



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 227**

51 Int. Cl.:
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 301/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02796236 .4**
96 Fecha de presentación : **17.08.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1419146**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Proceso para la epoxidación de olefinas.**

30 Prioridad: **22.08.2001 EP 01120165**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE
Uhde GmbH

72 Inventor/es: **Haas, Thomas;**
Hofen, Willi;
Thiele, Georg y
Woell, Wolfgang

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la epoxidación de olefinas.

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la epoxidación de olefinas, en particular con la preparación de la corriente producto de la reacción de epoxidación.

10 De EP-A 100 118 es conocido que el propeno puede ser convertido con peróxido de hidrógeno en óxido de propeno si es utilizado silicalita de titanio como catalizador. La reacción es preferiblemente realizada en presencia de un solvente miscible en agua con vistas a mejorar la solubilidad del propeno en la mezcla de reacción. Preferiblemente son utilizados solventes que tienen un punto de ebullición entre los puntos de ebullición del óxido de propeno y el agua con vistas a poder separar el solvente de la mezcla de reacción por una etapa de destilación y recircularlo a la reacción. El metanol es preferiblemente utilizado como solvente.

15 De US-A 5,599,955 es conocido que la mezcla de reacción que es obtenida en la reacción de epoxidación y que consiste en óxido de propeno, propeno, posiblemente propano, solvente y agua puede ser separada por una sucesión de pasos de destilación, en los que la mezcla es separada en un primer paso de destilación en un producto superior que contiene óxido de propeno, propeno y posiblemente propano, y en un producto de fondo que contiene el solvente y agua. La separación eficiente del óxido de propeno y el solvente en un paso de destilación requiere un gran número de etapas de separación y una alta tasa de reflujo en la columna de destilación.

20 WO-A 99/07690 describe un proceso para la purificación de una corriente producto que contiene metanol de la epoxidación de propeno que también contiene acetaldehído como una impureza. En este caso la corriente producto cruda de la epoxidación es sometida a una destilación fraccional, en cuya conexión es particularmente importante que el metanol esté presente en cantidad suficiente en el producto superior con vistas a lograr una transferencia sustancialmente completa de acetaldehído al producto de fondo. Para este fin la concentración de metanol en el producto superior es de 2-6% en peso. Una columna de destilación con 20-60 etapas de separación y tasa de reflujo de entre 10:1 y 30:1 es además necesaria con vistas a lograr la mejor separación cuantitativa posible del acetaldehído. Este arreglo consecuentemente involucra altos costos de inversión y operación para la columna de destilación.

30 De US 5,849,938 es conocido que en la preparación destilativa de la mezcla de reacción que contiene metanol de la epoxidación de propeno, la diferencia en volatilidades del óxido de propeno y metanol puede ser incrementada realizando la destilación como una destilación extractiva utilizando agua o propileno glicol como agente de extracción. El propósito de esta destilación extractiva es separar el metanol así como otras impurezas de alto punto de ebullición tanto como sea cuantitativamente posible del producto deseado, llamado óxido de propeno, en un paso de destilación. Esto requiere de un gran número de etapas de separación y una alta tasa de reflujo en la columna de destilación. Con vistas a lograr el resultado de separación deseado, al menos 10 bandejas teóricas, preferiblemente 20-60 bandejas teóricas son requeridas con una tasa de reflujo en el rango de 5:1 a 15:1. Los ejemplos de trabajo revelan 25 o 50 bandejas teóricas y una tasa de reflujo de 9:1 para la columna de destilación extractiva.

40 WO 00/07965 revela un proceso para la reacción de un compuesto orgánico con un hidroperóxido especialmente para reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno acuoso en metanol como solvente, en donde el producto de reacción es sometido a un paso de destilación para separar un producto superior que comprende propeno, óxido de propeno y metanol de un producto de fondo que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar. La columna de destilación con 15 bandejas teóricas es ejecutada a presión ambiente. La corriente de fondo es utilizada como corriente de alimentación para un segundo paso de reacción.

50 En los procesos conocidos para la epoxidación de propeno con H_2O_2 y silicalita de titanio seguidos por el trabajo destilativo de la mezcla de reacción, debido al gran número de pasos de separación y la alta tasa de reflujo el tiempo de residencia del óxido de propeno en las secciones de la columna de destilación es largo y también hay altas concentraciones de agua y subproductos de alto punto de ebullición en las mencionadas secciones, y consecuentemente la temperatura es considerablemente más alta que el punto de ebullición del óxido de propeno bajo las condiciones de destilación. Ha sido ahora hallado que, como resultado, hay un nivel elevado de reacciones secundarias de óxido de propeno con agua y otras sustancias que contienen grupos hidroxil en la mezcla de reacción, que conducen a pérdidas indeseables de óxido de propeno. Esta desventaja es particularmente seria si la destilación es realizada a presión elevada y de este modo a temperatura elevada, lo que es ventajoso para la explotación industrial ya que el óxido de propeno puede entonces ser condensado con agua de enfriamiento en la cabeza de la columna de destilación sin que tengan que ser utilizadas unidades de enfriamiento costosas e intensivas energéticamente.

