fresco (SLPH)	0,46	0,42	0,35	0,43
Composición del liquido (línea 4),% en peso				
Óxido de propileno	37	34	2,8	3,5
Metanol	74,6	75,4	61,6	74,2
Agua	17,6	17,7	30,1	17,6
1-metoxi-2-propanol	2,5	1,3	2,1	3,3
2-metoxi-1-propanol	0,5	0,9	1,6	0,5
Propileno	0,56	0,55	0,31	0,54
Propano	0,19	0,14	0,05	0,14
pH	50	4,8	4,8	5,0
calc PO_4^{-3} en líq. (ppm)	527	1185	2271	530
calc NH_4^+ en líq. (ppm)	120	270	518	121
Composición del gas de salida (línea 3), mol%				
Hidrógeno	1,5	1,8	2,3	1,8
Oxígeno	5,9	6,0	6,1	6,0
Nitrógeno	78,6	79,6	79,7	78,9
Propileno	8,1	8,1	8,1	8,1
Propano	3,0	2,3	1,6	2,4
Óxido de propileno	0,43	0,39	0,38	0,40
Productividad y selectividad				
Productividad de POE (g PO/g cat/h)	0,24	0,23	0,20	0,24

Productividad de PO (g PO/g cat/h)	0,20	0,19	0,15	0,20
Selectividad de PO/POE (%)	83	82	75	83
Selectividad de PO/propileno (%)	85	83	92	88

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para producir óxido de propileno, el cual comprende

(a) hacer reaccionar propileno, oxígeno, e hidrógeno, en presencia de un catalizador y metanol, para producir una mezcla de reacción que comprende óxido de propileno;

(b) separar el propileno, el oxígeno, el hidrógeno, y el óxido de propileno, de la mezcla de reacción, para generar una mezcla residual que comprende metanol;

caracterizado por el hecho de:

(c) se recicla una porción de la mezcla residual, a la etapa (a);

(d) se separa una porción de la mezcla residual, para generar una corriente de metanol; y

(e) se recicla la corriente de metanol, a la etapa (a);

en donde, la mezcla de reacción, comprende metanol y agua, en un valor de relación mayor de 7:3, y

en donde, un porcentaje que va del 10 al 30%, en peso, de la mezcla residual, se recicla a la etapa (a).

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la corriente de metanol, comprende por lo menos un porcentaje del 95%, en peso, de metanol.

3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la corriente de metanol, comprende por lo menos un porcentaje del 98%, en peso, de metanol.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la mezcla de reacción, comprende metanol y agua, en un valor de relación mayor de 8:2.

5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, la etapa (a), se realiza en presencia de un tampón.

6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en donde, el tampón, comprende un ión de amonio, y un ión de fosfato, en un valor de relación molar que va de 1:1 a 3:1.

7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde, el catalizador, comprende una zeolita de metal de transición, y un metal noble.

8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en donde, la zeolita de metal de transición, es silicalita 1 de titanio.

9.- El procedimiento de la reivindicación 7, en donde, el metal noble, se selecciona de entre el grupo consistente en paladio, platino, oro, renio, plata, y mezcla de entre éstos

.

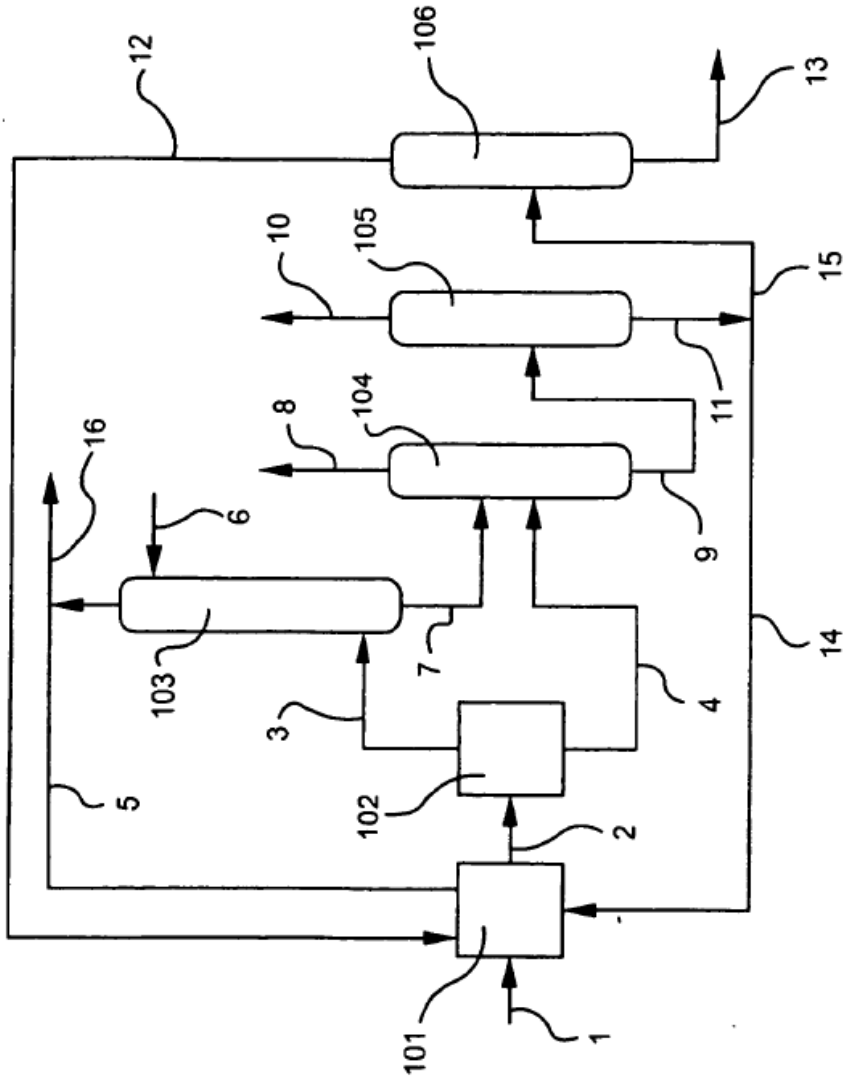


FIG. 1