

422600



Case R-2082

Int. Cl.: C07D

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

422600

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION EN CONTINUO DE OXI-  
DO DE PROPILENO", a favor de la Sociedad Anónima francesa  
RHONE-PROGIL, residente en 25, Quai Paul Doumer 92 408 -  
COURBEVOIE (Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento  
para la preparación en continuo del óxido de propileno.

- Se sabe que en el curso de la preparación  
del óxido de propileno por oxidación del propileno en fase
5. líquida mediante un gas que contenga oxígeno molecular,  
se forma cierto número de subproductos, algunos de los  
cuales son particularmente embarazosos a causa de las  
reacciones que suscitan o de las dificultades de sepa-  
ración que acarrear.
  
  10. Se sabe también que el ácido fórmico, y en

422600

25 LITROS



- menor grado el ácido acético, reaccionan rápidamente con los epóxidos (M.W. Gibson - Chem. Rev. 1969 - 5 -675; W.J. Hickinbottom et al. - J. Chem. Soc.- 1954 -4200) y en especial con el óxido de propileno, sobre todo en presencia de pequeñas cantidades de agua, para dar, no solamente propilenglicol y sus ésteres, sino también productos más pesados, constituidos en la mayor parte por polipropilenglicol más o menos esterificados por los ácidos.
- 5.
- De otro lado, se forman igualmente, en el curso
10. de la reacción de oxidación del propileno, alcoholes que, por reacción con los ácidos, dan ésteres. Entre estos ésteres, el formiato de metilo es sobremanera embarazoso porque su punto de ebullición está muy cercano al del óxido de propileno, volviendo así difíciles y onerosas las
15. operaciones de separación. Los otros ésteres, como el formiato de isopropilo o de propilenglicol, pueden también crear complicaciones en el curso de las operaciones de separación, dada su estabilidad mediocre, principalmente en presencia de agua.
20. Se ha comprobado que la producción de productos pesados es tanto más importante cuanto mayor es la concentración en ácidos, sobre todo en ácido fórmico, en el medio reaccional; lo mismo ocurre por lo que se refiere a los ésteres.
25. En las condiciones ordinarias de oxidación de propileno en fase líquida por medio de oxígeno molecular, se hallan en el medio reaccional ácidos y óxido de propile-

422600



- no en cantidades variables, pero cuya relación de concentración es sensiblemente constante cuando la reacción se efectúa en un disolvente determinado. La relación sensiblemente constante es consecuencia del mecanismo de la formación del óxido de propileno por oxidación de propileno en fase líquida (A.V. Bobolev y col.- Zh. Fiz. Khim. - 1970 - 44 - 4 - 1028).
- 5.

- Se ha propuesto (patente francesa número 1414707), para eliminar este ácido fórmico, que la oxidación del propileno en fase líquida se efectúa en presencia de un agente de neutralización sólido, como el carbonato sódico, en suspensión en dicha fase; tal procedimiento presenta el inconveniente de acarrear la formación de  $\text{CO}_2$  y de requerir una operación de filtración del formiato sódico formado, insoluble en el medio reaccional.
- 10.
- 15.

- Se ha propuesto igualmente (patente norteamericana número 2784202) que la fase líquida que sale del reactor se trate por medio de una solución de bicarbonato sódico; tal procedimiento presenta el inconveniente de gravar el procedimiento de recuperación del ácido.
- 20.

- El solicitante ha hallado un procedimiento para la oxidación directa del propileno en fase líquida en el que los ácidos orgánicos, y principalmente el ácido fórmico, se eliminan del medio reaccional, a lo menos en parte, de una manera especialmente sencilla; la eliminación de estos ácidos orgánicos permite la realización en continuo del procedimiento.
- 25.

= 4 =  
422600



- El procedimiento objeto de este invento es un procedimiento para la preparación en continuo de óxido de propileno por oxidación de propileno mediante un gas que contenga oxígeno molecular, en fase líquida y en
5. presencia de un disolvente insoluble en el agua y tan poco miscible como sea posible en el ácido fórmico, a temperatura de 120 a 250°C y con presión total de 30 a 100 bares, y condensación de los productos arrastrados fuera de
  10. la zona reaccional por los gases de reacción (dichos productos comprenden principalmente propileno, disolvente, ácidos orgánicos, agua y diversos productos de oxidación del propileno), caracterizado por inyectarse, en los productos condensados que se arrastran, de 0 a 5 kg de agua por m<sup>3</sup> (T.P.N.) de oxígeno molecular contenido en el gas intro-
  15. ducido en la zona reaccional, por separarse la fase acuosa obtenida, que contiene principalmente ácidos, de la fase orgánica obtenida, que contiene principalmente propileno y disolvente, por reciclizarse la fase orgánica a la zona reaccional y por extraerse de la zona reaccional el
  20. producto de oxidación que contiene principalmente óxido de propileno, realizándose en continuo las diversas operaciones de este procedimiento.