60 Esta desventaja de los procesos conocidos es exacerbada todavía más si el catalizador de silicalita de titanio utilizado para la reacción de epoxidación pasa junto con la mezcla de reacción a la columna de separación, ya que el catalizador también acelera las reacciones secundarias indeseables de óxido de propeno con agua y/o con otras sustancias que contienen grupos hidroxil. Si la reacción de epoxidación es realizada con un catalizador de silicalita de titanio suspendido, entonces en los procesos conocidos este catalizador debe ser por esta razón completamente extraído de la mezcla de reacción antes de la separación destilativa del óxido de propeno y el solvente. La separación del catalizador en este punto es particularmente complicada ya que la separación es realizada en presencia de la altamente volátil y carcinogénica sustancia óxido de propeno, y por esta razón son necesarias costosas y complicadas medidas de seguridad industrial. También, deben ser adoptadas precauciones en los procesos conocidos cuando se utiliza un catalizador

de lecho fijo, por ejemplo utilizando filtración, con vistas a prevenir el asentamiento de productos de abrasión del catalizador en la columna de destilación y por lo tanto causando pérdidas de producto a cuenta de la catálisis de las reacciones secundarias de óxido de propeno con agua y/u otras sustancias que contienen grupos hidroxil.

- 5 EP-A 1122248 revela un proceso para la preparación de una corriente producto de la epoxidación de olefinas que contiene olefina, óxido de olefina, solvente orgánico miscible en agua, peróxido de hidrógeno y agua, por separación de esta corriente producto en un producto superior que contiene olefina, óxido de olefina y solvente orgánico, y en un producto de fondo que contiene solvente orgánico, peróxido de hidrógeno y agua, en el que la separación es realizada en un pre-evaporador con a lo sumo 5 etapas de separación teóricas a una presión de 3 a 8 bar y 20 a 60% de la cantidad total del solvente orgánico introducido con la corriente producto es extraída con el producto superior y el residuo queda en el producto de fondo.

- 15 Aunque el proceso descrito en EP-A 1122248 resulta en una considerable reducción de las pérdidas de los productos de epoxidación comparado a los procesos conocidos hasta aquí es todavía un deseo en la industria mejorar aún más la eficiencia de la preparación de la corriente producto de la epoxidación de olefinas.

Sujeto de la invención

- 20 Este objeto es alcanzado mediante un proceso para la preparación de una corriente producto de la epoxidación de olefinas que contiene olefina, óxido de olefina, solvente orgánico miscible en agua, peróxido de hidrógeno y agua mediante la separación de esta corriente producto en un producto superior que contiene olefina, óxido de olefina y solvente orgánico, y en un producto de fondo que contiene solvente orgánico, peróxido de hidrógeno y agua, en donde la separación tiene lugar en un pre-evaporador con menos de 10 etapas de separación teóricas y 20 a 60% de la cantidad total del solvente orgánico arrastrado en la corriente producto es extraída con el producto superior, quedando el saldo en el producto de fondo, en donde la separación en el pre-evaporador es conducida a una presión de 1.5 a 2.9 bar, preferiblemente de 2 a 2.9 bar y el pre-evaporador es calentado con el calor de condensación de los vapores resultantes de los pasos de destilación de las siguientes etapas de preparación.

- 30 Este objetivo es además logrado mediante un proceso para la epoxidación catalítica de olefinas en el que la olefina es reaccionada en un paso de reacción con peróxido de hidrógeno acuoso en un solvente orgánico miscible en agua en presencia de un catalizador de silicalita de titanio, pudiendo opcionalmente ser añadida la corriente producto del paso de reacción a un paso de liberación de presión y entonces preparada de acuerdo a los procesos arriba descritos sin separación destilativa previa.

- 35 Ha sido ahora hallado que en la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno y un catalizador de silicalita de titanio utilizando un solvente orgánico miscible en agua, las pérdidas de óxido de olefina en la preparación destilativa de la mezcla de reacción pueden ser además reducidas comparado al proceso revelado en EP-A 1122248 si los procesos de acuerdo a la invención son utilizados. Además ha sido sorprendentemente descubierto que conduciendo la pre-evaporación dentro de los rangos de presión del proceso de la presente invención la descomposición del peróxido de hidrógeno sin reaccionar es considerablemente reducida. Consecuentemente la generación de oxígeno molecular por descomposición de peróxido es reducida. Por tanto la posibilidad de generar composiciones explosivas en cualquiera de las siguientes etapas de preparación es muy baja de manera que no tienen que tomarse precauciones extraordinarias para garantizar la seguridad del proceso. De este modo esta medida mejora las condiciones económicas globales del proceso.

- 45 Una ventaja adicional del presente proceso es, que la corriente de fondo que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar de la pre-evaporación puede ser parcialmente recirculada al paso de reacción.

- 50 Aún una ventaja adicional de la presente invención comparado a la enseñanza de EP-A 1122248 es la eficiencia energética mejorada como será discutido en detalles abajo.

Descripción de la invención

- 55 Los procesos de acuerdo a la invención son particularmente adecuados para la epoxidación de olefinas que tengan de dos a seis átomos de carbono, siendo el propeno particularmente preferido. La reacción de epoxidación de olefinas de acuerdo a la invención es descrita en lo adelante con el ejemplo del propeno como la olefina preferida.

