



PATENTE DE INVENCION
=====

309281

Your Case Nº 33914/RE-2931/35 Comb.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de producción de com-
puestos orgánicos oxigenados".

==.==.==.==.==.==

Solicitante:

MONSANTO COMPANY, entidad norteamericana, residente en:
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis 66, Missouri.
EE.UU. de A.

==.==.==.==.==.==

La presente invención se relaciona con la
producción y recuperación de productos químicos co-
mercialmente valiosos. En general, la presente inven-
ción se relaciona con la producción y recuperación de
5. compuestos oxigenados orgánicos alifáticos mediante

309281



- 2 -

- la oxidación en fase líquida de hidrocarburos alifáticos inferiores ricos en olefinas. Otro aspecto de esta invención se relaciona con la oxidación en fase líquida no catalítica de olefinas con oxígeno molecular y la recuperación de los productos de oxidación más valiosos.
5. En un aspecto preferido, la presente invención se relaciona con la oxidación directa y no catalítica de propileno con oxígeno molecular en una fase líquida única, descrita más adelante, y la recuperación de valiosos productos de oxidación.
10. En su aspecto más preferido, la invención se relaciona con la oxidación directa y no catalítica, controlada, de propileno con oxígeno molecular en una fase líquida, que comprende ésteres poliacilos totalmente esterificados de polioles, y con la recuperación de óxido propilénico y ácido acético
15. como especies productos principales, y otros productos de oxidación, tales como acetaldehído, formato metílico, etc.

- Un aspecto particular de esta invención es
20. la flexibilidad del procedimiento de oxidación, que puede controlarse para producir cantidades mayores o menores del producto o productos terminales deseados, comercialmente valiosos, unos respecto a otros. Otro aspecto de la característica que se acaba de mencionar
25. es la capacidad de control del procedimiento para producir y recuperar cantidades máximas de productos comercialmente valiosos, al tiempo que se reducen al mínimo las obtenciones de productos oxigenados, menos valiosos, de la reacción. El valor comercial de tal
30. flexibilidad en un procedimiento de oxidación de hidro-

3 0 9 2 8 1

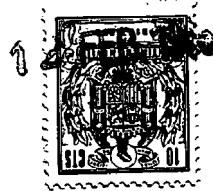
- 3 -



- carburo es evidente. Por ejemplo, en cualquier momento puede haber una gran demanda comercial de un determinado producto de la oxidación, por ejemplo óxido de propileno, al tiempo que la demanda de otro producto de la reacción, por ejemplo ácido acético, es baja.
5. De acuerdo con la presente invención, la oxidación es controlable para producir un mínimo de ácido acético y un máximo de óxido propilénico. La situación inversa es igualmente cierta. Como variante, cuando la demanda comercial lo aconseje, el presente procedimiento es controlable para obtener máximas producciones de óxido propilénico y ácido acético a expensas de otros productos de oxidación menos valiosos, pero no de uno respecto al otro.
- 10.
15. Otro aspecto de la invención implica la utilización de productos de oxidación para producir otros compuestos valiosos en cantidad, por ejemplo glicol propilénico y sus ésteres y regenerar disolventes empleados como medio de la reacción de oxidación.
20. En la oxidación en fase líquida de hidrocarburos alifáticos tales como olefinas y parafinas o mezclas de éstas con oxígeno molecular, se obtiene una gran variedad de productos oxigenados, por ejemplo ácidos, alcoholes, aldehidos, ésteres, cetonas, epóxidos, glicoles, etc. Se ha realizado un gran esfuerzo de investigación en intentos de crear procedimientos de oxidación de hidrocarburos comercialmente factibles. Estos esfuerzos de investigación se han dividido generalmente en dos categorías, a saber (1) reacciones de oxidación de hidrocarburos, por sí mismas, que tratan
- 25.
- 30.

3 0 9 2 8 1

- 4 -



- de determinar condiciones operables y óptimas para oxidar hidrocarburos específicos a productos oxigenados específicos, y (2) sistemas de recuperación específicos para varios de los múltiples productos de oxidación.
- 5.
- A fin de ilustrar medios típicos del arte anterior de oxidación de hidrocarburos y recuperación de productos, la explicación que sigue es un intento de ilustración de los problemas encontrados, así como de establecimiento de las bases para la presente invención.
- 10.
- Como la presente invención se relaciona con un nuevo sistema de oxidación de hidrocarburos en fase líquida y recuperación de producto, la siguiente explicación se dirigirá a típicos esquemas existentes del arte anterior para sistemas de oxidación de hidrocarburos en fase líquida y recuperación de productos. Estos procedimientos del arte anterior describen una serie de medios para alcanzar un adecuado equilibrio
- 15.
- entre una serie de variables en la reacción a fin de obtener el deseado producto oxigenado, por ejemplo epóxidos, alcoholes, ácidos, ésteres, etc. Por ejemplo, se han descrito varios catalizadores específicos de oxidación, sistemas catalizador-disolvente o catalizador-promotor-disolvente (patentes estadounidenses
- 20.
- números: 2.741.623; 2.837.424; 2.974.161; 2.985.668 y 3.071.601); otro medio es la incorporación de anticatalizadores de oxidación que retarden ciertas reacciones secundarias indeseables (patente estadounidense
- 25.
- número: 2.279.470); otro medio subraya el uso de di-
- 30.



- solventes de hidrocarburos inmezclables con agua solamente, o en presencia de catalizadores de oxidación y/o inhibidores de polimerización, tales como nitrobenzoceno (patente estadounidense número: 2.780.635); o
5. en presencia de hidrocarburos saturados (patente estadounidense nº 2.780.634); otro método describe el empleo de neutralizadores tales como hidróxidos metálicos alcalinos y metálicos alcalino-térreos o sales de esos metales (patente estadounidense número: 2.838.524); otro medio implica el uso de ciertos catalizadores en una fase alcalina (patente estadounidense número: 2.366.724) o una fase líquida mantenida a específicos valores críticos de pH (patente estadounidense número: 2.650.927); y otros medios subrayan
10. el carácter crítico de la presión del oxígeno (patente estadounidense número: 2.879.276) o la geometría de la zona de reacción (patentes estadounidenses números: 2.530.509 y 2.977.374). Lo que antecede representa medios del arte anterior de solución de problemas encontrados en la utilización de una fase líquida en procedimientos de oxidación de hidrocarburos.
20. Aunque la adición de varios aditivos en algunos procedimientos del arte anterior puede conseguir la finalidad a que se destinan, por ejemplo neutralización de ácido por adición de sustancias alcalinas, los propios aditivos introducen otros problemas y desventajas en un procedimiento. Por ejemplo, en la oxidación en fase líquida de olefinas con oxígeno molecular, se forman ácidos orgánicos, tales como acético
25. y fórmico. Este último ácido, en cantidades sustancia
- 30.



- les, se reconoce como nocivo para la reacción. Por consiguiente, los esfuerzos del arte anterior se han dirigido a la supresión selectiva del ácido fórmico nocivo del ácido acético relativamente inocuo (o de otros ácidos orgánicos) o a la separación de todos los componentes ácidos de la mezcla de reacción. Comúnmente, estos ácidos se neutralizan mediante la adición de materiales alcalinos al reactor de oxidación principal y/o a recipientes auxiliares de extracción de ácidos. Típicos materiales alcalinos añadidos incluyen hidróxidos y carbonatos metálicos alcalinos, óxidos, hidróxidos y carbonatos alcalino-térreos, hidróxidos metálicos pesados suavemente básicos, hidratos amónicos e hidruros metálicos, sales de ácidos débiles, por ejemplo ácido acético y otros carboxilatos tales como sales metálicas de ácidos tartárico, esteárico, oleico y palmítico. Sin embargo, el uso de estos materiales básicos presenta adicionales problemas de elaboración. Por ejemplo, muchos materiales alcalinos forman sales insolubles con los ácidos orgánicos y al continuar acumulándose estas sales, el control de la reacción de oxidación principal se hace más difícil. Por consiguiente, han de incorporarse en el aparato del procedimiento sistemas de separación de sales, por ejemplo, filtros, evaporadores, cristalizadores, extractores de disolventes y similares. Por otra parte, el empleo de sustancias alcalinas solubles conduce a la formación de materiales coloreados o resinosos que producen un engomamiento de los componentes del aparato.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

309281



- 7 -

5. Es, por consiguiente, un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento de oxidación de hidrocarburos en fase líquida para la producción y recuperación de valiosos productos oxigenados, cuyo procedimiento se halla libre de numerosas limitaciones señaladas en los procedimientos del arte anterior.

10. Otro objeto es la provisión de una oxidación directa no catalítica de mezclas de hidrocarburos ricas en olefinas con oxígeno molecular en una fase líquida, que comprenden ésteres poliácidos totalmente esterificados de polioles, para producir y recuperar valiosos productos oxigenados.

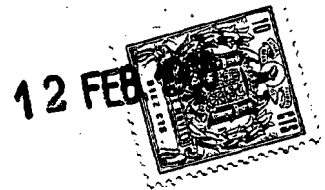
15. Otro objeto es la provisión de un procedimiento de oxidación de hidrocarburos en el que pueden utilizarse especies de oxidación primarias para controlar las distribuciones y relaciones de productos, generar otros compuestos útiles por sí mismos y/o regenerar disolventes empleados como medio de la reacción de oxidación. Otro objeto de la invención es la eliminación de numerosos requisitos sobre aparatos y/o procedimiento de los anteriores procedimientos de oxidación de hidrocarburos.

20. El principal objeto de esta invención es la producción y recuperación de óxido propilénico de acuerdo con el método seguidamente descrito y reivindicado.

25. Otro importante objeto de la invención es la producción y recuperación de ácido acético.

30. Otro objeto es la producción y recuperación

3 092 81 -



de glicol propilénico.

- Otro objeto es la provisión de un procedimiento de oxidación de propilenos en fase líquida para la producción y recuperación controladas de óxido propilénico, ácido acético y otros valiosos productos oxigenados, cuyo procedimiento no depende de la presencia o ausencia de cualquier catalizador; ni tampoco depende de la presencia de disolventes inmezclables con agua o de disolventes que contengan amortiguadores añadidos o neutralizadores de ácidos u otros aditivos o tratamientos secundarios con materiales alcalinos para separar componentes ácidos; ni tampoco depende de la presencia de compuestos saturados, iniciadores, promotores o anticatalizadores; además, tampoco depende de niveles críticos de pH de la mezcla de reacción o geometrías.
- 5.
- 10.
- 15.

Estos y otros objetos resultarán evidentes al avanzar la descripción de la invención.

- Se comprenderá mejor la invención con referencia al dibujo adjunto, que constituye una parte de la misma.
- 20.

En la figura se muestra una lámina de operaciones esquemática que ilustra una versión preferida de la invención.

- La invención comprende la producción de óxido propilénico, ácido acético y otros valiosos productos oxigenados mediante la oxidación directa y controlada de propileno con oxígeno molecular en fase líquida, y un nuevo medio de separación y recuperación de estos productos.
- 25.
- 30.

309281



- 9 -

- La fase líquida en que se produce la oxidación comprende disolventes que son esencial y químicamente indiferentes, de elevada ebullición respecto a los productos volátiles de oxidación y son oxidante y térmicamente estables bajo la condición de la reacción descrita. Además, los disolventes empleados en la presente invención son muy resistentes al ataque por radicales libres que se generan en el procedimiento de oxidación. Además, los disolventes empleados en la presente invención son eficaces para suavizar los efectos nocivos de componentes ácidos, especialmente ácido fórmico y en menor grado ácido acético, sobre los co-productos no ácidos, por ejemplo óxido propilénico, que se forman en la oxidación de olefinas. Este efecto suavizador se consigue en parte mediante una solvación protónica de los componentes ácidos mediante el disolvente, que tiene por resultado una "nivelación ácida" que a su vez permite una retención sustancialmente completa del óxido propilénico formado en la oxidación.
5. Los disolventes principal y preferiblemente considerados aquí comprenden ésteres poliacilos totalmente esterificados de polihidroxicicloalcanos, polihidroxicicloalcanos, poliglicoles y mezclas de ellos. Los ésteres poliacilos aquí considerados contienen en general de 1 a 18 átomos de carbono en cada mitad acila y de 2 a 18 átomos de carbono en cada mitad alquilénica o cicloalquilénica. Sin embargo, se obtienen los mejores resultados cuando la mitad acila contiene de 1 a 6 átomos de carbono y cada una de las mitades alquilénica y cicloalquilénica contiene de 2 a 6 átomos de carbono.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



Estos ésteres pueden prepararse fácilmente por métodos conocidos en el arte. Por ejemplo, en la patente estadounidense número: 1.534.752 se describe un método en virtud del cual se reaccionan glicoles con ácidos carboxílicos para producir el correspondiente ester glicólico. Pueden emplearse anhídridos ácidos en lugar de los ácidos.

