



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 292 801**

51 Int. Cl.:  
**C07D 301/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02761581 .4**

86 Fecha de presentación : **26.08.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1423374**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.06.2004**

54 Título: **Procedimiento de epoxidación directa.**

30 Prioridad: **05.09.2001 US 946321**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**  
**Two Greenville Crossing**  
**4001 Kennett Pike, Suite 238**  
**Greenville, Delaware 19807, US**

72 Inventor/es: **Balan, Prakash, G.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 292 801 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de epoxidación directa.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un procedimiento de epoxidación que comprende hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno en un medio líquido en presencia de un catalizador de epoxidación sólido en un sistema reactor que facilita la transferencia del hidrógeno y el oxígeno al medio líquido y al catalizador de epoxidación sólido.

10 **Antecedentes de la invención**

Se han desarrollado muchos métodos diferentes para la preparación de epóxidos. De manera general, los epóxidos se forman por la reacción de una olefina con un agente oxidante en presencia de un catalizador. La producción de óxido de propileno a partir de propileno y un hidroperóxido orgánico como agente oxidante, tal como hidroperóxido de etilbenceno o hidroperóxido de terc-butilo, es una tecnología practicada comercialmente. Este procedimiento se realiza en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado, véase la patente de EE.UU. N° 3.351.635, o un catalizador heterogéneo de titanio sobre sílice, véase la patente de EE.UU. N° 4.367.342. El peróxido de hidrógeno es otro agente oxidante útil para la preparación de epóxidos. La epoxidación de olefinas usando peróxido de hidrógeno y una zeolita de silicato de titanio se muestra en la patente de EE.UU. N° 4.833.260. Una desventaja de ambos de estos procedimientos es la necesidad de formar previamente el agente oxidante antes de la reacción con la olefina.

Otra tecnología practicada comercialmente es la epoxidación directa de etileno a óxido de etileno por reacción con oxígeno sobre un catalizador de plata. Por desgracia, el catalizador de plata no ha resultado ser muy útil en la epoxidación de olefinas superiores. Por lo tanto, mucha de la investigación actual se ha centrado en la epoxidación directa de olefinas superiores con oxígeno e hidrógeno en presencia de un sistema catalítico diferente. En este procedimiento, se cree que el oxígeno y el hidrógeno reaccionan *in situ* para formar un agente oxidante. Así, el desarrollo de un procedimiento (y catalizador) eficaz promete una tecnología menos costosa comparada con las tecnologías comerciales que emplean agentes oxidantes formados previamente.

Se han propuesto muchos catalizadores diferentes para el uso en la epoxidación directa de olefinas superiores. Por ejemplo, la solicitud de patente japonesa JP 4-352771 describe la epoxidación de óxido de propileno a partir de la reacción de propileno, oxígeno e hidrógeno usando un catalizador que contiene un metal del Grupo VIII, tal como paladio, sobre un titanosilicato cristalino. La patente de EE.UU. N° 5.859.265 describe un catalizador en el que un metal del grupo del platino, seleccionado entre Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt, está soportado sobre una silicalita de titanio o vanadio. Otros ejemplos incluyen oro soportado sobre óxido de titanio, véase por ejemplo la patente de EE.UU. N° 5.623.090, y oro soportado sobre titanosilicatos, véase por ejemplo la solicitud internacional PCT WO 98/00413.

Debido a que la epoxidación directa de olefinas requiere la transferencia de masa de gases hacia un líquido con el fin de conseguir la máxima velocidad y selectividad, se necesitan diseños de reactor que faciliten esta transferencia de masa. Por lo tanto, son necesarios diseños de reactor favorables que permitan aumentar las velocidades y la selectividad en el procedimiento. La patente de EE.UU. N° 5.972.661 describe un sistema de mezcla para la circulación y el contacto gas-líquido de líquidos en un depósito que es especialmente útil para procedimientos de bio-reacción, tales como la fermentación. Sin embargo, la patente de EE.UU. N° 5.972.661 no describe el uso del sistema reactor con catalizadores sólidos para facilitar la transferencia de masa gas-líquido-sólido.

En suma, se requieren nuevos procedimientos de epoxidación directa que permitan un contacto gas-líquido-sólido eficaz, para conseguir la máxima velocidad y selectividad al epóxido. En particular, aumentar la selectividad al epóxido, la productividad del catalizador, y alargar la vida útil del catalizador mejoraría significativamente el potencial comercial de la epoxidación directa.

**Sumario de la invención**

La invención es un procedimiento de epoxidación de olefinas que comprende hacer reaccionar una olefina, oxígeno e hidrógeno en un medio líquido en presencia de un catalizador de epoxidación en un sistema reactor para hacer circular un medio líquido en un depósito que facilita la transferencia del hidrógeno y el oxígeno al medio líquido. El sistema reactor proporciona un alto grado de circulación del líquido y una micromezcla de un medio líquido multifásico, permitiendo el contacto y transferencia de masa simultáneos deseados entre la fase líquida que está en el depósito con un gas y un catalizador de epoxidación sólido.