- 60 La reacción de epoxidación con peróxido de hidrógeno es realizada en presencia de un catalizador de silicalita de titanio en un solvente orgánico miscible en agua. Para la epoxidación de propeno es preferiblemente elegido un solvente cuyo punto de ebullición está entre los puntos de ebullición del óxido de propeno y el agua. Los solventes adecuados incluyen, *entre otros*, alcoholes, por ejemplo metanol, etanol o terc-butanol, éteres, por ejemplo tetrahidrofurano o 1,2-dimetoxietano, y cetonas, por ejemplo acetona. El metanol es preferiblemente utilizado como solvente.

- 65 Debido a la recirculación de sustancias en los procesos, el solvente utilizado puede contener de 0 a 20% en peso de agua. El peróxido de hidrógeno es utilizado como una solución acuosa que contiene de 10 a 90% en peso de peróxido de hidrógeno. Un producto crudo de peróxido de hidrógeno obtenido del paso de extracción del proceso de la antraquinona y que contiene de 30 a 45% en peso de peróxido de hidrógeno es preferiblemente utilizado. El propeno puede ser utilizado mezclado con propano en una cantidad de entre 0 y 10% en volumen de propano.

ES 2 309 227 T3

En una realización de la invención el catalizador de silicalita de titanio es suspendido en la mezcla de reacción durante la reacción. El catalizador es entonces utilizado en la forma de un polvo o en la forma de un material granular suspendible que ha sido producido mediante la formación en una manera conocida *per se*, por ejemplo mediante granulación en lecho fluidizado o secado por atomización. Cuando se utiliza un catalizador suspendido, los reactores de mezcla de flujo, por ejemplo los reactores de tanque agitado o reactores de recirculación, así como los reactores de mezcla sin flujo, por ejemplo los reactores de flujo tubular, pueden ser utilizados para la reacción. Una cascada con uno a tres reactores de mezcla de flujo y un reactor de mezcla sin flujo conectado aguas abajo es preferiblemente utilizada.

En otra realización de la invención el catalizador de silicalita de titanio es utilizado como un lecho fijo sobre el que es pasado una mezcla de los materiales de alimentación. El catalizador es entonces utilizado en la forma de cuerpos formados que han sido producidos en una manera conocida *per se*, por ejemplo por extrusión con la adición de aglomerantes. Cuando se utiliza un catalizador de lecho fijo, son preferiblemente utilizados los reactores con características de columna de burbuja, es decir una fase líquida continua y una fase gaseosa dispersa fluyen simultáneamente a través del reactor.

La reacción de epoxidación es realizada a temperaturas entre 0 y 80°C, preferiblemente entre 40 y 65°C, y a presiones elevadas de 10 a 40 bar, preferiblemente de 15 a 30 bar bajo una atmósfera sustancialmente consistente de propeno. El propeno es utilizado en exceso y el tiempo de residencia en el reactor es elegido de manera que una conversión de peróxido de hidrógeno de más de 90%, preferiblemente más de 95%, es lograda. La cantidad de solvente utilizado es preferiblemente elegida de manera que se logre una tasa de 1 a 5 partes por peso de solvente a una parte por peso de solución de peróxido de hidrógeno acuoso.

Antes de la etapa de preparación la presión de la mezcla de reacción es preferiblemente liberada en una etapa de liberación de presión a la presión utilizada en la preparación del óxido de propeno. Parte del propeno disuelto en la mezcla de reacción y posiblemente propano son gaseados afuera. El gas resultante es recomprimido por la vía de un compresor a la presión prevaleciente en el reactor y es devuelto a la reacción, siendo preferiblemente extraído el óxido de propeno aún contenido en el gas junto con el solvente utilizado para la reacción por la vía de una columna de absorción, antes de la compresión.

La mezcla de reacción es entonces separada en un pre-evaporador en un producto superior que contiene propeno, posiblemente propano, óxido de propeno y solvente, y en un producto de fondo que contiene solvente, agua, subproductos de alto punto de ebullición, tales como por ejemplo propileno glicol, peróxido de hidrógeno sin reaccionar y posiblemente catalizador de silicalita de titanio suspendido. El pre-evaporador de acuerdo a la invención tiene menos de 10, preferiblemente a los sumo 5 pasos de separación teórica y es preferiblemente diseñado de manera que la sección de destilación corresponde a una simple evaporación y el efecto de separación restante es logrado en la sección de rectificación. El pre-evaporador es operado a una tasa de reflujo de a lo sumo 1.5 y si es deseado puede también ser operado totalmente sin reflujo. La presión en el pre-evaporador es escogida en el rango desde 1.5 a menos de 3 bar con vistas a evitar la descomposición del peróxido de hidrógeno. El pre-evaporador es operado de acuerdo a la invención de manera que entre 20 y 60% de la cantidad de solvente alimentado con la mezcla de reacción es extraído con el producto superior y el saldo queda en el producto de fondo. En el procedimiento operacional de acuerdo a la invención más del 95%, típicamente más del 98% y preferiblemente más del 99% del óxido de propeno alimentado está contenido en el producto superior, y más del 90%, preferiblemente más del 97% del agua alimentada está contenida en el producto de fondo.