Glicoles representativos incluyen glicol de cadena recta, tales como glicol etilénico, glicol propilénico, glicol butilénico, glicol pentilénico, glicol exilénico, glicol eptilénico, glicol octilénico, glicol nonilénico, glicol decilénico, glicol dodecilénico, glicol pentadecilénico y glicol octadecilénico. Glicoles de cadena ramificada tales como los isómeros iso-, primarios, secundarios y terciarios de los anteriores glicoles de cadena recta, son igualmente adecuados, por ejemplo, el glicol isobutilénico, glicoles amilénicos primarios, secundarios y terciarios, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-exanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 2-metil-2,3-butanodiol y 2,3-dimetil-2,3-dodecanodiol. Los glicoles polialquilénicos (polioles) incluyen al glicol dietilénico, glicol dipropilénico, glicol tripropilénico, glicol tetrapropilénico y glicol diexilénico.

Además de los glicoles de cadena recta y ramificada, pueden emplearse igualmente glicoles alicíclicos tales como 1,2-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1-metil-1,2-ciclohexanodiol y similares.

Otros adecuados compuestos hidroxilos incluyen alcanos polihidroxilos, tales como glicerol, eri-

309281
11 -



tritol y pentaeritritol, y similares.

- Acidos carboxílicos representativos incluyen ácidos grasos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido laúrico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácidos nafténicos, tales como ácido ciclopentánico-carboxílico, ácido ciclohexánico-carboxílico, y ácidos aromáticos, tales como ácido benzoico, y similares.
- 5.
10. Esteres poliacilos representativos incluyen ésteres poliacilos de alcanos polihidroxis, tales como ésteres triacilos de glicerol, por ejemplo triacetato de glicerol; ésteres tetracilos de eritritol y pentaeritritol, por ejemplo tetraacetato de eritritol y tetracetato de pentaeritritol, y similares, y ésteres poliacilos de glicoles polialquilénicos (poliglicoles), tales como diacetato de glicol dietilénico, diacetato de glicol dipropilénico, diacetato de glicol tetraetilénico y similares. Estos disolventes ésteres poliacilos pueden emplearse individualmente o como mezclas, siendo compatibles entre sí. Por ejemplo, puede emplearse una mezcla de proporciones variables de un éster diacilo de un hidroxialcano, tal como diacetato de glicol propilénico, y un éster poliacilo de un poliglicol, tal como diacetato de glicol dipropilénico. O una mezcla de un éster poliacilo de un poliglicol, tal como dibutirato de glicol dibutilénico, y un éster poliacilo de un alcano polihidroxis, tal como trivalerato de glicerol o tetrapropionato de pentaeritritol, puede emplearse como disolvente en el presente procedimiento, ilustrado en los ejemplos que más adelante se ofrecen.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 092 81



- 12 -

De particular interés en el presente procedimiento son los ésteres diacilos próximos de glicoles alquilénicos, tales como los diformatos, diacetatos, dipropionatos, dibutiratos, divaleratos, dicaproatos, dicaprilatos, dilauratos, dipalmitatos y diestearatos, y mezclas de ellos, de los glicoles alquilénicos y polialquilénicos anteriormente indicados. Más particularmente, aún, de mayor interés son los diacetatos de glicoles etilénicos y propilénicos, usados individualmente o en mezclas de cualquier proporción.

Los ésteres poliacilos que tienen grupos acilos mezclados son igualmente adecuados, por ejemplo, formato butirato de glicol etilénico, acetato propionato de glicol propilénico, butirato propionato de glicol propilénico, acetato caproato de glicol butilénico, acetato butirato de glicol dietilénico, propionato caproato de glicol dipropilénico, butirato caprilato de glicol tetraetilénico, diacetato dipropionato de eritritol, dibutirato divalerato de pentaeritritol, dipropionato butirato de glicerol y acetato valerato de ciclohexanoldiol.

Los ésteres monoacilos de polihidroxialcanos y poliglicoles son inadecuados para su empleo como medio de reacción de acuerdo con el presente procedimiento. Lo mismo puede decirse de otros compuestos hidroxilos o hidroxilados, tales como glicerina, glicoles, poliglicoles y ácidos hidroxicarboxílicos. Esto se debe a la presencia de una abundancia de grupos hidroxilos reactivos que son susceptibles de ataque autooxidante, introduciendo por consiguiente una reacción

309281

- 13 -



- secundaria de oxidación concomitante que compite con la deseada oxidación directa de la olefina, y además estos grupos hidroxilos cuando se esterifican con ácidos orgánicos presentes, producen agua que, junto con el agua normalmente formada en la reacción, proporciona cantidades suficientes para inhibir la oxidación de la olefina al óxido olefínico y/o hidratar el óxido olefínico presente.
5. En el modo preferido de operación, los ésteres poliacilos aquí empleados constituyen la proporción principal del medio de reacción líquido con reacción a todos los demás constitutivos, incluyendo reactivos, productos de oxidación y coproductos disueltos en aquéllos. Por principal se entiende que se encuentra siempre suficiente disolvente presente para exceder el peso combinado de todos los demás constitutivos. Sin embargo, entra en el ámbito de esta invención, aunque constituyendo una versión menos preferida, el operar de tal manera que el peso combinado de todos los componentes en la fase líquida, aparte de los ésteres poliacilos, exceda del correspondiente al disolvente éster poliacilo. Por ejemplo, puede emplearse un material hidrocarburo de grado de refinería o un material hidrocarburo crudo que contenga por ejemplo un 50% en peso de la olefina a oxidar, por ejemplo propileno, y un 50% de hidrocarburos saturados, por ejemplo un alcano tal como propano, en cantidades de hasta el 50% en peso, basado en el disolvente. Tras oxidar este material, la olefina, alcano y oxígeno sin reaccionar, junto con
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- productos de oxidación que incluyen al óxido olefínico, productos intermedios tales como acetonas y acetato metílico, y materiales de elevada ebullición (componentes que tienen punto de ebullición superiores al del disolvente ester poliácilo) formados en la reacción y/o recirculados al reactor, pueden constituir hasta un 75% en peso del medio de reacción líquido, de acuerdo con las condiciones de reacción o las condiciones de recirculación.
- 5.
10. Cuando se lleve a cabo la invención de acuerdo con el modo de operación menos preferido, la cantidad de disolvente ester poliácilo presente en el medio de reacción líquido no deberá ser inferior al 25% en peso de dicho medio, a fin de utilizar ventajosamente los citados beneficios característicos de esos disolventes únicos de oxidación olefínicos y facilitar la recuperación de producto.
- 15.
20. En otras versiones de la presente invención para oxidar olefinas con oxígeno molecular en fase líquida, los disolventes ésteres poliácilos se emplean adecuadamente en combinación con diluentes o disolventes auxiliares que sean de elevada ebullición respecto a los productos de oxidación volátiles, relativa y químicamente indiferentes y oxidante y
25. térmicamente estables bajo las condiciones de la reacción. En este caso también, los disolventes ésteres poliácilos deben utilizarse en cantidades no inferiores al 25% en peso del medio de reacción líquido a fin de retener los superiores beneficios de
30. esos disolventes ésteres poliácilos en oxidaciones

3 092 811

- 15 -



olefínicas en fase líquida, y facilitar la recuperación de producto.

- Adecuados diluentes que pueden utilizarse con los disolventes ésteres poliacilos de esta invención incluyen, por ejemplo, disolventes hidrocarburos tales como xilenos, queroxeno, bifenilo y similares; bencenos halogenados tales como clorobencenos, por ejemplo clorobenceno y similares; ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como ftalatos, oxalatos, malonatos, succinatos, adipatos, sebacatos dialquílicos, por ejemplo ftalato dibutílico, succinato dimetílico, adipato dimetílico, sebacato dimetílico, oxalato dimetílico, malonato dimetílico y similares; éteres aromáticos tales como éteres diarilos, por ejemplo éter difenilo; éteres arilos halogenados, tales como éter 4,4'-diclorodifenilo y similares; sulfóxidos diarilos, por ejemplo sulfóxido difenilo; sulfonas dialquílicas y diarílicas, por ejemplo sulfona dimetílica y sulfona dixilílica y nitroalcanos, por ejemplo nitroexano. Aunque lo que antecede se ha citado como diluentes típicos que pueden emplearse en combinación con los disolventes ésteres poliacilos en esta invención, se entiende que estos no son los únicos diluentes que pueden utilizarse. En efecto los beneficios derivados del empleo de estos ésteres poliacilos pueden utilizarse ventajosamente cuando se combina con ellos sustancialmente cualquier diluyente relativa y químicamente indiferente.

Por consiguiente, la presente invención comprende en su uso más amplio la oxidación de mate-



5. riales que contengan olefinas en un medio de reacción líquido consistente esencialmente en un 25% en peso por lo menos, basado en dicho medio, de un ester poliácido por lo menos, totalmente esterificado, anteriormente descrito, y la recuperación de los productos de oxidación.
- En cualquier caso, el medio de reacción líquido aquí referido se define como la porción del contenido total del reactor que se encuentra en fase líquida.
10. Es por consiguiente evidente que los medios de reacción líquidos aquí considerados poseen no solo las características descritas en los disolventes del arte anterior, es decir que son de elevada ebullición con relación a los productos de oxidación volátiles bajo las condiciones de reacción, esencial y químicamente indiferentes y oxidante y térmicamente estables, sino que además poseen características no descritas en las oxidaciones del arte anterior, concretamente resistencia al ataque de radicales libres, posibilidad de reducir y/o eliminar los efectos nocivos de los componentes ácidos mediante solvación protónica y/o intercambio de ésteres. Además, debido a la fácil manera en que la presente oxidación progresa en los disolventes descritos, no se requieren catalizadores de oxidación, promotores, iniciadores, amortiguadores, neutralizadores, inhibidores de polimerización, etc., como en muchos procedimientos del arte anterior.
15. 20. 25. 30. Como se indica anteriormente, no se requiere



ningún catalizador añadido en el presente procedimiento de oxidación. Sin embargo, debido a la adaptabilidad de los disolventes anteriormente descritos en oxidaciones de olefinas, los catalizadores de oxidación habituales pueden tolerarse, aunque ordinariamente no se deriva ningún beneficio apreciable de su empleo. Por ejemplo, pueden hallarse presentes en forma bruta, sustentados o sin sustentar, o como suspensiones finamente divididas, catalizadores metálicos tales como platino, selenio, vanadio, hierro, níquel, cobalto, cerio, cromo, manganeso, plata, cadmio, mercurio y sus compuestos, preferiblemente en forma óxida, etc.

De igual modo, como las oxidaciones de olefinas de acuerdo con esta invención progresan a un ritmo rápido después de un breve período de inducción, no se requieren iniciadores ni promotores, pero pueden emplearse para acortar o eliminar el breve período de inducción, después de lo cual no se necesita ningún iniciador ni promotor adicionales.

Adecuados iniciadores incluyen peróxidos orgánicos, tales como peróxido de benzoilo; peróxidos inorgánicos, tales como peróxidos de hidrógeno y sodio; perácidos, tales como ácidos peracético y perbenzoico; cetonas, tales como acetona; éteres, tales como éter dietílico; y aldehidos, tales como acetaldehido, propionaldehido e isobutiraldehido.

El uso de los disolventes aquí descritos, libres de la necesidad de emplear varios aditivos



descritos en los procedimientos del arte anterior, acentúa la separación y recuperación de óxidos propilénicos mediante la secuencia de operaciones que más adelante se describe con detalle.