60 **Descripción detallada de la invención**

El procedimiento de la invención comprende hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno en un medio líquido en presencia de un catalizador de epoxidación, en un sistema reactor que facilita la transferencia del hidrógeno y el oxígeno al medio líquido. El sistema reactor comprende un depósito, un tubo en el depósito, en donde el tubo tiene un eje y extremos opuestos, una pluralidad de ruedas de paletas que giran alrededor del eje, y medios para inhibir la formación de remolinos del líquido, inducida por la agitación, alrededor del eje dentro del depósito. El sistema reactor crea un flujo del medio líquido en direcciones opuestas dentro del tubo y fuera del tubo.

## ES 2 292 801 T3

El procedimiento de la invención emplea un catalizador de epoxidación sólido capaz de producir un epóxido en la reacción de una olefina, hidrógeno y oxígeno. Se puede usar cualquier catalizador que sea capaz de producir un epóxido a partir de la reacción de una olefina, hidrógeno y oxígeno. Estos catalizadores de epoxidación son bien conocidos en la técnica. Los catalizadores adecuados comprenden típicamente una zeolita de titanio o vanadio y un metal noble, tal como Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ru o Os, como se describe en la patente de EE.UU. N° 6.005.123. Otros catalizadores adecuados incluyen oro soportado en óxido de titanio, como se describe en la patente de EE.UU. N° 5.623.090; y oro soportado en titanosilicatos, véase por ejemplo la solicitud de patente internacional PCT WO 98/00413. Los catalizadores preferidos comprenden paladio y una zeolita de titanio.

Las zeolitas de titanio comprenden la clase de sustancias zeolíticas en las que átomos de titanio sustituyen a una parte de los átomos de silicio en la estructura reticular de un tamiz molecular. Tales sustancias son bien conocidas en la técnica. Las zeolitas de titanio particularmente preferidas incluyen la clase de tamices moleculares denominada comúnmente silicalitas de titanio, particularmente "TS-1" (que tiene una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-5), "TS-2" (que tiene una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-11), y "TS-3" (que se describen en la patente de Bélgica N° 1.001.038). Los tamices moleculares que contienen titanio que tienen estructuras isomorfas a la zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12 y MCM-41 son adecuados también para el uso. Las zeolitas de titanio, preferiblemente, no contienen otros elementos distintos al titanio, silicio y oxígeno en la estructura reticular, aunque pueden estar presentes cantidades menores de boro, hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre y similares.

El procedimiento de epoxidación de la invención comprende poner en contacto una olefina, oxígeno e hidrógeno en un medio líquido en presencia del catalizador de epoxidación. Las olefinas adecuadas incluyen cualquier olefina que tenga al menos un doble enlace carbono-carbono, y, generalmente, de 2 a 60 átomos de carbono. Preferiblemente la olefina es un alqueno acíclico de entre 2 y 30 átomos de carbono; el procedimiento de la invención es particularmente adecuado para epoxidizar olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Puede estar presente más que un doble enlace, como en un dieno o trieno, por ejemplo. La olefina puede ser un hidrocarburo (es decir, contener sólo átomos de carbono y de hidrógeno) o puede contener grupos funcionales tales como grupos haluro, carboxilo, hidroxilo, éter, carbonilo, ciano o nitro, o similares. El procedimiento de la invención es especialmente útil para convertir propileno en óxido de propileno.

También se requiere para el procedimiento de la invención oxígeno e hidrógeno. Aunque son adecuadas cualesquiera fuentes de oxígeno e hidrógeno, se prefiere oxígeno molecular e hidrógeno molecular.

La epoxidación acorde con la invención se lleva a cabo a una temperatura eficaz para conseguir la epoxidación olefínica deseada, preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 0-250°C, más preferiblemente 20-100°C. La relación molar de hidrógeno a oxígeno se puede variar usualmente en el intervalo de H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 1:10 a 5:1, y es especialmente favorable a entre 1:5 y 2:1. La relación molar de oxígeno a olefina es usualmente de 1:1 a 1:20, y preferiblemente de 1:1,5 a 1:10. Las relaciones molares de oxígeno a olefina relativamente altas (p. ej., de 1:1 a 1:3) pueden ser ventajosas para ciertas olefinas. Se puede usar también un gas portador en el procedimiento de epoxidación además de la olefina, el hidrógeno y el oxígeno. Como gas portador, se puede usar cualquier gas inerte deseado. La relación molar de olefina a gas portador está entonces, usualmente, en el intervalo de 100:1 a 1:10, y especialmente de 20:1 a 1:10.