La corriente producto alimentada al pre-evaporador contiene normalmente 0.5-20% en peso de propeno, 0-4% en peso de propano, 5-35% en peso de óxido de propeno, 35-80% en peso de metanol, 5-40% en peso de agua, 0.1-8% en peso de subproductos de alto punto de ebullición, 0.1-5% en peso de peróxido de hidrógeno y 0-5% en peso de catalizador silicalita de titanio. Esta corriente producto es separada en el proceso de acuerdo a la invención en un producto superior que contiene 1-40% en peso de propeno, 0-10% en peso de propano, 15-75% en peso de óxido de propeno, 20-85% en peso de metanol y 0-5% en peso de agua, y en un producto de fondo que contiene 0-2% en peso de óxido de propeno, 30-80% en peso de metanol, 15-65% en peso de agua, 0.1-10% en peso de subproductos de alto punto de ebullición, 0.1-5% en peso de peróxido de hidrógeno y 0-10% en peso de catalizador de silicalita de titanio.

En una realización el producto superior es preferiblemente sólo parcialmente condensado y el propeno no condensado, posiblemente mezclado con propano, es recomprimido por la vía de un compresor a la presión prevaleciente en la parte de reacción y es recirculado a la reacción, siendo preferiblemente extraído el óxido de propeno aún contenido en el gas junto con el solvente utilizado para la reacción por la vía de una columna de absorción, antes de la compresión. El propeno aún disuelto en el condensado y posiblemente propano son destilados del condensado en un separador C3 y el gas separado es recirculado al condensador parcial. La mezcla de óxido de propeno y solvente contenida en el separador C3 es separada por destilación en un producto crudo de óxido de propeno, que puede ser purificado más adelante en una manera conocida *per se*, y solvente, que es recirculado a la reacción de epoxidación.

De acuerdo a una realización alternativa el producto superior del pre-evaporador es parcialmente condensado en un primer condensador y el efluente gaseoso del primer condensador es condensado en un segundo condensador mantenido a una temperatura por debajo de la temperatura del primer condensador. Preferiblemente la temperatura en el primer condensador es mantenida a 40-70°C y la temperatura en el segundo condensador es mantenida a 20-35°C.

ES 2 309 227 T3

Utilizando una condensación de dos pasos la cantidad de óxido de propeno valiosa que no puede ser recuperada es considerablemente reducida. Debido a la baja presión en el paso de pre-evaporación en algunos casos el enfriamiento del agua sin el uso de una unidad de enfriamiento puede ser insuficiente con vistas a condensar sustancialmente el óxido de propeno del producto superior. Por lo tanto puede ser ventajoso controlar la temperatura dentro del primero y segundo condensador utilizando un medio de enfriamiento mantenido a una temperatura de 0-15°C.

Una ventaja adicional de la condensación de dos pasos es, que en el caso de utilizar una unidad de enfriamiento para mantener temperaturas bajas del medio de enfriamiento el consumo de energía para el enfriamiento es reducido comparado a la condensación de un paso.

Cuando se aplica la condensación de dos pasos los condensados de ambos condensadores son pasados a un separador para eliminar los constituyentes que tengan un punto de ebullición que sea menor que el del óxido de propeno, donde el efluente gaseoso del separador es parcialmente condensado en el segundo condensador y el condensado es recirculado al separador.

En una realización particularmente preferida la mezcla de óxido de propeno y solvente, preferiblemente metanol, obtenida del separador C3 es trabajada además por destilación extractiva para lograr una separación tan cuantitativa como sea posible del solvente. En esta conexión la mezcla de óxido de propeno y metanol es añadida a la sección intermedia de una columna de destilación extractiva, preferiblemente en un punto correspondiente a 1/3 del número total de bandejas teóricas contando desde el fondo, y un solvente polar con funcionalidad hidroxil y que tenga un punto de ebullición mayor que el del metanol es añadido a la columna de destilación extractiva en un punto sobre el punto en que entra el condensado, preferiblemente en un punto correspondiente a 2/3 del número total de bandejas teóricas contando desde el fondo. El producto crudo de óxido de propeno es destilado afuera en la cabeza de la columna y una mezcla de metanol y solvente polar es extraída como producto de fondo. El solvente polar es seleccionado de agua, glicoles, éteres de glicol y las mezclas de ellos. El solvente polar preferido es agua ya que en este caso la mezcla de agua y metanol puede ser recirculada directamente al paso de reacción sin purificación adicional.

Con vistas a lograr una separación del metanol tan completa como sea posible, una columna con 25-100 pasos de separación teóricos y con una tasa de reflujo de 1-4 es ya suficiente considerando la concentración del óxido de propeno en el producto superior, siendo el producto matemático del número de pasos de separación y la tasa de reflujo típicamente de 75 a 125.

Considerando la pre-evaporación de acuerdo a la invención, de acuerdo a la realización preferida del proceso de acuerdo a la invención sólo una muy pequeña tasa de reflujo para el paso de destilación extractiva es todavía necesaria con vistas a lograr el efecto de separación deseado. A pesar del procedimiento de dos pasos los costos de operación para la separación del agua y el solvente son de este modo reducidos comparados al arte previo.

De acuerdo a una realización especialmente preferida de la presente invención la corriente de fondo que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar del paso de pre-evaporación es al menos parcialmente recirculada al paso de epoxidación incrementando de este modo la conversión global de peróxido de hidrógeno. Preferiblemente de 20 a 80% en peso de la corriente de fondo es recirculada. Preferiblemente la corriente de fondo del paso de pre-evaporación es sometida a etapas ulteriores de trabajo por ejemplo para extraer agua o para extraer productos secundarios de alta ebullición antes de la recirculación de la corriente de fondo con vistas a evitar la acumulación de estos productos en la mezcla de reacción.