Para una buena realización del procedimiento del invento:

25. - las diversas operaciones se efectúan en una instalación de titanio;
- la operación de oxidación se efectúa a temperatura



- comprendida preferentemente entre 140° y 200°C y con presión de 40 a 80 bares;
- ;- la operación de oxidación se efectúa en ausencia o en presencia de catalizadores conocidos, como los naftenatos o acetilacetatos de molibdeno, de tungsteno o de vanadio;
- 5.
- el disolvente se elige entre: el monoclorobenceno, los di-(orto, meta o para)-clorobencenos, los tri-(1-2-3, 1-2-4 ó 1-3-5)-clorobencenos y los tetra-(1-2-3-4, 10. 1-2-3-5 ó 1-2-4-5)-clorobencenos, utilizados en estado puro o en mezclas;
- la operación de condensación se efectúa a 15-20°C;
- el agua se inyecta en los productos condensados a temperatura inferior a 25°C.
15. El procedimiento objeto de este invento presenta la ventaja de que permite separar del propileno que ha de reciclizarse a la zona de reacción impurezas ácidas, sobre todo ácido fórmico, y disminuir la concentración de estas impurezas en dicha zona; tal separación
20. resulta favorecida por la presencia de agua, ya que las impurezas ácidas están disueltas en la fase acuosa en forma no combinada.
- Una instalación que permite la buena realización del procedimiento de este invento es la que se representa en el esquema adjunto. Dicha instalación está cons-
- 25.

422600



tituída por:

- 5. - un reactor (A), en el que se desarrolla la operación de oxidación. Este reactor presenta: en la parte inferior tres tubuladuras (1), (2) y (3), para introducción de propileno, de disolvente y de gas provisto de oxígeno molecular; en la parte superior, una tubuladura (4), que permite el escape de los gases de reacción y de los productos que estos arrastran; una tubuladura (5) para la retirada de los productos de la oxidación; y un agitador, no representado;
- 10. - un condensador (B), unido al reactor (A) por medio de la tubuladura (4); tiene una válvula de purga (6) de los gases y una tubuladura (7) para el deslizamiento de los productos condensados, la cual comunica con un dispositivo de mezcla (C) en el que puede introducirse agua por una tubuladura (8);
- 15. - un dispositivo de separación (D), provisto de una tubuladura (9) que permite reciclar la fase orgánica al reactor (A) y de una tubuladura (10) que permite evacuar la fase acuosa.
- 20.

Los ejemplos que siguen se exponen a título indicativo y no pueden considerarse como limitación del dominio ni del espíritu del invento.

25. EJEMPLO 1

Se utiliza una instalación de titanio como

422600



la representada en el esquema adjunto.

En un reactor (A) de 10 litros de volumen reaccional aireado se introducen por horas:

- 16,536 kg de tri-1-2-4-clorobenceno,
- 5. - 3,708 kg de propileno y
- 2,170 m<sup>3</sup> de aire.

Se mantiene la temperatura a 163°C y la presión a 60 bares.

10. El tiempo de permanencia de la fase reaccional es de 0,38 horas. Los gases que escapan del reactor son enfriados hasta 20°C en el cambiador (B); en este cambiador (B) se produce una separación en una fase acuosa y una fase líquida.

15. A la salida del cambiador, los gases tienen un caudal de 1,422 m<sup>3</sup>/h y presentan la composición que se expone en la Tabla I.

La fase líquida pasa a un decantador de 0,3 litros de volumen.

20. La fase acuosa inferior se extrae en continuo del decantador (D) y presenta la composición que se expone en la Tabla I.

La fase superior, rica en propileno, se devuelve al reactor.

Para mantener constante el nivel del reactor,

422600



se extraen por hora 19,442 kg de una fase orgánica cuya composición aparece en la Tabla I.

5. En esta tabla, lo mismo que en las siguientes, se incluyen dentro de los "productos diversos" el metanol, el isopropanol, el alcohol alílico, el aldehído acético, el propanal, la acroleína y la acetona; los formiatos distintos del de metilo están constituidos por los formiatos de isopropilo, de alilo y de propilenglicol.