5. En la práctica del procedimiento de la presente invención, la mezcla de reacción puede efectuarse de una serie de maneras. Por ejemplo, la olefina y oxígeno pueden premezclarse con el disolvente e introducirse en el reactor, o bien la olefina puede premezclarse con el disolvente (adecuadamente hasta un 50% en peso, basado en el disolvente y, preferiblemente, del 5 al 30% en peso, basado en el disolvente). Preferiblemente, la olefina se premezcla con el disolvente y el gas conteniendo oxígeno se introduce en la mezcla de olefina y disolvente incrementada o continuamente, o bien la olefina y el gas que contiene oxígeno pueden introducirse simultáneamente a través de conductos de alimentación separados o comunes en una masa del disolvente en un adecuado recipiente de reacción (descrito más adelante); en una versión, se introduce una mezcla de olefina y gas conteniendo oxígeno en el disolvente en un reactor de tanque continuamente agitado, bajo las condiciones de temperatura y presión que se describen más adelante.
10. Unas adecuadas relaciones volumétricas entre olefina y oxígeno son del orden de 1:5 a 15,1. Los ritmos de alimentación pueden variar generalmente de 0,5 a 1500 pies cúbicos por hora o más y dependerán en gran medida del tamaño del reactor. La entrada de oxígeno se ajusta de tal manera que se impida un exceso de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- oxígeno (superior al 1%) en el gas desprendido o por encima de la mezcla de reacción. De lo contrario, se presenta una peligrosa concentración de gases explosivos. Asimismo, si el ritmo de alimentación de oxígeno (o aire) es demasiado elevado, la olefina será separada de la mezcla, reduciéndose así la concentración de olefina en la fase líquida y reduciéndose el ritmo de oxidación de la olefina, dando por consiguiente unas inferiores conversiones por unidad de tiempo.
5. Se obtiene un íntimo contacto de los reactivos, olefina y oxígeno molecular en el disolvente por varios medios conocidos en el arte, por ejemplo mediante agitación, sacudida, vibración, pulverización, aspersion u otra agitación vigorosa de la mezcla de reacción.
10. Los materiales de alimentación olefínica aquí considerados incluyen propileno puro, mezclas de propileno con otras olefinas, por ejemplo etileno, o materiales olefínicos que contengan hasta un 50% ó más de compuestos saturados, por ejemplo propano. Los materiales de alimentación olefínica incluyen los formados mediante cracking de aceites hidrocarburos, cera parafínica u otras fracciones de petróleo tales como materiales de aceites lubricantes, gas-oils, querosenos, naftas y similares.
15. Las temperaturas y presiones de reacción están sujetas solamente a los límites fuera de los cuales ocurren una sustancial descomposición, polimerización y excesivas reacciones secundarias en oxidaciones en fase líquida de propileno con oxígeno
- 20.
- 25.
- 30.



- molecular. Generalmente, se consideran temperaturas del orden de 50 a 400°C. Niveles de temperatura suficientemente elevados para evitar una sustancial acumulación de cualesquiera peróxidos peligrosos que se formen, son importantes por consideraciones de seguridad en la operación. Las temperaturas preferidas son del orden de 140 a 250°C. Más preferibles aún son las temperaturas del orden de 160 a 210°C. Unas presiones adecuadas son del orden de 0,5 a 350 atmósferas, es decir, presiones inferiores, iguales o superiores a la atmosférica. Sin embargo, la reacción de oxidación se facilita mediante el empleo de temperaturas y presiones superiores, siendo por consiguiente el orden preferido de presión de 5 a 200 atmósferas.
5. Unas presiones más preferidas aún serán del orden de 25 a 75 atmósferas. Las presiones y temperaturas seleccionadas serán naturalmente tales que mantengan una fase líquida.
- 10.
- 15.

20. La oxidación de olefinas, por ejemplo propileno, en el presente procedimiento es autocatalítica, avanzando con gran rapidez después de un breve período de inducción. Una típica oxidación de propileno en una operación por cargas requiere de uno a 20 minutos aproximadamente. Se obtienen unos ritmos de reacción similares o más rápidos en una operación continua,
25. por ejemplo tan solo 0,1 minuto de tiempo de permanencia en el reactor.

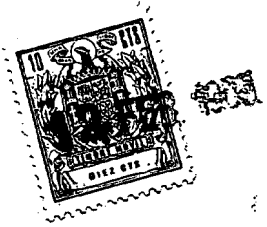
30. El recipiente de reacción puede consistir en una amplia variedad de materiales. Por ejemplo, son adecuados el aluminio, plata, níquel, casi cual-

309281



- 21 -

- quier tipo de material cerámico, porcelana, vidrio, sílice y varios aceros inoxidable, por ejemplo Hastelloy C. Debe destacarse que en el presente procedimiento, cuando no se requiere ningún catalizador adicional, no se confía a las paredes del reactor la provisión de actividad catalítica. Por consiguiente, no se tiene en cuenta la geometría del reactor para proporcionar una actividad catalítica de superficie grande.
- 5.
10. Los productos de oxidación son separados del reactor, preferiblemente como mezcla líquida y gaseosa combinada, o bien se separa la mezcla de reacción líquida que contiene los productos de oxidación llevándose a un sistema de separación de productos, una característica del cual comprende en combinación una disposición de dilución de centelleador y separador. Esta disposición, en combinación con la precedente reacción de oxidación de propileno y con ulteriores operaciones de separación de producto, constituye un procedimiento único, seguro, sencillo, económico y práctico para la producción y recuperación comerciales de óxidos olefínicos.
- 15.
- 20.
25. En lo que respecta al sistema de dilución de centelleador y separador, las principales ventajas derivadas de su empleo consisten en que el sistema simultáneamente (1) utiliza el calor de la reacción de oxidación en la separación inicial de productos gaseosos y líquidos; esto elimina la necesidad de enfriar el efluente del reactor, (2)
- 30.



- reduce al mínimo la cantidad de disolvente superior compatible con la máxima cantidad de óxido olefínico, por ejemplo óxido propilénico, todo lo cual se retira por arriba; (3) reduce al mínimo la cantidad de disolvente superior total, con el resultado de una reducida carga de disolvente en subsiguientes columnas de destilación. Las ventajas de esta reducida carga de disolvente consisten en que se requieren menores columnas para las requeridas separaciones de los productos; (4) reduce a unas cantidades mínimas los componentes ácidos (el más importante el ácido fórmico) en las corrientes de recirculación de disolvente; y (5) suprime el volumen de los gases fijos y componentes muy volátiles, reduciendo así los requisitos de presión para evitar una excesiva pérdida de producto en subsiguientes operaciones de tratamiento.

- Un particular aspecto de la combinación de dilución de centelleador y separador consiste en que en el centelleador se efectúa una separación inicial de 1/3 aproximadamente de los ácidos formados en la reacción, cuyos ácidos son retirados por arriba; y mediante el empleo de una columna de separación para el tratamiento de los fondos del centelleador, se retira prácticamente la totalidad de los ácidos restantes, es decir, la totalidad menos el 0,05 al 0,2% en peso aproximadamente, basado en la corriente de recirculación, del disolvente de recirculación. Las ventajas proporcionadas por tal separación limpia de valores ácidos, particularmente ácido fórmico



- muy corrosivo, del disolvente de recirculación, consisten en que todo el equipo destinado a elaborar los fondos del separador puede construirse ahora de acero carbónico económico común, sustituyéndose aceros inoxidables resistentes a la corrosión, muy costosos, tales como el Hastelloy C y similares, hasta ahora requeridos. Las ventajas económicas son manifiestas. Además, los ácidos tales como ácido fórmico, de los que se sabe que ejercen un efecto adverso sobre la producción de óxidos olefínicos en la reacción de oxidación primaria, como se expone anteriormente, no aparecen ya, por medio del disolvente de recirculación, en cantidades suficientes para ejercer un efecto nocivo sobre la producción de óxido olefínico.
5. El efecto total de las citadas ventajas consiste en proporcionar un método eficiente, rápido y económico para estabilizar las mezclas de reacción de óxido propilénico mientras se descarga disolvente de los productos de oxidación y se recircula disolvente al reactor.
10. En contraste con la combinación de centelleador y separador aquí empleada, el uso de centelleadores o columnas de destilación individuales en la separación inicial de los productos del efluente del reactor es inadecuado por varias razones. Por ejemplo, un solo centelleador no puede simultáneamente reducir al mínimo la cantidad de disolvente superior, reduciendo por consiguiente la carga líquida en las columnas de destilación en el tren de separación, mientras reduce al mínimo la cantidad
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de óxido propilénico en la corriente de fondos recirculada al reactor principal. Si las condiciones de temperatura y presión en un centelleador único se ajustan de manera que permitan retirar por arriba la deseada cantidad de disolvente, aparecerá una gran cantidad de ácidos (15% en peso o más) en la corriente de fondos, que se recirculan al reactor. Además, en el empleo de un centelleador único se retiran cantidades sustanciales de óxido propilénico (del orden del 30 al 40% del producido) como fondos y se recirculan al reactor, reduciendo así la producción total, en tanto que en la presente combinación de centelleador y separador virtualmente la totalidad del óxido propilénico formado se retira de la corriente de recirculación.
5. Además, cuando se emplea una sola columna de destilación en la separación inicial gas-líquido del efluente del reactor, esta columna ha de ser aproximadamente 5 veces tan grande en sección transversal como la columna empleada aquí en la que se introducen las corrientes superiores combinadas del centelleador y separador. En la introducción directa del efluente gas-líquido en una columna de destilación, se halla presente una gran cantidad de gases fijos, reduciendo así la eficacia de las placas y requiriendo placas adicionales que incrementan materialmente el costo de explotación. Otra desventaja de que haya grandes cantidades de gases fijos en una columna de destilación adyacente al reactor, consiste en que se requieren presiones muy superiores y refrigerantes (en
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



oposición a agua refrigerante) para condensar los gases superiores.

5. Por otra parte, el uso de una serie de columnas de destilación o separación para efectuar una separación inicial gas-líquido del efluente del reactor es desventajoso principalmente debido al requerido incremento en el tiempo de retención del producto en esas columnas. Este incrementado tiempo de retención necesita una mayor exposición del deseado óxido propilénico a la acción nociva del ácido fórmico y/o indeseadas reacciones secundarias con coproductos como por hidrólisis, esterificación, polimerización o descomposición. Además, cuando no se emplean centelleadores, el efluente total del reactor se carga en estas columnas de destilación, requiriéndose así
10. equipo de incrementada capacidad y eficiencia de separación. Además, la eliminación de un centelleador incrementa la inversión de capital, puesto que las columnas de destilación son mucho más costosas que
15. los centelleadores.

20. La combinación de dilución de centelleador y separador aquí empleada es de igual modo superior a las disposiciones de dilución que comprenden una serie de centelleadores, por una serie de razones.
25. En primer lugar, mediante el empleo de una combinación de centelleador y separador, se asegura un mayor control y flexibilidad en la operación del procedimiento, siendo mucho más fácil cambiar las especificaciones de separación del producto y las operaciones correspondientes en un separador que en un
- 30.

309281



- 26 -

- centelleador. Esto se consigue principalmente controlando la entrada de calor en el separador desde un hervidor. Como un centelleador tiene solo una etapa de equilibrio, una separador amplía en varias etapas, dependiendo del número y eficacia de las placas del mismo, el grado de separación de productos conseguido por los centelleadores. Otra ventaja de la disposición de centelleador y separador aquí empleada sobre el uso de varios centelleadores, consiste en que utilizando por ejemplo una disposición de dilución de dos centelleadores, se recircula una cantidad indeseable de óxido propilénico (del orden del 7 al 8% del producido) al reactor de oxidación principal, reduciéndose así la producción total. Por otra parte, usando la combinación de centelleador y separador aquí descrita, se separa del disolvente de recirculación prácticamente todo el óxido propilénico. Otra ventaja del uso de un separador en un lugar de un segundo centelleador, consiste en que el primero separa la totalidad, salvo una pequeña cantidad, es decir, aproximadamente el 0,05 al 0,2% en peso, basado en la corriente de recirculación total, de ácidos formados del disolvente de recirculación, en tanto que mediante el empleo de centelleadores, aproximadamente del 1 al 2% en peso de ácidos permanece en el disolvente de recirculación.

Los fondos del separador que contienen el grueso del disolvente y residuo, es decir, componentes que tienen puntos de ebullición superiores al del disolvente, se llevan a la parte superior de un

3 0 9 2 8 1

- 27 -



absorbedor para fluir descendientemente y a contracorriente respecto a una corriente de materiales sin condensar del producto superior del centelleador y separador, que se lleva a una zona inferior del absorbedor.

- 5.
- Un importante aspecto del presente procedimiento es la eliminación de la dependencia de una columna de residuos anteriormente requerida para controlar el nivel de residuo en el reactor de oxidación principal, y por consiguiente la distribución y relaciones de productos de oxidación primarios. Como se indica anteriormente, la oxidación en fase líquida de hidrocarburos tiene por resultado la producción de una mezcla compleja de productos oxigenados. Por ejemplo, en la presente oxidación en fase líquida de propileno con oxígeno molecular, se han identificado más de 40 compuestos individuales. Además de estos compuestos individuales, se produce también un residuo de material polímero. Este material polímero es de composición compleja y no ha sido totalmente caracterizado, pero se sabe que contiene una variedad de grupos funcionales incluyendo grupos carboxilos, carbonilos, alcoxilos e hidroxilos. Cuando este residuo se recircula al reactor de oxidación principal, tiende a acumularse hasta un nivel que impide la oxidación de propileno a óxido propilénico, si tal es el producto final deseado, compitiendo con el propileno para el oxígeno disponible. Así, se ha considerado anteriormente necesario controlar los niveles de residuo purgando residuo del disolvente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



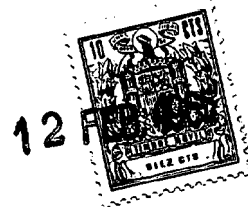
recirculación. Por consiguiente, se disponían medios para pasar disolventes de recirculación a través de una columna de separación de residuos para este fin.