Una ventaja particular del presente proceso es la posibilidad de utilizar un manejo de la energía que resulta en una eficiencia energética mejorada. Debido a la baja presión de 2.9 bar a lo sumo en el pre-evaporador de acuerdo al proceso de la presente invención y en el separador de acuerdo a la realización preferida de la presente invención como es descrito arriba el pre-evaporador y/o el separador pueden ser calentados con el calor de condensación de los vapores resultantes de los siguientes pasos de destilación por ejemplo de las etapas de preparación de la corriente de fondo del pre-evaporador o de la corriente de óxido de propeno crudo. De este modo preferiblemente los vapores de un paso de destilación siguiente son condensados en un intercambiador de calor por medio del cual el calor de condensación es utilizado para evaporar una parte de la corriente de fondo del pre-evaporador o del separador. El vapor es reintroducido en el fondo del pre-evaporador o separador para alcanzar la temperatura de fondo deseada.

En caso que el metanol sea utilizado como solvente en el proceso de epoxidación en la preparación de la corriente de fondo del pre-evaporador una destilación es conducida bajo presión y el metanol es separado como producto superior. De este modo la presión en este paso de destilación es seleccionada de manera que la temperatura del producto superior sea mayor que la temperatura de fondo del pre-evaporador y el separador respectivamente. De este modo el calor de condensación del producto superior de dicho paso de destilación puede ser utilizado para calentar el pre-evaporador y/o separador de la manera como se describe arriba.

Utilizando el manejo de energía arriba descrito la eficiencia energética del proceso completo puede ser adicionalmente mejorada. Consecuentemente la selección de la presión en el paso de pre-evaporación de acuerdo a la presente invención provee la posibilidad de incrementar la eficiencia global del proceso.

ES 2 309 227 T3

Una realización particularmente preferida de la presente invención se refiere a un proceso para la epoxidación catalítica de propeno en la que

- a) en un paso de reacción el propeno es reaccionado con peróxido de hidrógeno acuoso en metanol en presencia de un catalizador de silicalita de titanio,
- b) la corriente producto del paso de reacción es opcionalmente pasada a un paso de liberación de presión, y
- c) la corriente producto es entonces separada, sin separación destilativa previa, en un pre-evaporador con menos de 10 pasos de separación teóricos a una presión de 1.5 a 2.9 bar en un producto superior que contiene propeno, óxido de propeno y metanol, y en un producto de fondo que contiene metanol y agua, siendo extraída con el producto superior de 20 a 60% de la cantidad total de metanol introducida en la corriente de producto y quedando el residuo en el producto de fondo, donde el pre-evaporador es calentado con el calor de condensación de los vapores resultantes de los pasos de destilación de las siguientes etapas de preparación,
- d) el producto superior del paso c) es al menos parcialmente condensado, conteniendo el condensado, opcionalmente luego de la separación del propeno y cualquier propano presente
- | | | | |
|----|---|----|--------------------------------|
| 0 | - | 12 | % en peso de propeno, |
| 0 | - | 5 | % en peso de propano, |
| 15 | - | 75 | % en peso de óxido de propeno, |
| 25 | - | 85 | % en peso de metanol y |
| 0 | - | 8 | % en peso de agua, y |
- e) el condensado del paso d) es sometido a una destilación extractiva, en donde
- e1) el condensado es añadido a una sección intermedia de una columna de destilación extractiva,
- e2) un solvente polar con funcionalidad hidroxil y con un punto de ebullición mayor que el del metanol es añadido a la columna de destilación extractiva en un punto por encima del punto en que entra el condensado,
- e3) el óxido de propeno es destilado en la cabeza de la columna, y
- e4) un producto de fondo que contiene metanol y el solvente polar es extraído.
- f) una parte del producto de fondo del paso c) opcionalmente luego de la extracción parcial del agua es recirculada al paso de reacción a).

Cuando se utiliza un catalizador de silicalita de titanio el catalizador es recuperado del producto de fondo del pre-evaporador mediante separación sólido/líquido, por ejemplo por filtración o centrifugación, en cuya conexión la separación sólido/líquido puede ser realizada como sea deseado tanto antes o después de la recuperación del solvente. Una separación del catalizador en este punto del proceso es particularmente ventajosa ya que el óxido de propeno, el cual representa un riesgo de salud, ya ha sido en este punto separado y por lo tanto son dispuestos requerimientos menos severos para la seguridad industrial, lo que simplifica considerablemente el proceso global y lo hace mucho más rentable económicamente.

La presente invención será explicada con más detalle con referencia a la Fig. 1 y a un ejemplo de trabajo.