EJEMPLO 2

10. Se repite la operación descrita en el Ejemplo 1 en las condiciones indicadas en las Tablas I y III; pero la temperatura utilizada es de 183° C en lugar de 163° C.

Los resultados obtenidos figuran en la Tabla I.

EJEMPLOS 3 a 8

15. Se realizan a diferentes temperaturas las operaciones descritas en los Ejemplos 1 y 2, con introducción a unos 15° C, en la fase líquida que sale del cambiador, la dosis de agua decreciente respecto a la cantidad de oxígeno molecular introducida en el reactor.

20. En las Tablas I y III se exponen los datos y asimismo los resultados obtenidos.

EJEMPLO 9

25. Se efectúa una operación en presencia de 10 ppm de molibdeno en forma de naftenato de molibdeno, en las condiciones indicadas en las Tablas I y III.

Los resultados se exponen en la Tabla I.

422600



EJEMPLOS 10 a 13

Se realizan en presencia de monoclorobenceno en lugar de triclorobenceno, como disolvente, operaciones semejantes a las descritas en los Ejemplos 1 a 8.

5. Los datos, así como los resultados obtenidos, aparecen en las Tablas II y III.

EJEMPLOS 14 y 15

10. Se efectúan en presencia de acetona como disolvente, en las condiciones indicadas en las Tablas II y III, operaciones semejantes a las del Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos están expuestos en la Tabla II.

La Tabla III muestra que:

15. - si se utiliza como disolvente acetona, no puede eliminarse del medio reaccional el ácido fórmico, dada la miscibilidad total de la acetona con el agua y el ácido fórmico; se advierte que la concentración en ácido fórmico en el reactor es alta, que la producción de productos pesados y de formiatos es importante y que la selectividad es mala;
20. - si se utiliza un disolvente insoluble en el agua y poco miscible con el ácido fórmico (como los mono- y tri-clorobencenos), una parte del ácido fórmico se eliminan gracias a la presencia del agua formada por la reacción;
25. - si además se inyecta agua en los productos condensados, la cantidad de ácido fórmico eliminada aumenta, mientras

422600



que disminuyen las cantidades de formiatos y productos pesados que se forman;

- la técnica de este invento es utilizable igualmente cuando se actúa en presencia de un catalizador.

5. Si los ensayos 1 a 13 se realizan según la práctica anterior, o sea sin inyección eventual de agua y sin separar la fase acuosa y la fase orgánica después de la condensación, se tropieza otra vez con los inconvenientes observados en los Ejemplos 14 y 15, es decir, fuerte concentración en ácido fórmico en el reactor, con producción importante de productos pesados y de formiatos.
- 10.

TABLA I

Ejemplos	1	2	3	4	5
<u>Alimentación del reactor (A)</u>					
Disolvente	TCB	TCB	TCB	TCB	TCB
Caudal de disolvente kg/h	16,536	17,841	18,450	19,440	16,370
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> kg/h	3,708	4,304	3,570	3,195	3,707
Aire m <sup>3</sup> /h	2,170	2,940	0,943	0,840	1,236
<u>Salida del cambiador (B)</u>					
Caudal de gas m <sup>3</sup> /h	2,419	3,393	1,013	0,850	1,358
Composición en % de volumen					
O <sub>2</sub>	1,6	1,1	1,1	0,8	0,9
N <sub>2</sub>	68,6	67,4	70,6	69,8	68,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	25,0	25,8	25,0	26,0	26,8
CO	1,2	2,0	0,9	0,9	1,1
CO <sub>2</sub>	3,6	3,7	2,4	2,5	2,8



TABLA I (continuación)