- De acuerdo con el presente procedimiento,
5. se ha eliminado la dependencia de la columna de separación de residuo anteriormente requerida, para controlar los niveles de residuo. El nivel de residuo en el reactor, y la distribución y relaciones de productos de oxidación primarios se controlan ahora
 10. en el propio reactor mediante una adecuada selección de las condiciones de reacción. En el presente procedimiento, la cantidad neta de residuo en el reactor se controla equilibrando la cantidad de residuo oxidado contra la cantidad de residuo formado en la oxidación.
 15. Este control de los niveles de residuo en el reactor es función de una combinación de variables, principalmente temperatura, agitación, tiempo de permanencia y relaciones de los reactivos. Más particularmente, la oxidación de hidrocarburos se establece
 20. inicialmente para una determinada distribución de productos, por ejemplo, una deseada relación entre óxido propilénico y ácido acético. En un estado firme, la corriente de recirculación de disolvente se supervisa para determinar el nivel de residuo. Si este nivel
 25. es demasiado elevado para la deseada distribución de productos, puede reducirse incrementándose el grado de agitación y/o disminuyendo (1) las temperaturas de reacción, (2) el tiempo de permanencia en el reactor ó (3) las relaciones de alimentación de olefina/O₂.
 30. Cuando se efectúa (1), (2) ó (3), han de realizarse



- adecuados ajustes en las otras dos variables para la obtención de unos resultados óptimos. Inversamente, si tras la supervisión de la corriente de recirculación de disolvente, se observa que el nivel de residuos es demasiado bajo para una deseada distribución de productos, puede incrementarse el nivel de residuos en el reactor invirtiendo los procedimientos anteriores empleados en la disminución de tales niveles. De esta manera pueden obtenerse unas relaciones entre óxido propilénico y ácido acético del orden aproximado de 0,5-1 a 5,5-1. Cualquiera residuos refractarios formados y no oxidados durante la operación del procedimiento y que tiendan a acumularse en el sistema, pueden separarse fácilmente pasando parte del disolvente de recirculación a través de una pequeña columna de destilación que opere por ejemplo sobre la corriente de fondos del separador aquí descrito.

- Las corrientes superiores del centelleador y del separador se pasan a condensadores en los que se combinan materiales, no condensados y se llevan a un absorbedor. Los materiales condensables de los condensadores son combinados y llevados a un separador de productos principales, desde el que se retiran por arriba propileno y propano sin reaccionar y se llevan a un separador de estos componentes, en el que el propileno se separa por arriba y se recircula al reactor. Como variante, el producto superior total del separador de productos primarios se elabora a través de un absorbedor y desorbedor, como más



adelante se explica.

- Desde una zona superior del separador de productos principales se retira una corriente secundaria que contiene óxido propilénico, componentes de inferior ebullición, por ejemplo formato metílico y acetaldehído y algunos componentes de ebullición intermedia, tales como acetona, acetato metílico y metanol. Esta corriente secundaria se dirige a una columna de separación de productos intermedios en la que estos son separados como fondos y, si se desea, empleados para varias finalidades como disolventes, por ejemplo como disolventes en la fundición de películas o como diluyentes de pinturas, o bien se separan en componentes individuales. El óxido propilénico, formato metílico y acetaldehído se llevan por arriba a una columna de destilación extractiva en la que se separa selectivamente el óxido propilénico del formato metílico (que hierve dentro de 5°C respecto al óxido propilénico) por medio de un agente de arrastre de hidrocarburos que se describe más detalladamente luego. El formato metílico y el acetaldehído se llevan por arriba a una sola columna de destilación en la que se separa formato metílico como fondos mientras se retira por arriba simultáneamente acetaldehído (eliminándose así una columna de destilación adicional para la separación de acetaldehído antes de la separación de óxido de propileno-formato metílico) y se recircula al reactor de oxidación principal. El acetaldehído ejerce un efecto beneficioso sobre la oxidación primaria incrementando
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- las producciones de óxido propilénico basadas en el propileno consumido. O bien, cuando se desee incrementar las producciones de ácido acético basadas en el propileno consumido, este acetaldehído recirculado puede oxidarse con oxígeno adicional a ácido acético.
5. Los fondos de la columna de destilación extractiva que contienen óxido propilénico disuelto en el agente de arrastre de hidrocarburos, se lleva a una zona de refinado de óxido propilénico en la que se separa
10. óxido propilénico purificado del disolvente hidrocarburo y se lleva por arriba mientras se retira el disolvente hidrocarburo como fondos y se recircula a la columna de destilación extractiva.
15. Los valores ácidos y otros productos valiosos resultantes del presente procedimiento de oxidación se recuperan de la corriente de fondos del separador de productos primarios a que se ha hecho referencia anteriormente. Esta corriente de fondos contiene todo el disolvente retirado por arriba del
20. sistema de dilución de centelleador y separador, los valores ácidos, agua, valores intermedios no separados en la corriente secundaria del separador de productos primarios, incluyendo metanol, acetato metílico, acetona, isopropanol, alcohol, alilo, biacetilo y otros; y algunos componentes de ebullición superior, que incluyen glicol propilénico y varios
25. ésteres de elevada ebullición de glicol propilénico formados in situ, tales como monoacetato de glicol propilénico, monoformato de glicol propilénico y
30. acetato formato de glicol propilénico.



Los fondos del separador de productos primarios, que contienen los valores anteriormente citados, se pasan a un separador de disolvente-ácido, donde todos los componentes de superior ebullición, incluyendo disolvente, glicol propilénico y ésteres de glicol propilénico, son separados como fondos. El tratamiento y utilidad de esta corriente de fondos se examinan más adelante.

El producto superior del separador de disolvente-ácido que contiene todos los valores ácidos, todo el agua y todos los componentes de ebullición intermedia, se pasa a una columna de separación de ácidos-productos intermedios, en la que se recuperan por arriba los productos de ebullición intermedia y una pequeña cantidad de agua. Estos productos intermedios pueden separarse en fracciones adecuadas para varias utilidades como disolventes, por ejemplo una fracción de metanol, acetato metílico y acetona es útil como diluyente de pinturas o como disolvente en fundiciones de películas. Como variante, estos productos intermedios pueden separarse en componentes individuales tales como los anteriormente mencionados por varios medios de extracción, tales como adsorción selectiva y desorción fraccional, extracción de disolvente, destilación extractiva, destilación azeotrópica, etc., empleando un adecuado extractor.

Los fondos de la columna de separación de ácidos-productos intermedios que contienen ácido acético, ácido fórmico y agua, se pasan a una columna de destilación azeotrópica que contiene benceno. En



esta columna, el benceno forma azeotropos con agua y con ácido fórmico, que son llevados por arriba a un condensador enfriado con agua. Tras condensarse, el agua y el ácido fórmico son limpiamente separados del benceno y recogidos en un separador desde el que se recircula benceno a la columna de destilación azeotrópica, mientras se separan agua y ácido fórmico como fondos del separador. Los fondos de la columna de destilación azeotrópica, que comprenden principalmente ácido acético, son pasados a una columna de refinado de ácido acético de la que se recupera por arriba ácido acético purificado como producto final.

Volviendo ahora a la corriente de fondos del separador de disolvente-ácidos, como se explica anteriormente, el tratamiento y utilidad de esta corriente constituye un importante aspecto del presente procedimiento. Se ha observado que varios componentes de esta corriente, por ejemplo glicol propilénico y varios monoésteres del mismo, particularmente monoacetato y monoformato de glicol propilénico, ejercen efectos nocivos sobre el curso de la reacción en el reactor de oxidación principal, especialmente cuando se desea producir óxido propilénico como especie de oxidación principal. Estos efectos nocivos se deben principalmente a la oxidación de esos compuestos inestables a productos de oxidación indeseados, resultando finalmente en una pérdida de óxido propilénico, producto más valioso del presente procedimiento.

En consecuencia, constituye un aspecto del presente procedimiento el convertir la desventaja de



la presencia de los componentes nocivos antes mencionados en el disolvente de recirculación, en gran ventaja. Esto se efectúa mediante el empleo de un procedimiento de tratamiento de disolvente después de la

5. columna separadora de disolvente-ácidos. Los fondos de esta columna están constituidos principalmente, es decir del 88 al 92% en peso, por el disolvente empleado en el reactor de oxidación principal, por ejemplo diacetato de glicol propilénico, junto con 8 al 12%

10. en peso de glicol propilénico, ésteres glicólicos y residuo. Esta corriente se lleva a un concentrador de ésteres, una columna de destilación cuya función es la de llevar los ésteres glicólicos y glicol propilénicos superiores en una corriente rica en estos componentes,

15. mientras se recirculan los fondos que contienen residuo y la mayor parte del disolvente al absorbedor y desde allí al reactor.

La corriente superior del concentrador de ésteres se combina con ácido acético de los fondos de

20. la columna de refinado de ácido acético y de la columna de separación de agua-ácido fórmico, y esta corriente combinada se lleva a un reactor en el que el glicol propilénico y los ésteres glicólicos experimentan esterificación y alguna transesterificación en presencia

25. de un catalizador ácido, por ejemplo ácido tolueno sulfónico. La corriente efluente del reactor de esterificación es grandemente enriquecida en el preferido disolvente de oxidación de este procedimiento, es decir, diacetato de glicol propilénico, y sustancialmente

30. desprovista de los componentes nocivos a que se hace



referencia anteriormente.

- Así, por medio de la operación de tratamiento de disolvente ciertos productos nocivos de la reacción de oxidación principal pueden convertirse en un disolvente de oxidación eminentemente adecuado. Asimismo, las pérdidas mecánicas de disolvente que se producen en el procedimiento pueden compensarse al mismo tiempo que se incrementa la eficacia y control de la reacción de oxidación.
- 5.
10. La corriente efluente del reactor de esterificación se lleva a una columna de separación en la que el exceso de ácido acético, y una pequeña cantidad de agua, ácido fórmico y otros productos formados por la reacción de esterificación y/o transesterificación se retiran por arriba y se combinan con el producto superior del separador de ácido-disolvente, para su ulterior tratamiento. Los fondos de la columna separadora comprenden predominantemente diésteres de glicol propilénico, los preferidos disolventes aquí y una pequeña cantidad de glicol propilénico y monoésteres. Esta corriente de fondos se devuelve al concentrador de ésteres para su ulterior tratamiento como se describe anteriormente.
- 15.
- 20.
- Otro importante aspecto de la presente invención es la provisión de una columna de hidrolización de óxido olefínico que opera sobre una corriente secundaria del separador de productos primarios antes mencionado. La composición de esta corriente secundaria se describe más detenidamente en el ejemplo 1. En general, una porción de esta corriente secundaria se
- 25.
- 30.



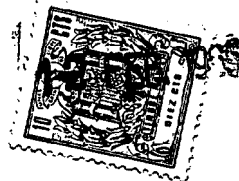
- lleva a una columna hidrolizadora en la que el óxido olefínico de la alimentación cruda de esta columna se hidroliza principalmente en el correspondiente monoglicol y cantidades menores de poliglicoles que se separan en condición exenta de agua del fondo de la torre y se llevan a una columna de separación de glicoles. El producto superior del hidrolizador, que contiene los mismos componentes introducidos en esta columna, menos el óxido olefínico hidrolizado, se re fluye a la parte superior de la columna, mientras una corriente de separación de producto se lleva a la corriente secundaria del separador de productos principales que va a la columna de separación de productos intermedios.
5. Por medio de esta operación de hidrólisis se incrementa grandemente la utilidad y flexibilidad del presente procedimiento. Por ejemplo, la totalidad o parte del óxido olefínico presente en la corriente secundaria del separador de productos principales pueden hidrolizarse en el correspondiente glicol. Sin embargo, en general, el procedimiento se lleva a cabo mejor, tanto desde un punto de vista económico como práctico, cuando solo se hidroliza a glicol una porción del óxido olefínico en dicha corriente secundaria.
10. De esta manera, el procedimiento está bien adaptado para la producción y recuperación de una variedad de compuestos valiosos en distribuciones y relaciones predeterminadas, que son variables a voluntad. Así, de acuerdo con la demanda, el presente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



procedimiento puede efectuarse para producir por ejemplo relaciones de óxido olefínico-glicol-ácido acético en relaciones molares proporcionadas que oscilen entre 0,5:1 y 5,5:1 aproximadamente....

5. En su versión más preferida, el presente procedimiento está eminentemente adaptado para la producción y recuperación de óxido propilénico, glicol propilénico y ácido acético en relaciones comprendidas dentro de los valores antes citados, junto con otros valiosos productos oxigenados, aquí descritos. Esta versión se describe detalladamente en el ejemplo 3 siguiente.