Ejemplo

La Fig. 1 ilustra la preparación de la mezcla de reacción para una realización particularmente preferida de la invención que utiliza un catalizador de lecho fijo y metanol como solvente. La mezcla de reacción 1 obtenida del paso de reacción de epoxidación comprende 20.4% en peso de propeno, 2% en peso de propano, 13.4% en peso de óxido de propeno, 0.1% en peso de ebullicores bajos, 47.7% en peso de metanol, 15.5% en peso de agua, 0.5% en peso de peróxido de hidrógeno y 1.1% en peso de ebullicores altos. La tasa de flujo es 9.3 kg/h. La mezcla de reacción es dirigida a una unidad de liberación de presión (I) en donde la presión es liberada de la presión de reacción (15-30 bar) a 2 bar. La corriente de gas 3 que abandona la unidad de liberación de presión (I) que comprende 81% en peso de propeno, 7% en peso de propano, 8% en peso de óxido de propeno y 4% en peso de metanol (tasa de flujo = 0.83 kg/h) es recirculada a la etapa de reacción. El líquido efluente 2 de la unidad de liberación de presión (I) que comprende 14.3% en peso de propeno, 1.5% en peso propano, 13.9% en peso de óxido de propeno, 51.8% en peso de metanol,

17% en peso de agua, 0.5% en peso de peróxido de hidrógeno y 1.3% en peso de ebulliciones altos (tasa de flujo = 8.5 kg/h) es separado en una columna de pre-evaporación (II) de acuerdo a la invención en una corriente superior 4 que contiene 34.5% en peso de propeno, 3.4% en peso propano, 34.3% en peso de óxido de propeno, 25.6% en peso de metanol y 2.3% en peso de agua (tasa de flujo = 3.46 kg/h), y una corriente de fondo 5 que contiene 69.8% en peso de metanol, 27.1 % en peso de agua, 0.8% en peso de peróxido de hidrógeno y 2.2% en peso de propileno glicol monometil éter y otros compuestos de alta ebullición (tasa de flujo = 5.08 kg/h). La corriente superior 4 es separada en un primer condensador (III) mantenido a 60°C en un condensado 6 que comprende 4.1% en peso de propeno, 0.4 % en peso propano, 44.7% en peso de óxido de propeno, 46.8% en peso de metanol y 4.4% en peso de agua (tasa de flujo = 1.76 kg/h) y un efluente gaseoso 7 que comprende 66% en peso de propeno, 6.5% en peso propano, 23.6% en peso de óxido de propeno, 3.8% en peso de metanol y 0.1% en peso de agua (tasa de flujo = 1.7 kg/h). El condensado 6 es alimentado a la cabeza de un separador C3 (V). El efluente gaseoso 8 del separador C3 que comprende 31.2% en peso de propeno, 3.5% en peso de propano, 60.8% en peso de óxido de propeno y 4.4% en peso de metanol (tasa de flujo = 0.52 kg/h) y el efluente gaseoso 7 del primer condensador (III) son combinados y separados en un segundo condensador (IV) mantenido a 30°C en un efluente gaseoso 10 que comprende 79.5% en peso de propeno, 7.8% en peso de propano, 11.9% en peso de óxido de propeno y 0.6% en peso de metanol (tasa de flujo = 1.5 kg/h) que es recirculado a la etapa de reacción y un condensado 9 que comprende 13.3% en peso de propeno, 1.5% en peso propano, 74.1% en peso de óxido de propeno, 10.8% en peso de metanol y 0.4% en peso de agua que es recirculado al separador C3 (V). La corriente de fondo 11 que comprende 50.9% en peso de óxido de propeno y 44.6% en peso de metanol y 4.5% en peso de agua del separador C3 (V) (tasa de flujo = 1.97 kg/h) es el óxido de propeno crudo que es sometido a pasos de purificación adicionales. La corriente de fondo 5 de la columna de pre-evaporación (II) puede ser dividida en dos corrientes parciales 12 y 13, donde la corriente 12 es directamente recirculada a una etapa de reacción mientras la corriente 13 es sometida a pasos ulteriores de purificación. Además las corrientes de fondo 5, 11 del pre-evaporador II y el separador V son parcialmente evaporadas en el intercambiador de calor VI, VII, donde el calor para la evaporación es provisto por la condensación de los vapores de los siguientes pasos de destilación en la purificación de flujo 13 (no mostrada). Las parte evaporada de la corriente de fondo 5, 11 es reintroducida en el pre-evaporador II y el separador V respectivamente con vistas a alcanzar la temperatura de fondo deseada.

El proceso de acuerdo a la invención tiene la ventaja comparado al arte previo de que en la preparación la duración del estrés térmico al que es sometido el óxido de olefina en presencia de agua y otros reactivos potenciales es sustancialmente más corta y por lo tanto la pérdida de óxido de olefina por reacciones secundarias y la descomposición del peróxido de hidrógeno sin reaccionar en el trabajo son significativamente reducidos.

La invención también tiene la ventaja de que la separación del óxido de propeno del metanol y el agua puede ser lograda con tasas menores de reflujo en las columnas que en el arte previo, lo que conduce a ahorros en los costos de operación. Con la destilación extractiva que es preferiblemente utilizada para separar el óxido de propeno y el metanol en la corriente de óxido de propeno crudo utilizando agua como agente de extracción hay también la ventaja, comparado con el arte previo, de que la mezcla de metanol y agua obtenida en el fondo de la columna puede ser devuelta como solvente directamente al proceso de epoxidación, con el resultado de que no es requerida una columna de destilación adicional para recuperar el agente de extracción.

Cuando se utiliza un catalizador de silicalita de titanio es posible con el proceso de acuerdo a la invención, en contraste con el arte previo, separar el óxido de propeno de la mezcla de reacción antes de que tenga lugar la recuperación del catalizador por separación sólido/líquido. Ahorros considerables en las necesarias medidas de seguridad industrial son posibles gracias a la separación sólido/líquido en ausencia del carcinogénico óxido de propeno.