EJEMPLOS	1	2	3	4	5
<u>Decantador D</u>					
<u>Fase acuosa kg/h</u>	0,126	0,231	1,016	0,865	0,525
5. <u>Composición en % de peso</u>					
H <sub>2</sub> O	44,8	32,6	89,8	91,1	78,1
PGL		17,9	1,0	1,3	4,9
HCOOH	32,2	20,1	4,3	3,9	9,8
CH <sub>3</sub> COOH	6,3	5,6	1,0	0,6	1,3
10. H COO Me	9,5	6	0,2	0,2	0,8
Otros formiatos	2,6	12,1	0,2	0,1	1,3
Productos diversos	4,6	5,7	3,5	2,8	3,8
<u>Salida del reactor (A)</u>					
<u>Fase líquida kg/h</u>	19,442	21,039	21,680	22,3	19,590
15. <u>Composición en % de peso</u>					
H <sub>2</sub> O	0,08	0,14	0,02	0,03	0,03
N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	0,36	0,22	0,19	0,17	0,31
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	9,82	8,47	12,64	10,98	13,04
CO <sub>2</sub>	0,19	0,19	0,15	0,12	0,18
20. POX	2,00	2,42	1,03	0,84	1,73
PGL	0,09	0,08			0,03
Disolvente	85,05	85,68	85,10	87,16	83,58
H COOH	0,47	0,52	0,11	0,12	0,22
CH <sub>3</sub> COOH	0,30	0,43	0,10	0,07	0,11
25. H COO Me	0,20	0,24	0,04	0,01	0,07
Otros formiatos	0,18	0,27			0,04
Productos diversos	0,69	0,88	0,42	0,38	0,56
Productos pesados	0,57	0,46	0,20	0,12	0,10

= 12 **422600**



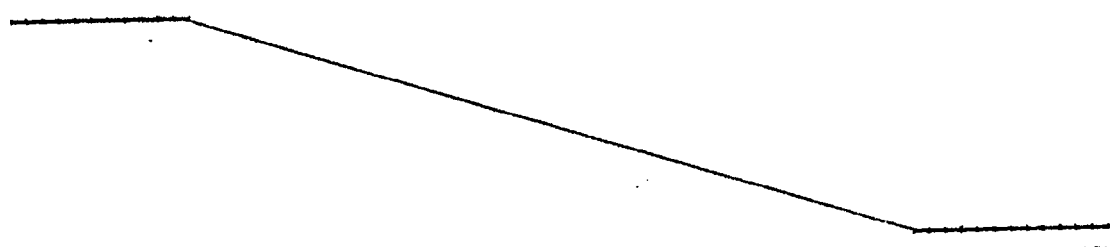
TABLA I (continuación)

EJEMPLOS	6	7	8	9
<u>Alimentación del reactor (A)</u>				
Disolvente	TCB	TCB	TCB	TCB
Caudal de disolvente kg/h	10,480	15,630	25,408	18,020
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> kg/h	3,168	3,482	4,325	3,846
Aire m <sup>3</sup> /h	1,372	1,198	1,809	1,088
<u>Salida del cambiador (B)</u>				
Caudal de gas m <sup>3</sup> /h	1,534	1,276	2,121	1,230
Composición en % de volumen				
O <sub>2</sub>	1,01	0,9	0,9	1,3
N <sub>2</sub>	68,6	70,8	65,9	67,2
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	26,2	24,8	28,8	27,9
CO	1,0	1,0	1,4	1,1
CO <sub>2</sub>	3,2	2,5	3,0	2,5
<u>Decantador D</u>				
Fase acuosa kg/h	0,550	0,402	0,769	0,554
Composición en % de peso				
H <sub>2</sub> O	76,8	74,1	76,4	85,5
PGL	5,0	5,2	6,7	5,8
HCCOH	10,7	10,3	9,6	4,5
CH <sub>3</sub> COOH	1,5	1,6	2,0	0,6
H COO Me	1,0	1,0	0,6	0,2
Otros formiatos	0,5	3,3	1,1	0,8
Productos diversos	4,5	4,5	3,6	2,6

TABLA I (continuación)

EJEMPLOS	6	7	8	9
<u>Salida del reactor (A)</u>				
5. <u>Fase líquida kg/h</u>	13,060	18,720	28,758	21,370
Composición en % de peso				
H <sub>2</sub> O	0,12	0,09	0,05	0,03
N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	0,31	0,28	0,14	0,19
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14,89	13,06	8,95	13,14
10. CO <sub>2</sub>	0,25	0,16	0,13	0,15
POX	2,30	1,55	1,31	1,36
PGL	0,06	0,03		0,07
Disolvente	80,24	83,50	88,35	84,30
H COOH	0,26	0,22	0,21	0,10
CH <sub>3</sub> COOH	0,17	0,11	0,16	0,08
15. H CCO Me	0,11	0,11	0,05	0,05
Otros formiatos	0,14	0,03	0,01	0,02
Productos diversos	0,73	0,60	0,44	0,36
Productos pesados	0,42	0,26	0,20	0,15