10. En los siguientes ejemplos se muestran modos variantes de oxidaciones de hidrocarburos para producir y recuperar productos comerciales valiosos. Las distinciones en estos procedimientos de oxidación se indicarán y a efectos de claridad se describirán con referencia al adjunto dibujo en relación con la directa oxidación de propileno en una operación continua,
15. y con nuevos métodos específicos de separación y refinado de valiosos productos oxigenados, incluyendo óxido propilénico, glicol propilénico, ácido acético, acetaldehído, formato metílico, etc., que se producen en el procedimiento. También se exponen adecuadas variaciones en los trenes de separación. No se muestran en el dibujo equipos convencionales tales como motores, bombas, válvulas, manómetros, condensadores de reflujo, rehervidores, cabezas de seguridad y similares, pero su inclusión representa una variación fácilmente evidente para los expertos en la materia.
- 20.
- 25.
- 30.

EJEMPLO 1

- En este procedimiento, un autoclave Magne-drive de un galón sirvió de porción reactiva de un sistema continuo. Se introdujeron disolvente, propileno y oxígeno a través de una abertura inferior situada directamente por debajo de un agitador de turbina Dispersimax que funcionaba a 1600 rpm para obtener un eficiente mezclado y recirculación del gas interno. El reactor se calentó eléctricamente y se mantuvo el control de la temperatura modulando un flujo de agua a través de serpentines refrigerantes internos. Las temperaturas de reacción se anotaron continuamente sobre una carta en forma de tira.
- En la operación, los reactivos, un 92% de propileno y un 99% de oxígeno, junto con diacetato de glicol propilénico, un disolvente preferido, se introdujeron en el reactor 11, que funcionaba a 59,76 k/cm² y 170°C. La relación molar de alimentación de C₃H₆/O₂ fué de 2,36. El tiempo total de retención fué de unos 8 minutos. Una variación consiste en proporcionar dos o más reactores en paralelo funcionando bajo condiciones idénticas y alimentando el efluente de estos reactores al sistema de dilución de centelleador y separador que más adelante se describe.
- El producto de reacción, un efluente gas-líquido combinado, se llevó continuamente al centelleador 13. Este funcionaba a 11,57 k/cm² absolutos, de presión y 190°C en el fondo y 170°C en la parte superior. Desde este centelleador la mayor parte de los componentes de ebullición baja e intermedia, in-



- cluyendo todo el propileno sin reaccionar, dióxido de carbono y por lo menos la mitad, y en este ejemplo aproximadamente el 66%, del óxido propilénico, se retira por arriba junto con un cuarto aproximadamente de los ácidos, por ejemplo fórmico y acético, todos los gases disueltos y aproximadamente del 6 al 8% de disolvente. Los fondos del centelleador 13 se llevaron a una columna de separación 18 que funcionaba aproximadamente a 1,73 k/cm² absolutos y 200°C en el fondo empleando 6 placas de destilación. El óxido propilénico residual es decir generalmente entre el 30 y el 50% del formado, y un 33% aproximadamente en este ejemplo, sustancialmente todos los ácidos restantes, componentes más ligeros y del 10 al 15% del disolvente, se vaporizaron y retiraron por arriba.
5. Los fondos del separador 18, que contenían el grueso del disolvente, se llevaron a través del conducto 19 al absorbedor 20. El efluente disolvente del separador 18 contenía aproximadamente un 38% en peso de residuo, es decir, productos de reacción con puntos de ebullición superiores al del disolvente.
10. El producto superior del centelleador 13 y del separador 18 se dirigió a condensadores parciales 15 y 14, respectivamente, que funcionaban con agua refrigerante. En el condensador 15, los materiales incondensables, incluyendo gases fijos, la mayor parte del dióxido de carbono aproximadamente un 7% del óxido propilénico total, aproximadamente un 74% del propileno sin reaccionar, y propano, se separaron de los productos incondensables y se llevaron a través del conducto
15. 20.

25. 30.



- 16 a contracorriente con los fondos de disolvente del separador 18, al absorbedor 20. Los materiales incondensables del condensador 14, que contenían dióxido de carbono, propano y propileno, se desechan si se desea, o, discrecionalmente, se comprimen en el compresor 24 y se llevan al absorbedor a través del conducto 16 para recuperar el propileno. El absorbedor 20 se puso en funcionamiento a 10,55 k/cm² y a temperaturas de 75°C aproximadamente en la parte superior y 95°C en el fondo, conteniendo 25 placas. Se ventilaron gases fijos, O₂, H₂, N₂, CH₄, CO y CO₂ de la parte superior del absorbedor. Se absorben propano, propileno, óxido propilénico y otros componentes solubles en el disolvente, que se recircula al reactor a través del conducto 44 ó, como variante, se elaboran ulteriormente para la purificación de propileno, como se explicará más adelante.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los líquidos condensados del condensador 14 se combinaron con los del condensador 15 y esta corriente combinada, que contenía un 85% del óxido propilénico formado, la mayor parte de los ácidos y aproximadamente un 20% del disolvente, se llevó a través del conducto 25 al separador 26 de productos principales, una columna de destilación que contenía 40 placas y funcionaba aproximadamente a -16°C en la parte superior y a 145°C en el fondo, bajo una presión de 2,31 k/cm² absolutos y una relación de reflujo de 6,0.
- 20.
- 25.

- El propileno y propano sin reaccionar se retiran por arriba de la columna 26 y se llevan a
- 30.

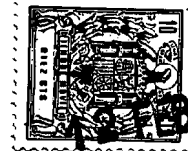
3 0 9 2 8 1



- 41 -

- un separador 30 de estos componentes, en el que se separa propano como fondos y se retira propileno por arriba recirculándose a través del conducto 35 al reactor. La columna 30 tiene 75 placas y funciona a
5. 21,09 k/cm² absolutos y se calienta a 50°C en la parte superior y 55°C en el fondo y emplea una relación de reflujo de 11,7. Si se desea, puede retirarse algún propano por arriba incrementando la temperatura en el fondo de la columna 30.
10. Un procedimiento variante de separación de propano del propileno de recirculación, consiste en combinar el producto superior de la columna 26 con la corriente superior del conducto 16 procedente del condensador 15 pasando al absorbedor 20. Como se indica anteriormente, los fondos líquidos del absorbedor que contienen disolvente, propileno y propano, pueden recircularse directamente al reactor o elaborarse adicionalmente para la purificación de propileno, es decir, la separación de propano. Cuando la
15. concentración de propano en el reactor tiende a acumularse hasta un nivel que obstaculice la oxidación de propileno, se evita que un propano adicional o excesivo sea recirculado al reactor dirigiendo los fondos efluentes del absorbedor 20, total o parcialmente, a través de una corriente secundaria retirada
20. del conducto 44, por ejemplo por medio de una válvula distribuida, a un desorbedor (no mostrado) que funciona a unos 50°C en la parte superior y 100°C en el fondo y a 21,09 k/cm² absolutos de presión. Aquí se
25. retira disolvente como fondos y se recircula al reactor
- 30.

3 0 9 2 8 1



- 42 -

- a través del conducto 44, retirándose propano y propileno por arriba y llevándose a un separador de $C_3H_6-C_3H_8$ que funciona a 21,09 k/cm² absolutos y está calentado a unos 50°C en la parte superior y 55°C en el fondo. El propano se retira como fondos y se recircula propileno de composición esencialmente igual a la del material de alimentación inicial a la corriente de alimentación de propileno al reactor.
5. Desde el separador 26 de productos principales se retira una corriente secundaria 27 aproximadamente a la altura de la quinta placa desde la parte superior de la columna. La composición de esta corriente secundaria era aproximadamente un 62% de óxido propilénico, un 10% de formato metílico, un 7% de acetaldehído y el resto principalmente componentes de ebullición intermedia, incluyendo acetona, acetato metílico, metanol y una pequeña cantidad de agua. Esta corriente secundaria se dirigió a una columna 28 de separación de productos intermedios, donde estos se separaron como fondos. Esta corriente de fondos puede emplearse adecuadamente como tal en varias aplicaciones de disolventes o separarse adicionalmente en componentes individuales como se explica anteriormente. La columna 28 se calentó a 33°C aproximadamente en la parte superior y a 60°C en el fondo y se mantuvo a una presión de 1,758 k/cm² absolutos. Esta columna tenía 70 placas y empleó una relación de reflujos de 6,0.
10. El producto superior de la columna 28 contenía aproximadamente un 78% de óxido propilénico,
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- un 13% de formato metílico y un 9% de acetaldehído. La corriente superior 37 se pasó a una zona 38 de separación de formato metílico. En la presente versión, la columna 38 era una columna de destilación extractiva atmosférica (15 lpc absolutas) que tenía 50 placas y funcionaba aproximadamente a 28°C en la parte superior y 47°C en el fondo. Como agente de arrastre se empleó un disolvente hidrocarburo que hervía por encima de 67°C. En la presente versión, se empleó eptano normal, la parafina preferida. El agente de arrastre debía tener un punto de ebullición de 35°C por lo menos por encima del correspondiente al formato metílico.
- Otros hidrocarburos parafínicos adecuados para su empleo como agentes de arrastre en la columna 38 incluyen parafinas individuales de 6 a 18 átomos de carbono y mezclas de ellas. Parafinas ejemplificativas incluyen parafinas de cadena recta tales como exano, octano, nonano, decano, dodecano, pentadecano y octadecano. Adecuados isómeros de cadena ramificada de parafinas que hiervan por encima del n-exano incluyen 2- y 3-metil-exanos, 2,2-, 2,4- y 3,3-dimetil-pentanos, 3-etil-pentano, 2,2,3-trimetil-butano, 2,2,3,3-tetrametil-butano, 2,2,3-, 2,2,4-2,3,3- y 2,3,4-trimetil-pentanos, 2-metil-2-etil-pentano, 2,3-dimetil-exano, 3,4-dimetil-pentano, 2-, 3- y 4-metil-eptanos, 2-metil-nonano, 2,6-dimetil-octano, 2,4,5,7-tetrametil-octano y similares.

Además de las parafinas de cadena recta y ramificada, son adecuadas aquí mezclas de tales



- parafinas. Por ejemplo, son adecuados varios naftas parafínicos. Naftas parafínicos típicos incluyen fracciones seleccionadas de gasolina y querosenos destilados a presión atmosférica. Otros naftas parafínicos incluyen fracciones hidrogenadas seleccionadas de poligases y otros polímeros propilénicos de bajo peso molecular (por ejemplo, tetrameros y pentámeros propilénicos), así como fracciones hidrogenadas y alquiladas de naftas obtenidos de cracking térmico y cracking catalítico de gas oils. Otros naftas parafínicos incluyen fracciones seleccionadas de refinados Udex (derivados de extracciones de disolventes empleando por ejemplo glicol dietilénico) de varias operaciones de reforma. Por ejemplo, un nafta parafínico particularmente adecuado y útil como agente de arrastre en la separación por destilación extractiva de óxido propilénico de formato metílico, es la fracción C_7-C_8 del refinado Udex. Los naftas parafínicos aquí empleados pueden contener pequeñas cantidades de naftenos, olefinas y aromáticos derivados de operaciones de reforma sin efectos adversos; sin embargo, para la obtención de los mejores resultados, estos hidrocarburos asociados no deben exceder del 15% en peso aproximadamente, basado en dicha nafta.
- La selección de un particular agente de arrastre de hidrocarburo parafínico dependerá principalmente de los puntos de ebullición del particular epóxido y de las impurezas oxigenadas asociadas al mismo.



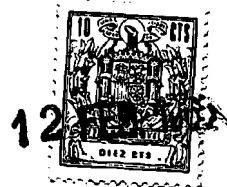
- Como se indica anteriormente, los hidrocarburos parafínicos acíclicos adecuados como extractores en la columna 38, son los que tienen un punto de ebullición por lo menos 35°C más elevado que el punto de ebullición de la particular impureza o impurezas que hiervan dentro de 5°C respecto al óxido olefínico en una mezcla cruda que contenga impurezas oxigenadas. Además, estos hidrocarburos no deben hervir a menos de 67°C. En general, el punto de ebullición superior de los disolventes hidrocarburos usados está limitado solamente por consideraciones técnicas prácticas. Un preferido nivel de punto de ebullición para los hidrocarburos aquí empleados es de 67 a 250°C.
- 5.
- 10.
15. El empleo de los agentes de arrastre tal como aquí se definen en la separación por destilación extractiva de óxidos olefínicos, ofrece numerosas características superiores, por ejemplo un incrementado acentuamiento de la separación, facilidad de separación del óxido olefínico respecto al agente de arrastre, ausencia de problemas de corrosión y economía.
- 20.
25. En una operación típica, la alimentación cruda que contiene el óxido olefínico a separar y purificar, e impurezas oxigenadas asociadas al mismo, se lleva a un punto intermedio de la columna de destilación extractiva. El agente de arrastre de hidrocarburo se lleva a una zona superior de la columna. La columna se calienta por medio de un rehervidor situado en la base de la misma. Los vapores superiores de la columna comprenden esencialmente todas las
- 30.