Como gas portador inerte, son adecuados los gases nobles tales como el helio, neón y argón, además de nitrógeno y dióxido de carbono. Son adecuados también los hidrocarburos saturados con 1-8, especialmente 1-6, y preferiblemente con 1-4 átomos de carbono, p.ej., metano, etano, propano y n-butano. El nitrógeno y los hidrocarburos saturados C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> son los gases portadores inertes preferidos. También se pueden usar mezclas de los gases portadores inertes enumerados.

Específicamente, en la epoxidación de propileno acorde con la invención, se puede suministrar propano de una manera tal que, en presencia de un exceso apropiado de gas portador, los límites explosivos de las mezclas de propileno, propano, hidrógeno y oxígeno se eviten de manera segura, y por tanto no se pueda formar una mezcla explosiva en el reactor o en las tuberías de alimentación y de descarga.

La cantidad de catalizador usado y el tiempo requerido para la epoxidación se pueden determinar en base a la velocidad espacial horaria gaseosa, es decir, el volumen total de olefina, hidrógeno, oxígeno y gas(es) portador(es) por hora unidad por unidad de volumen de catalizador (abreviada como GHSV, por sus siglas en inglés). Una GHSV en el intervalo de 10 a 10.000 h<sup>-1</sup> es típicamente satisfactoria.

La epoxidación acorde con la invención se lleva a cabo en un medio líquido. Es ventajoso trabajar a una presión de 0,1-10 MPa (1-100 bares) y en presencia de uno o más disolventes. Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, o mezclas de los mismos, y agua. Se pueden usar alcoholes fluorados. También es posible usar mezclas de los alcoholes citados con agua.

El procedimiento se realiza en un sistema reactor que facilita la transferencia del hidrógeno y el oxígeno al medio líquido creando un flujo del medio líquido en direcciones opuestas dentro del tubo y fuera del tubo. Se describe un sistema reactor adecuado en la patente de EE.UU. N° 5.972.661.

## ES 2 292 801 T3

El sistema reactor comprende un depósito, un tubo en el depósito, en donde el tubo tiene un eje y extremos opuestos, una pluralidad de ruedas de paletas dispuestas dentro del tubo y capaces de girar alrededor del eje, y medios para inhibir la formación de remolinos del líquido, inducida por la agitación, alrededor del eje dentro del depósito.

5 El depósito es cualquier recipiente adecuado que sea capaz de contener el medio líquido para la reacción. El depósito será típicamente de forma cilíndrica, con las paredes del depósito dispuestas de manera vertical. El depósito contiene un tubo, que es típicamente un tubo de aspiración cilíndrico que está montado dentro del depósito. El tubo está montado preferiblemente de manera centrada dentro del depósito, de tal modo que el eje del tubo y el eje del depósito son coincidentes. El tubo está montado de tal modo que hay un espacio libre entre el fondo del depósito y el extremo inferior del tubo. El volumen interno del tubo es, preferiblemente, suficiente para contener entre aproximadamente 25  
10 por ciento y aproximadamente 50 por ciento del volumen del medio líquido.

Dentro del tubo, y capaces de girar alrededor del eje del tubo, están situadas una pluralidad de ruedas de paletas. Las ruedas de paletas están típicamente unidas a, y propulsadas por, un árbol de transmisión que está situado en el eje del tubo. Un extremo del árbol puede estar conectado a un motor de accionamiento mediante una caja de engranajes, y el extremo opuesto del árbol puede estar montado en un cojinete liso estacionario. Típicamente las ruedas de paletas son todas del mismo tipo, aunque se pueden usar diferentes tipos de ruedas de paletas dentro del sistema reactor. Las ruedas de paletas son bien conocidas en la técnica, e incluyen ruedas de paletas de flujo axial y ruedas de paletas de flujo radial. Las ruedas de paletas de flujo axial adecuadas incluyen turbinas de álabes espaciados (PBT), tales como el Modelo A200 disponible en la Unidad Lightnin de General Signal Corporation, y de álabes de tipo "airfoil" (de perfil aerodinámico) (llamados a veces álabes "hidrofoil") tales como A-315, de la Unidad Lightnin, que se describe en la patente de EE.UU. N° 4.896.971, u otras ruedas de paletas de perfil aerodinámico que se describen en la patente de EE.UU. N° 4.468.130. Las ruedas de paletas de flujo radial adecuadas incluyen las llamadas turbinas Rushton, tales como la clase R-100 de ruedas de paletas de flujo radial de la Unidad Lightnin. Otras ruedas de paletas de flujo radial adecuadas se describen en las patentes de EE.UU. Nos. 4.454.078 y 4.207.275. También es posible añadir una(s) rueda/ruedas de paletas adicional(es) al sistema reactor, de tal modo que la(s) rueda/ruedas de paletas adicional(es) esté(n) situada(s) fuera del tubo de aspiración, aunque conectada(s) no obstante al árbol que propulsa la pluralidad de ruedas de paletas.