20. Abreviaturas: TCB: triclorobenceno  
 PGL: propilenglicol  
 POX: óxido de propileno



= 14 =

TABLA 422600



EJEMPLOS	10	11	12	13	14	15
<u>Alimentación del reactor (A)</u>						
Disolvente	MCB	MCB	MCB	MCB	A	A
<u>Caudal del disolvente</u> kg/h	14,464	15,100	15,020	14,980	7,736	6
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> kg/h	4,437	3,879	6,570	6,600	3,304	2,439
Aire m <sup>3</sup> /h	1,613	1,494	3,770	3,742	1,428	1,679
<u>Salida del cambiador (B)</u>						
Caudal de gas m <sup>3</sup> /h	1,773	1,592	3,845	3,845	1,457	1,008
Composición en % de volumen						
O <sub>2</sub>	0,8	0,9	0,7	0,8	1,2	0,5
N <sub>2</sub>	71,7	70,2	74,4	74,2	71,9	78,5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	23,8	25,0	20,2	20,4	24,2	18,8
CO	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9	1,1
CO <sub>2</sub>	2,7	2,9	3,7	3,7	1,9	1,1
<u>Decantador D</u>						
<u>Fase acuosa</u> kg/h	0,050	0,504	0,144	0,820	0	0
Composición en % de peso						
H <sub>2</sub> O	49,1	83,7	40,7	71,1		
PGL	7,1	3,5	11,8	7,1		
H COOH	25,3	8,0	23,3	12,1		
CH <sub>3</sub> COOH	1,0	0,7	2,6	1,6		
H COO Me	7,3	0,5	8,0	1,8		
Otros formiatos	4,0	0,3	7,0	1,1		
Productos diversos	6,2	3,3	6,6	5,2		



TABLA II (continuación)

EJEMPLOS	10	11	12	13	14	15
5. <u>Salida del reactor (A)</u>						
<u>Fase líquida kg/h</u>	18,410	18,544	20,890	20,715	10,800	8,650
<u>Composición en % de peso</u>						
H <sub>2</sub> O	0,06	0,04	0,15	0,12	0,39	0,53
10. N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	0,02	0,42	0,70	0,63	0,92	0,94
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	16,51	13,92	18,66	18,86	19,95	14,80
CO	0,12	0,28	0,63	0,54	0,59	0,60
POX	2,05	1,79	3,33	3,35	2,53	3,68
PGL	0,07	0,06	0,08	0,08	0,07	0,13
15. <u>Disolvente</u>	78,56	81,43	71,87	72,30	71,62	72,52
H COOH	0,64	0,52	1,31	1,14	0,98	1,88
CH <sub>3</sub> COOH	0,30	0,20	0,53	0,45	0,44	1,24
H COO Me	0,16	0,12	0,43	0,38	0,16	0,25
Otros formiatos	0,09	0,05	0,05	0,06	0,27	0,44
20. <u>Productos diversos</u>	0,95	0,83	1,30	1,32	1,22	1,78
<u>Productos pesados</u>	0,47	0,34	0,96	0,77	0,86	1,21

Abreviaturas:

MCB: monoclorobenceno

A : acetona

POX: óxido de propileno

PGL: propilenglicol

422600



TABLA III

Ej.	Disolvente	t °C	φ bares	Tiempo de permanencia h	Agua de lavado kg/cm <sup>3</sup> de O <sub>2</sub>	H COO eliminado %	H COOME producido 100 de FOX	Total de foramiatos kg de FOX + PGL	Productos pesados kg de FOX + PGL	Conversión de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> %	Selectividad FOX + PGL %	POX hidroxilado en PGL %
1	TCB	163	60	0,38	0	30,9	13,1	21,7	27,1	25,8	43,9	3,3
2	TCB	183	60	0,36	0	30,0	12,3	26,0	26,9	33,8	44,1	8,2
3	TCB	163	60	0,32	4,543	63,7	4,5	4,7	18,4	11,5	46,8	3,3
4	TCB	164	60	0,32	4,309	54,6	1,9	8,1	13,7	10,6	48,4	4,4
5	TCB	166	60	0,36	1,543	54,7	4,7	7,6	5,4	15,5	55,8	6,5
6	TCB	164	60	0,52	1,386	53,9	6,3	13,1	16,1	19,4	50,5	8,2
7	TCB	165	60	0,38	1,114	50,4	8,3	13,3	15,2	15,3	50,9	6,7
8	TCB	180	60	0,26	1,429	55	4,5	6,3	13,3	19,1	49,8	9,5
9	TCB	165	60	0,33	1,352	52,6	3,9	4,8	9,3	12,3	58,8	11,2
10	MCB	165	56	0,31	0	9,9	8,8	12,8	21,7	16,6	46,6	3,2
11	MCB	165	56	0,31	1,924	29,5	7,2	8,9	17,3	17,6	46,5	6,2
12	MCB	165	80	0,26	0	10,9	14,4	16,5	26,8	23,8	42,9	3,6
13	MCB	165	80	0,26	0,695	29,6	13,5	14,9	20,5	23,9	44,4	7,6
14	A	165	56	0,40	0	0	5,8	15,5	33,2	18,4	41,4	2,1
15	A	166	56	0,51	0	0	6,6	17,0	31,6	31,4	40,3	2,7