- impurezas oxigenadas que hierven dentro de 5°C respecto al óxido olefínico. Estos vapores son condensados y refluídos a la columna mientras se retira una porción como producto destilado. Los fondos de
5. la columna, que comprenden esencialmente al agente de arrastre de hidrocarburos parafínicos que contiene al óxido olefínico, son retirados a través de un rehervidor y llevados a una columna de refinado de
10. óxido olefínico en la que este último se separa del agente de arrastre y se retira por arriba en forma purificada. El agente de arrastre se separa como fondos de la columna de refinado de óxido olefínico y se recircula continuamente a la columna de destilación extractiva.
15. Las relaciones entre hidrocarburo parafínico y alimentación cruda no son críticas aquí y pueden variar considerablemente. Por ejemplo, pueden emplearse adecuadamente unas relaciones de 1:1 a 15:1, aunque son preferibles las relaciones comprendidas
20. entre 5:1 y 10:1.
- Las temperaturas y presiones empleadas en la columna de destilación extractiva pueden variar dentro de amplios límites. En general, las temperaturas del rehervidor deberán ser tales que el contenido en óxido olefínico en el agente de arrastre
25. retirado como fondos se mantenga en un máximo. Preferiblemente, la columna se utiliza a presiones atmosféricas, aunque también pueden emplearse presiones inferiores y superiores a la atmosférica.
30. En la presente versión, el agente de arrastre,



5. eptano normal, (relación de disolvente en peso = 9,5) se introdujo en la columna 38 a través del conducto 39. Se retiraron por arriba formato metílico y acetaldehído a través del conducto 40, llevándose a la columna de destilación 32 para la separación de estos dos compuestos. La columna 32 se calentó a unos 22°C en la parte superior y 35°C en el fondo. Esta columna tenía 45 placas y empleaba una relación de reflujo de 7,5 bajo una presión de 1,055 k/cm², absolutos. El formato metílico se retiró como fondos y el acetaldehído por arriba, recirculándose a través del conducto 36 al reactor 11.
10. Los fondos de la columna de destilación extractiva 38 que contienen óxido propilénico disuelto en eptano normal se separaron a través del conducto 41 llevándose a la columna de destilación 42 para el refinado de óxido propilénico. La columna 42 se calentó a unos 35°C en la parte superior y a unos 100°C en el fondo. Esta columna tenía 25 placas y funcionaba a una relación de reflujo de 5,0 bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos. Se retiró eptano del fondo y se recirculó a través del conducto 43 a la columna de destilación extractiva 38. Se retiró óxido propilénico de una pureza del 99+% a través del conducto 48 como producto final.
15. Aunque la presente versión describe una separación por destilación extractiva de formato metílico y óxido propilénico, se considera que esta separación puede efectuarse también por otros medios, tales como extracción por disolvente, destilación
- 20.
- 25.
- 30.



azeotrópica, adsorción y desorción, formación compleja, etc., mientras que se realizan las necesarias modificaciones para recuperar el óxido propilénico y formato metílico.

5. Volviendo ahora a la recuperación de otros valiosos productos oxigenados, se hará referencia a la corriente de fondos 50 del separador 26 de productos principales. Esta corriente contenía la totalidad del disolvente retirado por arriba del sistema de dilución de centelleador y separador, valores ácidos, agua, valores intermedios no retirados en la corriente secundaria del separador de productos principales, incluyendo metanol, acetato metílico, acetona, isopropanol, alcohol alino, biacetilo y otros, varios componentes de elevada ebullición incluyendo acetato de acetoniolo, glicol propilénico y varios ésteres de los mismos, tales como monoacetato de glicol propilénico, monoformato de glicol propilénico y acetato formato de glicol propilénico y una pequeña cantidad de residuo. La corriente de fondos 50 se llevó al separador 51 de disolvente-ácidos. Desde esta columna, que tenía 10 placas y funcionó a unos 105°C en la parte superior y 192°C en el fondo bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos y empleando una relación de reflujos de 3, se separó la totalidad del disolvente y componentes de elevada ebullición, como fondos, y se llevaron a un sistema de tratamiento de disolvente que se describe más adelante. El producto superior del separador 51, que contenía todos los valores ácidos, todo el agua y todos los componentes
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3 092 81



- 49 -

- de ebullición intermedia, se pasó a la columna de destilación 54, en la que los componentes de ebullición intermedia, una pequeña cantidad de agua y ligerísimas cantidades de materiales de baja ebullición y de elevada ebullición fueron recuperados por arriba.
5. Los fondos de la columna 54, que contenían aproximadamente un 74% de ácido acético, un 8,5% de ácido fórmico, un 6,5% de agua y pequeñísimas cantidades de otros componentes, se dirigieron a través del conducto 56 a la columna 57 de destilación azeotrópica. Esta columna contenía aproximadamente 70 bandejas y funcionaba a unos 77°C en la parte superior y 125°C en el fondo bajo una presión de 1,055 k/cm². Se empleó benceno como formador de azeótropos y se introdujo a través del conducto 61 en la columna por un punto situado encima de la bandeja superior a razón de 9 partes en peso de benceno por cada parte de producto superior de la columna. Únicamente en este sistema, el benceno forma 2 mezclas azeotrópicas distintas; una con agua y otra con ácido fórmico, en lugar de azeotropo ternario de estos tres componentes. En la operación, se separaron por arriba azeotropo de benceno-agua y un azeotropo de benceno-ácido fórmico a través del conducto 58, pasando a un condensador (agua en circulación). Tras la condensación, se pasó una mezcla de benceno, agua y ácido fórmico al colector 59, en el que la mezcla se separó en una fase bencénica superior y una fase inferior que contenía aproximadamente un 42% de agua, un 55% de ácido fórmico y un 3% de ácido acético. Estos últimos com-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ponentes se separaron del fondo del colector, mientras que el benceno de la fase superior (repuesto con benceno de compensación a través del conducto 60) se recirculó a la columna de destilación azeotrópica.

5. Mientras tanto, se separó ácido acético como el grueso de los fondos (más del 86% en peso) de esta columna, junto con pequeñas cantidades de algunos componentes de ebullición intermedia y superior, pasando a una columna 63 de refinado de ácido acético, que tenía 40 bandejas y funcionaba a unos 118°C en la parte superior y 130°C en el fondo bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos y una relación de reflujo de 5,0. Se recuperó por arriba ácido acético purificado.
10. Volviendo ahora a la corriente de fondos 52 del separador 51 de disolvente-ácidos esta corriente contenía aproximadamente un 90% de diésteres de glicol propilénico, principalmente el diacetato (aproximadamente un 88% y una pequeña cantidad de formato acetato (aproximadamente el 2%); y el resto, principalmente glicol propilénico y sus monoésteres, monoacetato y monoformato de glicol propilénico, junto con una pequeña cantidad de acetato de acetónilo y residuo. Esta corriente se llevó a la columna de destilación 66 que tenía 50 bandejas y funcionaba a temperaturas de 186°C en la parte superior y 195°C en el fondo y usaba una relación de reflujo de 7,0. Los fondos de esta columna contenían más del 97% de los diésteres de glicol propilénico útiles como disolvente en la reacción de oxidación, y el resto esencialmente
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



residuo. Esta corriente se combinó con los fondos 19 del separador 18 y se llevó al absorbedor 20 y luego se recirculó al reactor de oxidación 11 por medio del conducto 44 desde los fondos del absorbedor. Estos

5. fondos del absorbedor contenían aproximadamente un 29% en peso de residuo al entrar en el reactor. Las condiciones de reacción en esta versión habían sido previamente ajustadas para proporcionar la extinción del exceso de residuo sobre el 26% aproximadamente

10. en peso de residuo en el efluente del reactor resultante cuando se opera para producir la predeterminada distribución de productos de este ejemplo.

El producto superior de la columna 66, concentrado a un 20% aproximadamente en peso con glicol propilénico oxidantemente inestable, sus monoésteres y acetato de acetoniolo, se llevó a través del conducto 67 al reactor 68 para la esterificación y transesterificación catalizada con ácido (ácido tolueno sulfínico) de los anteriores componentes a útiles diésteres de glicol propilénico. Otros adecuados catalizadores ácidos para esta reacción de esterificación incluyen ácido naftalenosulfónico y ácido xilenosulfónico. Antes de entrar en el reactor de esterificación, la corriente 67 se combinó con la corriente 74

15. que contenía una mezcla de la corriente de fondos 64 de la columna 63 de refinado de ácido acético y una corriente secundaria de los fondos de la columna 57 de separación de agua-ácido fórmico, asegurando así un exceso de ácido acético para la reacción de esterificación. Esta corriente combinada contenía ahora

20.

25.

30.



aproximadamente un 61% de diésteres de glicol propilénico, un 17% de los componentes inestables anteriormente mencionados y residuo, un 21% de ácido acético, y el resto materiales de elevada ebullición sin identificar. Esta corriente se pasó luego al reactor 68, que funcionaba a 170°C bajo una presión de 1,055 k/cm² absolutos. Tras el completamiento de la reacción, la corriente efluente contenía aproximadamente un 70% de útiles diésteres de glicol propilénico (un incremento del 14% aproximadamente en peso de la cantidad introducida en el reactor), un 6% de acetato de acetonoilo, glicol propilénico y sus monoésteres (una disminución del 62% en peso aproximadamente de la cantidad introducida en el reactor), un 18% de ácido acético, y el resto subproductos de esterificación y materiales de elevada ebullición estables.

La corriente efluente 69 del esterificador 68 se llevó a una columna 70 de separación de disolvente que tenía 20 placas y funcionaba a 150°C en la parte superior y 200°C en el fondo bajo una presión de 1,758 k/cm² absolutos y empleando una relación de reflujos de 7,0. El producto superior de este separador, que tenía más del 77% de ácido acético, aproximadamente un 6% de agua y pequeñas cantidades de ácido fórmico, y de componentes de ebullición intermedia y superior, se llevó a la columna de ácido-intermedios para su ulterior tratamiento, mientras que los fondos del separador de disolvente, enriquecidos a un 92% aproximadamente de útiles diésteres disolventes, y el resto componentes inestables, se

12 FEB



5. recirculó al concentrador de ésteres para la conversión de los componentes inestables a especies disolventes estables y se recirculó estas especies disolventes estables y útiles al absorbedor y finalmente al reactor.

10. En una oxidación típica de acuerdo con la presente versión, se añadieron materiales de alimentación al reactor 11 aproximadamente con los siguientes ritmos horarios: Propileno, 575 gramos, oxígeno, 700 gramos y disolvente (por ejemplo diacetato de glicol propilénico) 8465 gramos. En estado firme, (tiempo de permanencia en el reactor de unos 8,0 minutos), la conversión de propileno fué aproximadamente del 26,5% y la de oxígeno del 99,9%. Entre los productos de oxidación principales, se obtuvo óxido propilénico en una producción del 41% aproximadamente y ácido acético en una producción aproximada del 12%, junto con cantidades menores de otros productos oxigenados. La relación molar efectiva entre óxido propilénico y ácido acético fué de 3,43.

15.

20.

EJEMPLO 2

25. Este ejemplo ilustra una modificación del procedimiento anterior, en el que la oxidación de hidrocarburos puede controlarse para alterar las relaciones de los productos más importantes, de acuerdo con la demanda. En el anterior ejemplo, la oxidación se controló para producir una mayor proporción de ácido acético respecto al óxido propilénico.

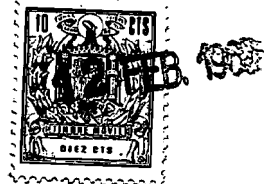
30. Se repitió el procedimiento indicado en el ejemplo 1, con la excepción de que la reacción de

3 0 9 2 8 1

- 54 -



- oxidación se realizó bajo condiciones necesarias para obtener una relación molar entre óxido propilénico y ácido acético de 1,22. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 172°C y una presión de 59,76 k/cm² empleando una relación de alimentación propileno/oxígeno de 1,37. El ritmo de alimentación de disolvente fué de 10.050 gramos por hora.
5. En estado firme, el tiempo de permanencia en el reactor fué de unos 8 minutos, la conversión de propileno fué del 39% y la de oxígeno superior al 99%. La producción de óxido propilénico fué del 24,1% molar y la de ácido acético del 19,7% molar, dando una relación molar entre óxido propilénico y ácido acético de 1,22.
10. El contenido residual en el disolvente de recirculación era del 35,5% en peso aproximadamente de la corriente total. Bajo las citadas condiciones de oxidación, la cantidad de residuo formado respecto a la oxidada a ácido acético guardaba equilibrio con la cantidad de residuo requerido cuando se opera para conseguir la citada relación entre óxido propilénico y ácido acético. De esta manera, no puede producirse ninguna acumulación de residuo en el reactor que obstaculice el curso de la oxidación principal.
15. Los productos de reacción obtenidos en este ejemplo, como en el ejemplo precedente, incluyen útiles compuestos de ebullición intermedia, tales como acetona, metanol, acetato metílico, isopropanol, alcohol alilo y otros. La utilidad de estos
- 20.
- 25.
- 30.



productos intermedios se describió anteriormente.