Finalmente el proceso de la presente invención provee la posibilidad de utilizar un manejo integrado de calor con vistas a mejorar la eficiencia energética.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de una corriente producto de la epoxidación de olefinas que contiene olefina, óxido de olefina, solvente orgánico miscible en agua, peróxido de hidrógeno y agua, por separación de esta corriente producto en un producto superior que contiene olefina, óxido de olefina y solvente orgánico, y en un producto de fondo que contiene solvente orgánico, peróxido de hidrógeno y agua, en un pre-evaporador con menos de 10 etapas de separación teóricas, donde 20 a 60% de la cantidad total del solvente orgánico introducido con la corriente producto es extraída con el producto superior y el saldo queda en el producto de fondo, **caracterizado** porque la separación es realizada a una presión de 1.5 a 2.9 bar y el pre-evaporador es calentado con el calor de condensación de los vapores que resultan de los pasos de destilación de las siguientes etapas de trabajo.

2. Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, **caracterizado** porque la tasa de reflujo en el pre-evaporador es a lo sumo de 1.5.

3. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque más del 95%, preferiblemente más del 98% y de forma particular preferiblemente más del 99% del óxido de propeno arrastrado es extraído con el producto superior, y más del 90%, preferiblemente más del 97% del agua arrastrada es extraída con el producto de fondo.

4. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la corriente producto de la epoxidación de olefinas comprende de 0.1 a 5% en peso preferiblemente de 0.3 a 3% en peso de peróxido de hidrógeno.

5. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la presión es de 2 a 2.9 bar.

6. Proceso para la epoxidación catalítica de olefinas en el que en un paso de reacción la olefina es reaccionada con peróxido de hidrógeno acuoso en un solvente orgánico miscible en agua en presencia de un catalizador de silicalita de titanio, en donde la corriente producto del paso de reacción es opcionalmente alimentada a un paso de liberación de presión y es entonces preparada, sin separación destilativa previa, de acuerdo al proceso de una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Proceso de acuerdo a la reivindicación 6 **caracterizado** porque la olefina es seleccionada de un olefina C₂-C₆ y es preferiblemente propeno, y el solvente es seleccionado de alcoholes, éteres y cetonas, y es preferiblemente metanol.

8. Proceso de acuerdo a la reivindicación 6 **caracterizado** porque la corriente producto alimentada al pre-evaporador contiene

0.5	-	20	% en peso de propeno
0	-	4	% en peso de propano
5	-	35	% en peso de óxido de propeno
35	-	80	% en peso de metanol
5	-	40	% en peso de agua
0.1	-	5	% en peso de peróxido de hidrógeno
0.1	-	8	% en peso de subproductos
0	-	5	% en peso de catalizador de silicalita de titanio, el producto superior del pre-evaporador contiene
1	-	40	% en peso de propeno
0	-	10	% en peso de propano
15	-	75	% en peso óxido de propeno
20	-	85	% en peso de metanol
0	-	5	% en peso de agua

ES 2 309 227 T3

y el producto de fondo del pre-evaporador contiene

0 - 2 % en peso óxido de propeno

30 - 80 % en peso de metanol

15 - 65 % en peso de agua

0.1 - 5 % en peso peróxido de hidrógeno

0.1 - 10 % en peso de subproductos

0 - 10 % en peso de catalizador de

silicalita de titanio.

9. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque el producto superior del pre-evaporador es al menos parcialmente condensado, los constituyentes con puntos de ebullición menor al del óxido de olefina son opcionalmente separados del condensado en un separador, y el condensado es sometido entonces a una destilación extractiva.

10. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque el producto superior del pre-evaporador es condensado parcialmente en un primer condensador y el efluente gaseoso del primer condensador es condensado en un segundo condensador mantenido a una temperatura por debajo de la temperatura del primer condensador.

11. Proceso de la reivindicación 10, **caracterizado** porque la temperatura del primer condensador es mantenida a 40-70°C y la temperatura del segundo condensador es mantenida a 20-35°C.

12. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones 10 y 11, **caracterizado** porque los condensados de ambos condensadores son pasados a un separador para eliminar los constituyentes con un punto de ebullición menor que el del óxido de olefina, donde el efluente gaseoso del separador es parcialmente condensado en el segundo condensador y el condensado es recirculado al separador.

13. Proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 **caracterizado** porque el separador es calentado con el calor de condensación de los vapores resultantes de los pasos de destilación de las siguientes etapas de trabajo.

14. El proceso de la reivindicación 13, **caracterizado** porque el condensado separado es sometido a una destilación extractiva.

15. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 6 a 14, **caracterizado** porque el producto de fondo del pre-evaporador que comprende peróxido de hidrógeno es al menos recirculado parcialmente al paso de reacción.

16. Proceso de la reivindicación 15, **caracterizado** porque el agua es extraída parcialmente de la corriente de fondo antes de la recirculación al paso de reacción.

17. Proceso de una de las reivindicaciones 6 a 16, **caracterizado** porque el catalizador de silicalita de titanio está presente suspendido en la mezcla de reacción.

18. Proceso de acuerdo a la reivindicación 17, **caracterizado** porque el producto de fondo del pre-evaporador contiene catalizador de silicalita de titanio que es separado por separación sólido/líquido.

19. Proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 6 a 16, **caracterizado** porque el catalizador de silicalita de titanio está presente como un lecho fijo.

20. Proceso para la epoxidación catalítica de propeno, en el que

a) en un paso de reacción el propeno es reaccionado con peróxido de hidrógeno acuoso en metanol en presencia de un catalizador de silicalita de titanio,

b) la corriente producto del paso de reacción es opcionalmente pasada a un paso de liberación de presión, y

c) la corriente producto es entonces separada, sin separación destilativa previa, en un pre-evaporador con menos de 10 etapas de separación teóricas a una presión de 1.5 a 2.9 bar en un producto superior que contiene propeno, óxido de propeno y metanol, y en un producto de fondo que contiene metanol y agua, siendo extraído con el producto superior del 20 al 60% en peso de la cantidad total de metanol introducida con la corriente producto y quedando el residuo en el producto de fondo, donde el pre-evaporador es calentado con el calor de condensación de los vapores resultantes de los pasos de destilación de las siguientes etapas de preparación,

ES 2 309 227 T3

- d) el producto superior del paso c) es al menos parcialmente condensado, el condensado conteniendo, opcionalmente luego de la separación del propeno y cualquier propano presente

0	-	12	% en peso de propeno,
0	-	5	% en peso de propano,
15	-	75	% en peso de óxido de propeno,
25	-	85	% en peso de metanol y
0	-	8	% en peso de agua, y

- e) el condensado del paso d) es sometido a una destilación extractiva, en donde

e1) el condensado es añadido a una sección intermedia de la columna de destilación extractiva,

e2) un solvente polar con funcionalidad hidroxil y con un punto de ebullición que es mayor al del metanol es añadido a la columna de destilación extractiva en un punto por encima del punto en el cual entra el condensado,

e3) el óxido de propeno es destilado en la cabeza de la columna,

e4) un producto de fondo que contiene metanol y el solvente polar son extraídos, y

- f) una parte del producto de fondo del paso c) opcionalmente luego de extraer parcialmente el agua es recirculada al paso de reacción a).

21. Proceso de acuerdo a la reivindicación 20, **caracterizado** porque el solvente polar es seleccionado de agua, glicoles, glicol éteres y la mezcla de estos.

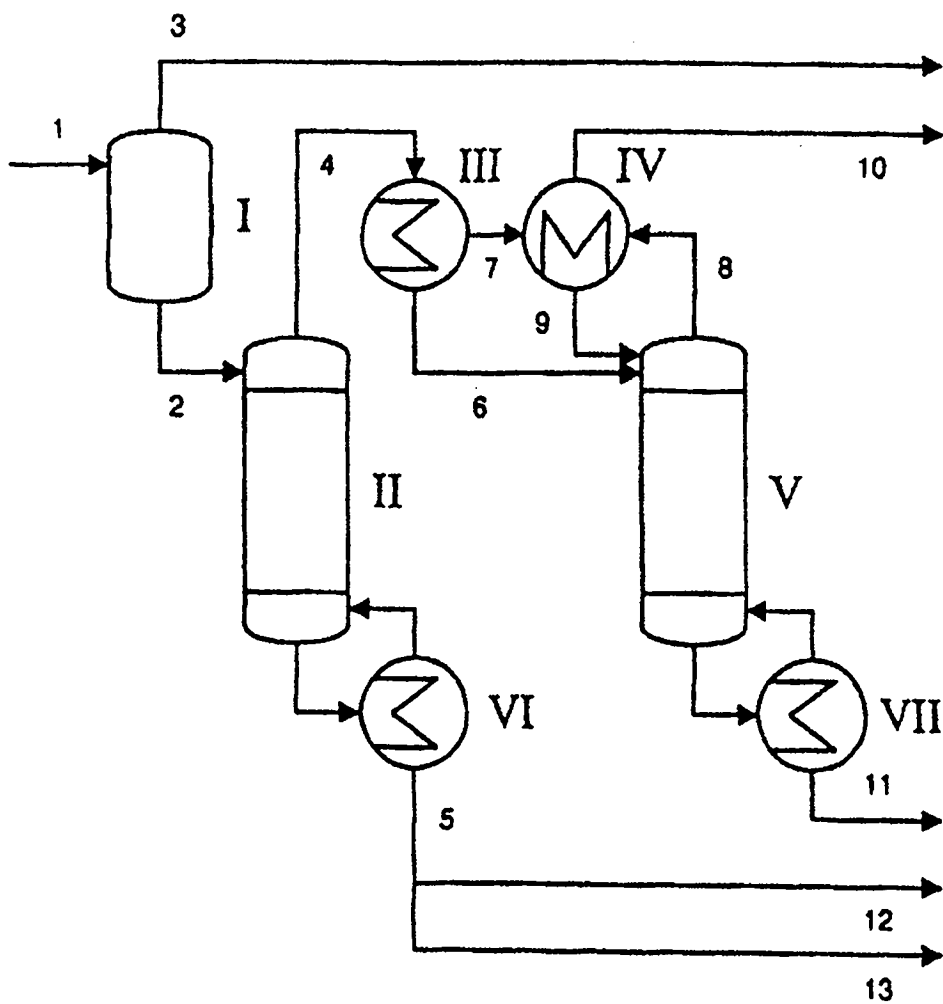


Fig. 1