30 Cada una de las ruedas de paletas produce un campo o patrón de agitación que cizalla el medio líquido. Las ruedas de paletas están situadas en una relación espaciada de manera suficientemente próxima a lo largo del eje, y se extienden radialmente desde el eje a través del tubo, de tal modo que la agitación se establece sustancialmente en todo el volumen entero del tubo. La pluralidad de ruedas de paletas establecen un flujo del medio líquido en direcciones opuestas en el depósito entre regiones donde se produce una inversión del flujo. El flujo del medio líquido en una de las direcciones opuestas es dentro del tubo y el flujo en la otra de las direcciones opuestas es fuera del tubo, en el espacio anular entre la pared del tubo y la pared del depósito.

El sistema reactor también comprende unos medios para inhibir el flujo debido a la agitación que se arremolina alrededor del eje. Tales medios pueden ser proporcionados incluyendo en el tubo una pluralidad de deflectores. La pluralidad de deflectores son típicamente juegos de deflectores verticales que están situados en la pared interior del tubo, de tal modo que están situados entre las ruedas de paletas. Por ejemplo, cuatro deflectores verticales estarán dispuestos usualmente de manera simétrica alrededor del eje de tal modo que están desplazados 90° circunferencialmente alrededor del eje del árbol de transmisión. En otras palabras, en cada juego están contenidos dos pares de deflectores, y los pares están 180° desplazados el uno con respecto al otro. Pueden estar situados otros juegos de deflectores por encima, y, si se desea, por debajo, de las ruedas de paletas más alta y más baja. Las ruedas de paletas, con la ayuda de los juegos de deflectores, producen un campo o patrón de agitación que proporciona un alto nivel de cizallamiento en el líquido dentro del tubo de aspiración. Así, el patrón de agitación mejora la transferencia de masa y promueve una circulación mejorada en el depósito.

50 El procedimiento puede ser realizado usando un modo de funcionamiento de flujo continuo, semicontinuo o discontinuo. El medio líquido, el catalizador de epoxidación, la olefina, el hidrógeno y el oxígeno serán introducidos típicamente en el sistema reactor en diferentes puntos de inyección. Sin embargo, uno o más de los reaccionantes pueden ser introducidos a través del mismo punto de inyección. En el funcionamiento continuo o semicontinuo, el producto de reacción será retirado también por medio de una tubería de salida que parte desde el sistema reactor.

55

60

65

# ES 2 292 801 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento que comprende hacer reaccionar una olefina, hidrógeno y oxígeno en un medio líquido en presencia de un catalizador de epoxidación, en un sistema reactor que facilita la transferencia del hidrógeno y el oxígeno al medio líquido, en el que el sistema reactor comprende:
- (a) un depósito;
- 10 (b) un tubo en el depósito, en donde el tubo tiene un eje y extremos opuestos;
- (c) una pluralidad de ruedas de paletas dispuestas en el tubo y capaces de girar alrededor del eje de tal modo que cada una de las ruedas de paletas produce un campo o patrón de agitación que cizalla el medio líquido, estando las ruedas de paletas en una relación espaciada de manera suficientemente próxima a lo largo del eje y extendiéndose radialmente desde el eje a través del tubo, de tal modo que la agitación se establece sustancialmente en todo el volumen entero del tubo, en donde las ruedas de paletas establecen un flujo del medio líquido en una dirección dentro del tubo y un flujo en la dirección opuesta fuera del tubo; y
- 15 (d) medios para inhibir el flujo debido a la agitación que se arremolina alrededor del eje.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la olefina es una olefina  $C_2-C_6$ .
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la olefina es propileno.
- 25 4. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además un gas portador.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el gas portador se selecciona del grupo que consiste en helio, argón, nitrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos saturados  $C_{1-8}$ .
- 30 6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el gas portador es propano.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el medio líquido es un disolvente seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol y terc-butanol, y agua.
- 35 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el medio líquido es agua.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende paladio y zeolita de titanio.
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que la zeolita de titanio es TS-1.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de ruedas de paletas son ruedas de paletas de flujo axial.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de ruedas de paletas son ruedas de paletas de flujo radial.
- 45 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la pluralidad de ruedas de paletas son una combinación de ruedas de paletas de flujo axial y ruedas de paletas de flujo radial.
- 50 14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los medios para inhibir el flujo debido a la agitación que se arremolina alrededor del eje comprenden una pluralidad de deflectores que están dispuestos entre las ruedas de paletas.
15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que los medios para inhibir el flujo debido a la agitación que se arremolina alrededor del eje comprenden además deflectores adicionales que están situados por encima de la rueda de paletas más alta y/o por debajo de la rueda de paletas más baja.
- 55
- 60
- 65