Los anteriores ejemplos han ilustrado ventajosas oxidaciones de material propilénico en las que se produjeron y recuperaron óxido propilénico y ácido acético en relaciones predeterminadas como únicos productos primarios del procedimiento, junto con otros útiles subproductos.

En el siguiente ejemplo se ilustra una versión preferida de la presente invención, en la que se obtiene también glicol propilénico como producto principal del procedimiento además de óxido propilénico, ácido acético y otros valiosos productos. Así, las ventajas y beneficios derivados de las operaciones de los ejemplos precedentes quedan multiplicados y ampliados, por ejemplo incrementando la gama de distribuciones y relaciones de los productos, variedad de productos útiles y flexibilidad del procedimiento en general.

El procedimiento descrito en el siguiente ejemplo presenta la integración de un nuevo sistema de hidrólisis de óxido propilénico que opera sobre una de las principales corrientes de recuperación de producto.

EJEMPLO 3

En esta versión de la invención, se repite el procedimiento descrito en el ejemplo 1, a excepción de la incorporación de una operación de hidrólisis de óxido propilénico en el tren de refinado para los productos de la corriente secundaria del separador de productos principales.

3 0 9 2 8 1

- 56 -

12



- A fin de proporcionar una mejor comprensión de la presente versión, se hará referencia a la corriente secundaria 27 del separador 26 de productos principales. Esta corriente contiene una variedad de componentes de ebullición baja e intermedia que incluyen óxido propilénico, formato metílico, acetato metílico, acetaldehído, propanol, metanol, alcohol alilo, isopropanol, acetona, agua y otros. Como se menciona anteriormente, los componentes principales de esta corriente comprenden aproximadamente un 62% en peso de óxido propilénico, un 10% de formato metílico, un 8% de acetato metílico, un 7% de acetaldehído y el resto distribuido entre los otros productos mencionados. El agua en esta corriente asciende a menos del 0,1% en peso, basado en la corriente total.
- 5.
- 10.
- 15.

- La corriente secundaria se dirige a la columna 28 de separación de productos intermedios, como se describe anteriormente. Sin embargo, en la presente versión se lleva una porción de esta corriente secundaria a través del conducto 80 al hidrolizador 81. Esta columna se carga con agua al comienzo y no se necesita ningún agua adicional para sustituir al agua separada de las corrientes efluentes, puesto que la columna funciona de tal manera que no sale de ella esencialmente ningún agua libre. Una ventaja de la presente operación consiste en que, en virtud de los particulares componentes de la alimentación cruda al hidrolizador, la hidrólisis es autocatalizada, no requiriendo así ningún catalizador
- 20.
- 25.
- 30.

809281



= 58 =

aproximadamente en la parte superior y 1,4 k/cm² en el fondo de la columna, con una relación de reflujos de 100 a 1 aproximadamente.

5. El producto superior se refluye a la bandeja superior de la columna, puesto que en esta zona general de la columna, pero por encima del nivel del agua, la mayor parte de los componentes de ebullición intermedia antes mencionados, que tienen puntos de ebullición entre el del agua y el óxido propilénico, forman una amortiguación entre estos dos compuestos. De esta manera, cualquier óxido propilénico que no se hidrolice en el primer paso a través de la columna, se le impide una ulterior hidrólisis y es retirado por arriba junto con productos intermedios y separado en una corriente de separación de producto para su recuperación, acentuando así la eficacia del procedimiento y las distribuciones de productos.

10.

15.

20. En esta versión, aproximadamente un 60% del óxido propilénico llevado a la columna hidrolizadora se hidroliza a glicol propilénico. El agua de la hidrólisis se compensa a través del conducto 80. El óxido propilénico sin reaccionar se dirige a través de una corriente 85 de separación de producto a razón de 1,1 moléculas gramo por hora aproximadamente y se recombina con la otra porción de la corriente secundaria 27 del separador de productos principales, que va a la columna 28 de separación de productos intermedios. El ritmo de alimentación de óxido propilénico re combinado a la columna 28 es de 3,9 moléculas gramo por hora aproximadamente.

25.

30.

309281

- 59 -



- En el hidrolizador 81, como queda indicado, un 60% de la alimentación de óxido propilénico a la columna se hidroliza en glicoles, principalmente glicol propilénico, junto con menores cantidades de glicoles dipropilénicos y tripropilénicos.
5. Estos glicoles se retiran como fondos del hidrolizador a razón de 1,6 moléculas gramo por hora aproximadamente, en condición exenta de agua. Esta corriente de fondos se lleva a una columna 88 de separación de glicoles que funciona a unos 145°C en la parte superior y a 210°C en el fondo bajo una presión de 200 mm y una relación de reflujos de 0,4. El glicol propilénico se retira por arriba a razón de 1,5 moléculas gramo por hora aproximadamente, mientras se retira glicol tripropilénico como fondos. El glicol dipropilénico se recupera por medio de una columna 91 separadora de productos secundarios que funciona a unos 190°C en la parte superior y 200°C en el fondo bajo una presión de 200 mm y una relación de reflujos de 0,4. La alimentación a la columna 91 se efectúa desde una corriente secundaria media superior 92 de la columna 88 de separación de glicoles, con una corriente de recirculación 93 próxima al punto medio de la columna 88.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Para la mayoría de los fines, la corriente de glicol total 86 de la columna hidrolizadora 81 puede emplearse sin necesidad de separar glicoles individuales.

30. Las principales ventajas del sistema de hidrólisis que se acaba de describir consiste en que:

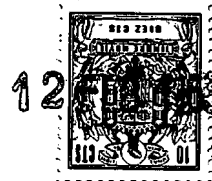
309281

- 60 -



- (1) la corriente de alimentación al hidrolizador puede contener una gran fracción de impurezas, es decir, otros compuestos formados en el procedimiento además del óxido propilénico, sin obstaculizar la hidrólisis; (2) estos otros compuestos, incluyendo algunos materiales de baja ebullición y algunos de ebullición intermedia, llevados al hidrolizador con el óxido propilénico, cumplen dos funciones muy útiles en el hidrolizador, concretamente (a) catalizan la hidrólisis, evitando así la necesidad de catalizadores extraños y (b) los materiales de ebullición intermedia forman una zona neutralizadora o amortiguadora entre el agua del hidrolizador y el óxido propilénico refluído a la parte superior de aquél, evitando así el reflujo a una zona de hidrólisis y permitiendo el paso por arriba de algún óxido propilénico y su recuperación con tal; (3) debido a la naturaleza autocatalizada de la hidrólisis, pueden emplearse temperaturas y presiones inferiores en el hidrolizador; (4) debido a las inferiores temperaturas y presiones empleadas en el hidrolizador, permanece todo el agua en el mismo, evitando así y, por consiguiente, eliminando adicionales columnas para separar agua de las corrientes superior y de fondos, y equipo de agua de recirculación; el único agua adicional requerida es el agua de compensación de la hidrólisis; y (5) se obtienen glicoles propilénicos directamente del hidrolizador en condición exenta de agua, que pueden emplearse directamente en aplicaciones de las que algunas se enumeran más adelante.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

309281



- 61 -

En la presente versión de la invención, la producción bruta de ácido acético asciende aproximadamente a 1,6 moléculas gramo por hora, la de glicoles propilénicos (incluyendo glicol dipropilénico y glicol tripropilénico) de 1,7 moléculas gramo por hora aproximadamente, y la producción neta de óxido propilénico es de 3,9 moléculas gramo por hora aproximadamente. Así, se obtienen unas relaciones molares óxido propilénico:glicoles propilénicos-ácido acético de 2,4:1,1:1 aproximadamente.

De igual manera, pueden obtenerse relaciones de estos productos del orden comprendido entre 0,5:1 y 5,5:1 aproximadamente. Así, el procedimiento puede realizarse de tal manera que se produzcan variables relaciones molares (óxido propilénico:glicol propilénico:ácido acético) tales como de 0,5:0,5:1; 0,5:1:1; 5,0:0,5:1; 1:1:1, etc. Así, la flexibilidad de obtención de relaciones variantes de valiosos compuestos oxigenados es manifiesta.

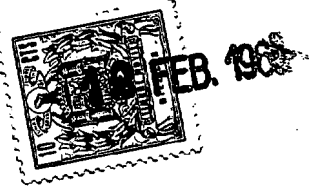
Se observará que el presente procedimiento puede controlarse para obtener producciones muy superiores de óxido propilénico, glicol o glicoles propilénicos y/o ácido acético, en relación con las indicadas en el ejemplo anterior. Por ejemplo, pueden obtenerse unas producciones de óxido propilénico o glicoles propilénicos de hasta el 55% aproximadamente o unas producciones de ácido acético de hasta el 30% aproximadamente. Sin embargo, para una operación de la máxima economía, el procedimiento se realiza preferiblemente de manera tal que se obtenga la deseada

3 092 81



- 62 -

- relación entre óxido propilénico, glicoles propilénicos y ácido acético. Así, en algunos casos la operación más deseable del presente procedimiento resultará en inferiores producciones de óxido propilénico y/o glicoles propilénicos. Sin embargo, estas inferiores producciones de óxido propilénico y/o glicoles propilénicos son contrarrestadas por unos inferiores costos de explotación y superior producción de ácido acético, que es un resultado muy deseado en un procedimiento de obtención de productos múltiples.
- 5.
- 10.
- Los anteriores ejemplos ilustran el control y flexibilidad conseguidos por el presente sistema de oxidación de hidrocarburos y recuperación de productos.
- 15.
- Como adicionales ilustraciones de la adaptabilidad de la presente invención, se mencionan algunas de las aplicaciones e interrelaciones de los productos de la misma.
- 20.
- En primer lugar, las pérdidas mecánicas de disolvente pueden compensarse de diversas maneras. Se recordará que los preferidos disolventes de oxidación de esta invención son ésteres poliacilos totalmente esterificados de polioles, como se describe anteriormente, particularmente ésteres diacilos próximos de glicol propilénico. De acuerdo con el presente procedimiento, pueden mezclarse porciones de los glicoles productos y/o óxido propilénico y reaccionarse con ácido acético producto en el tratador de disolventes anteriormente descrito para producir y
- 25.
- 30.



recircular disolvente adicional al reactor de oxidación.

- Otra utilidad del presente procedimiento implica la alimentación de una corriente de glicol o glicoles propilénicos de los fondos del hidrolizador 81 al conducto 67 que va al tratador de disolventes 68. Se emplean ácido acético y ácido fórmico de las columnas 63 y 57, respectivamente, para esterificar (parcial o completamente) estos glicoles en el tratador de disolventes 68. Los productos esterificados son recirculados al concentrador de ésteres 68, donde una corriente de separación de productos superior retira monoésteres y diésteres de glicol propilénico del sistema que son excelentes disolventes para muchas sustancias, por ejemplo para pinturas, barnices, gomas, laca, copales, piroxilina, etc. Sin embargo, como se describe anteriormente, el glicol propilénico y sus monoésteres son componentes nocivos para la oxidación primaria aquí descrita y por consiguiente estos materiales no deberán recircularse al reactor en ninguna cantidad apreciable.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Aunque la invención se ha descrito específicamente con referencia a la oxidación de propileno y recuperación de valiosos productos oxigenados, incluyendo óxido propilénico, glicol propilénico, ácido acético, acetaldehído, formato metílico, etc., entra en el ámbito de la misma la utilización del sistema anteriormente descrito e ilustrado para la oxidación de otros compuestos olefínicos y la recuperación de productos oxigenados correspondientes o similares a
- 25.
- 30.

3 0 9 2 8 1

- 64 -



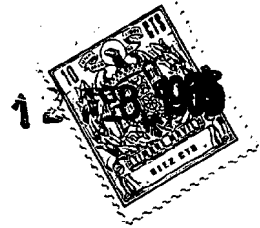
- los anteriormente descritos, entendiéndose que las condiciones del procedimiento, por ejemplo temperaturas y presiones en el reactor, centelleador, separador, columnas, etc., se modificarán en consecuencia para efectuar las necesarias separaciones.
5. Otras olefinas adecuadas para su empleo aquí incluyen preferiblemente las de las series etilénica y cicloetilénica de hasta 8 átomos de carbono por molécula, por ejemplo etileno, propileno, butenos, pentenos, exenos, eptenos y octenos; ciclobutenos, ciclopentenos, ciclohexenos, ciclooctenos, etc. De particular interés, utilidad y conveniencia son las olefinas acíclicas que contienen de 2 a 8 átomos de carbono. Entre ellas figuran las olefinas alquil-sustituídas, tales como 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-propeno, 4-metil-2-penteno, 2,3-dimetil-2-buteno y 2-metil-2-penteno. Otros adecuados compuestos olefínicos incluyen dienos tales como butadieno, isopreno, otros pentadienos y exadienos; ciclopentenos, ciclohexenos, ciclopentadieno, cicloalquenos vinil-sustituídos y bencenos, estirenos, metilestireno y otros sistemas aromáticos vinil-sustituídos.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Se entiende que la anterior descripción detallada es meramente ilustrativa de la invención y que los expertos en la materia idearán muchas variaciones sin apartarse del espíritu y ámbito de la misma.

N O T A

30. Descrita suficientemente la naturaleza del



- invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a dos solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica con fechas ambas de 12 de febrero de 1964, números: 344.366 y 344.389, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDI-MIENTO DE PRODUCCION DE COMPUESTOS ORGANICOS OXIGENADOS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
- 10.
15. 1ª.- Procedimiento de producción de compuestos orgánicos oxigenados, particularmente óxido propilénico, que comprende la oxidación de materiales propilénicos con oxígeno molecular en un disolvente que sea oxidativa y térmicamente estable, químicamente
20. indiferente, resistente a los radicales libres y de elevada ebullición, bajo temperaturas y presiones suficientes para hacer que la reacción progrese en fase líquida, y la recuperación de dichos productos oxigenados mediante:
25. (a) Dirección de una corriente efluente de la mezcla de reacción desde una zona de reacción a través de una zona de separación combinada que comprende una zona de centelleo seguida de una zona de separación, manteniéndose dichas zonas de centelleo y separación a presiones sustancialmente inferiores a la
- 30.



- de cada zona precedente y a temperaturas necesarias para separar sustancialmente todos los productos de ebullición baja e intermedia por arriba como fase gaseosa y componentes de superior ebullición que
5. incluyen el grueso del disolvente y residuo, que se separan como fondos de la citada zona de separación;
- (b) Paso de dicha fase gaseosa superior a zonas de condensación, desde la que se dirigen gases sin condensar a una zona de absorción a la que se pa
10. sa también la corriente de fondos de dicha zona de separación para absorber propileno, sin condensar, propano y cantidades menores de componentes oxigenados sin condensar; separación de gases de ventilación por arriba de dicho absorbedor, mientras se lleva la
15. corriente de fondos de dicha zona absorbente de nuevo a la citada zona de reacción;
- (c) Ajuste de las condiciones de reacción de tal manera que en un estado firme el contenido residual en la corriente de fondos de dicha zona ab-
20. sorbente que va a la mencionada zona de reacción sea aproximadamente equivalente al contenido residual en la mencionada corriente efluente para una predeter-
- minada distribución de productos;
- (d) Alimentación de una corriente combinada
25. de líquidos condensados de dichas zonas de condensación a una zona separadora de productos principales de la que se separa una corriente superior que contiene propileno y propano, llevándose a un separador de estos componentes, siendo separado el propano como
30. fondos mientras que el propileno se retira por arriba

309281

12



- 67 -

y se recircula a dicha zona de reacción;

5. (e) Dirección de una corriente secundaria desde dicha zona de separación de productos principales a una zona de separación de productos intermedios de la que se separa una corriente de fondos que contiene acetato metílico, acetona, metanol y otros materiales de ebullición intermedia;

10. (f) Alimentación del producto superior de dicha zona de separación de intermedios a una zona de destilación extractiva atmosférica empleando un disolvente hidrocarburo que hierva por encima de 67°C como agente de arrastre y de la que se separa óxido propilénico disuelto en dicho disolvente hidrocarburo como fondos y se lleva a una columna de refinado en la que se recupera por arriba óxido propilénico purificado y se separa el citado hidrocarburo como fondos, recirculándose a dicha zona de destilación extractiva;

20. (g) Alimentación del producto superior de dicha zona de destilación extractiva a una zona de separación de formato metílico-acetaldehído, en la que se separa formato metílico como fondos y se retira por arriba acetaldehído, que se recircula a dicha zona de reacción;

25. (h) Alimentación de los fondos de la mencionada zona de separación de productos principales en la operación (d) a una zona de separación de ácido-disolvente, en la que se separan sustancialmente todos los componentes de superior ebullición como fondos y todos los valores ácidos, agua y productos de ebu-

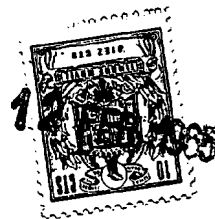
30.



llición intermedia se recuperan por arriba;

5. (i) Alimentación de los fondos de dicho separador de ácido-disolvente de la operación (h) que contienen cantidades mayores de disolvente, de dicha zona de reacción, cantidades menores de glicol propilénico y monoésteres del mismo, a una zona de concentración de ésteres de la que se separa parte de dicho disolvente sustancialmente desprovisto del mencionado glicol propilénico y de sus monoésteres, como fondos, y se recircula a la mencionada zona de reacción, mientras se retira una corriente superior formada por el resto de dicho disolvente, ahora enriquecido con el citado glicol propilénico y sus monoésteres;
- 10.
15. (j) Alimentación del producto superior de dicha zona de concentración de ésteres, junto con valores de ácido monocarboxílico, a una zona de esterificación en la que se esterifican glicol propilénico y sus monoésteres a diésteres de glicol propilénico;
- 20.
25. (k) Alimentación de una corriente efluente de dicha zona de esterificación, que comprende cantidades incrementadas de dichos diésteres y cantidades disminuidas de los citados valores ácidos, a una zona de separación de disolvente en la que se retiran dichos valores ácidos por arriba y se separan los mencionados diésteres como fondos, que se recirculan a la mencionada zona de concentración de ésteres.
30. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, en el que el producto superior de la operación

309281



- 69 -

- (h) se lleva a una zona de destilación de ácido-pro-
ductos intermedios de la que se recuperan por arriba
los productos intermedios, mientras se dirigen los
fondos, que contienen valores ácidos y agua, a una
5. columna de destilación azeotrópica que utiliza ben-
ceno como formador de azeotropos para agua y ácido
fórmico; retirándose de dicha zona de destilación
azeotrópica una corriente superior que contiene una
mezcla de azeotropos benceno-agua y benceno-ácido
10. fórmico, que se lleva a una zona de condensación en
la que se separa benceno de agua y ácido fórmico,
llevándose estos tres componentes a una zona colec-
tora en la que el benceno forma una fase superior
desde la que se devuelve benceno a dicha zona de
15. destilación azeotrópica, mientras se retiran agua y
ácido fórmico como fondos, al tiempo que se retira de
dicha zona de destilación azeotrópica una corriente
de fondos que contiene ácido acético y se lleva a
una zona de refinado en la que se recupera ácido acé-
tico purificado por arriba.
20. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación
1ª, en el que una fracción de dicha corriente secun-
daria en la operación (e) que contiene óxido propilé-
nico y otros componentes orgánicos oxigenados con
25. puntos de ebullición comprendidos entre el del óxido
propilénico y el agua, se lleva a una zona de hidró-
lisis en la que se hidroliza óxido propilénico a gli-
col o glicoles propilénicos, que se retiran como fon-
dos exentos de agua, mientras que el óxido propilénico
30. sin reaccionar y los otros componentes oxigenados

3 0 9 2 8 1



- 70 -

- citados se retiran como producto superior exentos de agua y se refluyen a una región de dicha zona de hidrólisis por debajo de la cual los otros componentes oxigenados citados forman una barrera entre el agua de hidrólisis y el óxido propilénico, llevándose una
5. porción del mencionado producto superior de dicha zona de hidrólisis a la mencionada corriente secundaria que va a la referida zona de separación de productos intermedios.
10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 3ª, en el que los mencionados fondos se llevan a una separación de glicoles de la que se retira glicol propilénico por arriba y se separa glicol tripropilénico como fondos, mientras se retira glicol dipropilénico por arriba de una zona de separación de la corriente secundaria.
15. 5ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, en el que dicho disolvente en el que se produce la mencionada oxidación es seleccionado del grupo consistente en ésteres poliacilos totalmente esterificados de polihidroxi alcanos, polihidroxicicloalcanos, poliglicoles y mezclas de ellos.
20. 6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 5ª, en el que dicho disolvente comprende un éster diacilo próximo de un polihidroxi alcano.
25. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6ª, en el que dicho disolvente comprende diacetato de glicol propilénico.
30. 8ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, en el que dicha oxidación ocurre

3 092 81

- 71 -



a temperaturas del orden de 50 a 400°C y presiones del orden de 0,5 a 350 atmósferas.

9ª.- Procedimiento, según la reivindicación 8ª, en el que dicha oxidación ocurre en ausencia de catalizadores añadidos.

5.

10ª.- Procedimiento, según la reivindicación 9ª, en el que se obtienen relaciones molares entre óxido propilénico, glicol propilénico y ácido acético del orden de 0,5:1 a 5,5:1.

10.

11ª.- "Procedimiento de producción de compuestos orgánicos oxigenados"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en el adjunto dibujo.

15.

Esta memoria consta de setenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 FEB. 1965
MONSANTO COMPANY.-

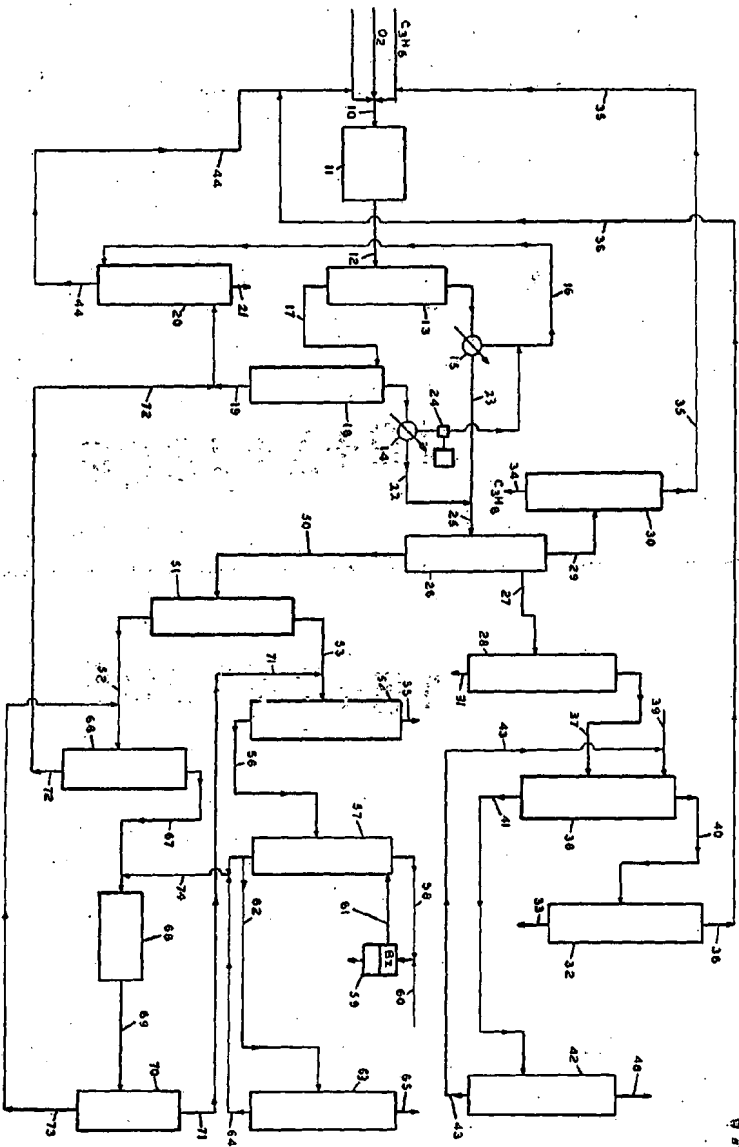
SÓMEZ ACEBO Y MOBER

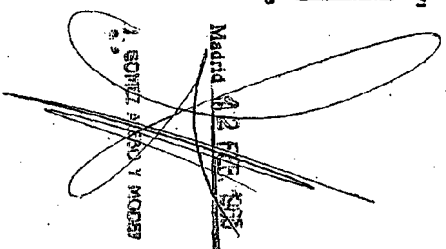
309281

309281

309281

ESCALA VARIABLE




 Madrid 12 FEB 58
 A. SOWIZ SANCIO Y MOSES