Abreviaturas: TCB: triclorobenceno - MCB: monoclorobenceno - A: acetona



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 73. 02 719 del 26 de Enero de 1973.

5.

1. Procedimiento para la preparación en continuo de óxido de propileno, por oxidación de propileno mediante un gas que contenga oxígeno molecular, en fase líquida y en presencia de un disolvente insoluble en el agua y tan poco miscible como sea posible en el ácido fórmico, a temperatura de 120 a 250°C y bajo una presión total de 30 a 100 bares, y condensación de los productos arrastrados fuera de la zona reaccional por los gases de reacción (cuyos productos comprenden principalmente propileno, disolvente, ácidos orgánicos, agua y diversos productos de oxidación del propileno), caracterizado por inyectarse, en los productos condensados arrastrados, de 0 a 5 kg de agua por m<sup>3</sup> (T.P.N.) del oxígeno molecular contenido en los gases introducidos en la zona reaccional, por separarse la fase acuosa obtenida, que contiene principalmente propileno y disolvente, por reciclizarse la fase orgánica a la zona reaccional y por extraerse de la zona reaccional el producto de oxidación, que contiene principalmente óxido de propileno, realizándose en continuo las diversas operaciones del procedimiento.

10.

15.

20.

25.

2. Procedimiento para la preparación en continuo de óxido de propileno.

*m/e*

= 17422600



Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 25 de Enero 1974

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

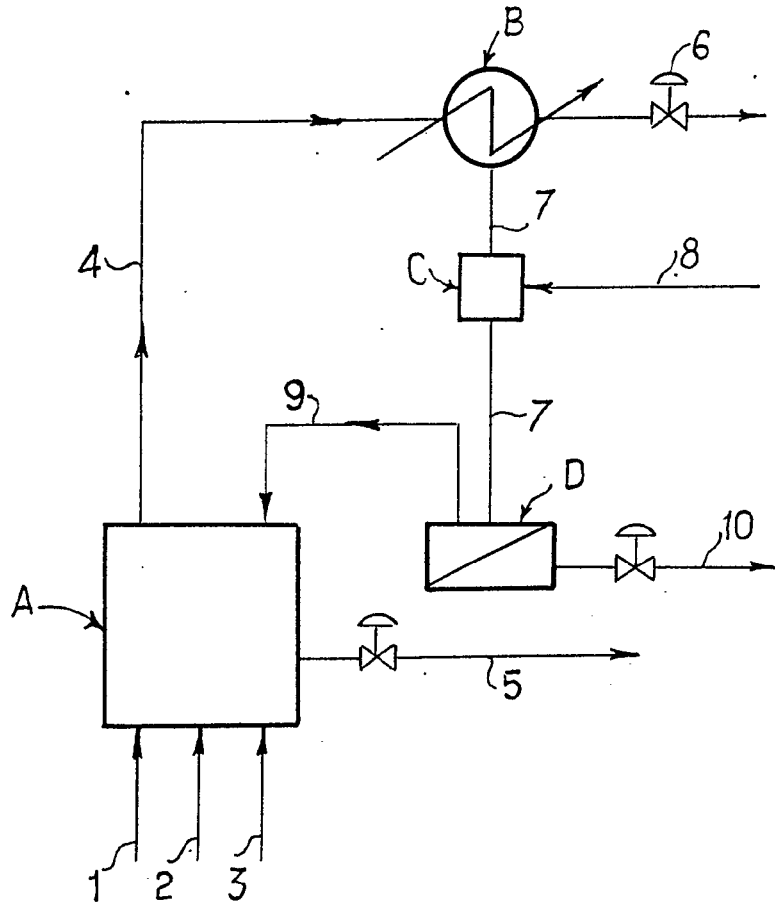
A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'Felipe Prieto', written over a horizontal line.

Firmado: FELIPE PRIETO

. mE

cus R-2082

422600



Madrid, a 25 ENE. 1974

p.a. JAIME ISERN  
p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO