

PATENTE DE INVENCION

File: FF 3327.31.



OXIRANE CORP

432 152

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE OXIDO DE PROPILENO

=====

Solicitante: OXIRANE CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 120 Alexander Street, Princeton, Mercer County, New Jersey, EE.UU. de A.

=====

Esta solicitud se relaciona con la recuperación de óxido de propileno en un elevado estado de pureza a partir de un óxido de propileno en bruto, sustancialmente libre de propileno, formado por la epoxidación catalítica de propileno con un hidroperóxido orgánico.



La epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos en presencia de diversos catalizadores, se ha practicado extensivamente en los últimos años. A este respecto, han resultado ser particularmente útiles el hidroperóxido de tero-butilo y el hidroperóxido de etilbenceno. En las Patentes USA Nos. 3.350.422; 3.351.635; 3.453.218; y 3.523.956, cuyas descripciones se incorporan aquí con fines de referencia, se han descrito procesos típicos.

Cuando se utiliza propileno como olefina, los productos de epoxidación así producidos contienen generalmente una cantidad sustancial de propileno sin reaccionar, óxido de propileno y disolventes, junto con cantidades relativamente menores de acetaldehído, propionaldehído, aldehído acrílico, acetona, metanol, hexenos y agua. El fraccionamiento de tales productos para obtener óxido de propileno en un elevado estado de pureza (99,9 % en peso y superior) ha resultado ser difícil, a pesar de las diferencias sustanciales que existen en los puntos de ebullición de tales componentes, como son:

<u>Componente</u>	<u>Punto de ebullición, °C</u>
propileno	- 47
acetaldehído	21
óxido de propileno	35
propionaldehído	48,8
aldehído acrílico	52,5
agua	100
etilbenceno	136

La separación de propileno sin reaccionar de óxido de propileno, mediante destilación fraccionada, no ha resultado difícil. Sin embargo, la separación de aldehídos (presentes generalmente en cantidades de hasta 2 % en peso aproxima-



damente) ha presentado un problema, puesto que un óxido de propileno satisfactorio para fines comerciales deberá contener menos de 100 ppm aproximadamente, con preferencia menos de 20 ppm aproximadamente, de aldehidos, expresados como propionaldehido. El análisis con respecto a los aldehidos totales a este nivel, se efectúa generalmente por valoración yodométrica.

Para obtener un producto de óxido de propileno deseado, se ha practicado la separación de sustancialmente todo el propileno sin reaccionar de un producto de reacción, cargando entonces el óxido de propileno en bruto (aproximadamente 95 % en peso de óxido de propileno) a una columna de destilación en donde el óxido de propileno y todos los materiales de punto de ebullición inferior, incluyendo acetaldehído, son separados como producto de cabeza. El producto de cabeza se fracciona entonces en una segunda columna de fraccionamiento para separar, como producto de cabeza, acetaldehído y materiales que tienen puntos de ebullición inferiores. El producto de cola del segundo fraccionador se somete entonces a una destilación extractiva, como con una parafina C_8 , para separar hexeno y otros hidrocarburos. Como producto de cabeza se separa, del fraccionador en el cual se realiza la destilación extractiva, un producto de óxido de propileno que contiene de 50 a 100 ppm aproximadamente de aldehidos en total (como propionaldehido).

Se ha encontrado que resulta difícil recuperar un óxido de propileno que contenga un contenido en aldehido tan bajo como de 50 ppm, debido a que en el segundo fraccionador se pierde, por cabeza, una cantidad sustancial, tanto como un 30 % del óxido de propileno, que contiene acetaldehído en la recuperación de dicho producto de óxido de propileno.

Por consiguiente, constituye un objeto de la presente



invención, proporcionar un procedimiento para recuperar óxido de propileno en alto grado de pureza, sin pérdida sustancial, a partir de un producto de óxido de propileno en bruto, sustancialmente libre de propileno, formado por epoxidación catalítica de óxido de propileno con un hidroperóxido orgánico.

5

Según la presente invención, se ha encontrado que la frecuencia de las etapas de fraccionamiento tiene un mayor efecto sobre la pureza final del óxido de propileno obtenido, en particular con respecto al contenido en aldehídos. Se obtienen resultados sustancialmente mejorados cuando la separación de acetaldehído y materiales de punto de ebullición inferior se realiza antes de la etapa en la cual el óxido de propileno se separa del propionaldehído y materiales de punto de ebullición superior. Además, esta dependencia del comportamiento de separación de la secuencia de etapas de destilación es tan pronunciada que es de una importancia económica fundamental el empleo de la secuencia preferida al objeto de conseguir la pureza satisfactoria con una pérdida mínima de óxido de propileno.

10

15

20

Este resultado es altamente desusual y se desvía del comportamiento calculable acostumbrado de las instalaciones de destilación fraccionada. Se cree que durante la destilación se pueden presentar reacciones químicas que interfieren con las etapas normales de transferencia de masa y obtenerse con ello resultados anómalos.

25

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para recuperar óxido de propileno de un producto de óxido de propileno en bruto, sustancialmente libre de propileno, obtenido por epoxidación catalítica de propileno con un hidroperóxido orgánico, incluyendo el producto en bruto óxido

30



de propileno, acetaldehído, propionaldehído y materiales que tienen un punto de ebullición superior al del óxido de propileno. El procedimiento incluye las etapas esenciales de:

- 5 (a) pasar dicho producto de óxido de propileno en bruto a un primer fraccionador, extraer del mismo un primer producto de cabeza que contiene acetaldehído y cualquier componente de punto de ebullición inferior, y extraer del mismo un primer producto de cola que contiene óxido de propileno, propionaldehído y dicho material de punto de ebullición superior al de óxido de propileno, seguido por
- 10
- 15 (b) pasar el primer producto de cola a un segundo fraccionador, extraer del mismo un segundo producto de cabeza que contiene óxido de propileno sustancialmente libre de aldehído y de dicho material de punto de ebullición superior, y extraer del mismo un segundo producto de cola que contiene dicho material de punto de ebullición superior.

20 El óxido de propileno recuperado como segundo producto de cabeza contiene generalmente de 5 a 50 ppm aproximadamente de aldehído, como propionaldehído, y preferiblemente de 5 a 20 ppm aproximadamente.

La presente invención se describe ahora con referencia al dibujo adjunto que ilustra una versión del proceso.

25 Un producto de óxido de propileno en bruto, del cual se ha separado previamente el propileno sin reaccionar mediante destilación según las operaciones convencionales de la destilación fraccionada, se carga, a través de la línea 10, a una zona intermedia del primer fraccionador 11. En función de las

30 condiciones de epoxidación empleadas, el producto en bruto



tiene generalmente una composición del siguiente carácter, en porcentaje en peso:

	óxido de propileno	92 - 99
	acetaldehido	0,05 - 2,0
5	propionaldehido y aldehido acrílico	0,01 - 0,10
	acetona	0,01 - 0,30
	agua	0,3 - 5,0

El fraccionador 11 se opera en condiciones tales que el acetaldehido y cualquier material de punto de ebullición inferior puede ser separado por cabeza a través de la línea 12 como un primer producto de cabeza, y practicamente todos los materiales de punto de ebullición superior, incluyendo óxido de propileno, se preparan como un primer producto de cola líquido a través de la línea 13. Con preferencia, el fraccionador 11 se opera a una presión de 1,05 a 7 kg/cm² absolutos aproximadamente y a una temperatura de 35 a 100°C aproximadamente. En particular, es conveniente operar el fraccionador 11 de tal modo que la zona superior del mismo se encuentre a una presión de 3,15 kg/cm² absolutos aproximadamente y la zona inferior a una temperatura de unos 75°C aproximadamente. El fraccionador 11 contiene generalmente de 20 a 50 platos teóricos de contacto vapor-líquido.

El primer producto de cola líquido, de la línea 13, se carga a una zona intermedia del segundo fraccionador 14, el cual está operado de tal modo que se separa un segundo producto de cabeza, a través de la línea 15, que contiene óxido de propileno y practicamente está libre de aldehido. El segundo producto de cabeza contiene de 5 a 50 ppm aproximadamente de aldehidos en total, como propionaldehido. Los componentes del producto de óxido de propileno en bruto que tienen un punto de



ebullición superior al del óxido de propileno, se separan como un segundo producto de cola líquido a través de la línea 16. El fraccionador 14 se opera convenientemente a una presión de 0,7 a 3,5 kg/cm² absolutos aproximadamente y a una temperatura de la zona inferior de 50 a 100°C aproximadamente, con preferencia de 60 a 90°C aproximadamente. Una operación particularmente preferida implica una presión de aproximadamente 1,4 kg/cm² absolutos en la zona superior y a una temperatura de unos 80°C en la zona inferior. En el fraccionador 14 se incluyen de 20 a 60 platos teóricos de contacto vapor-líquido, aproximadamente.

Según una forma de realización opcional, para conseguir una pureza superior del óxido de propileno, el segundo producto de cabeza de la línea 15 se puede cargar a una zona intermedia de la columna de destilación extractiva 16 en donde entra en contacto en contracorriente con un disolvente extractivo tal como octano, utilizando las técnicas convencionales para la destilación extractiva de óxido de propileno (por ejemplo, Patente USA No. 3.464.897). El óxido de propileno de elevada pureza, menos de unas 20 ppm de aldehído como propionaldehído, se separa de la columna 16 a través de la línea de cabeza 22. Los componentes del producto de óxido de propileno en bruto, que tienen un punto de fusión superior al del óxido de propileno, son extractados de la columna 16 y separados de la misma, en un extracto, a través de la línea de cola 17. El extracto de la línea 17 se introduce a una zona intermedia del separador 18 que es operado de tal modo que los citados componentes que tienen puntos de ebullición superiores al del óxido de propileno son separados por la línea de cabeza 19, siendo separado el disolvente por la línea de cola 20 y reciclado a una zona supe-



rrior de la columna 16. El disolvente de repuesto se puede añadir a la línea 20 por la línea 21. Con fines ilustrativos, la columna 16 puede ser operada a una presión de 1,05 a 7 kg/cm² absolutos aproximadamente, con una relación de 2 a 20 partes en volúmen de disolvente por volúmen de carga procedente de la línea 15, aproximadamente. El separador 18 puede operarse a una presión de 1,05 a 7 kg/cm² absolutos, aproximadamente.

El procedimiento de esta invención se ilustra además por los siguientes ejemplos, haciendo referencia al dibujo.

EJEMPLO 1

Un producto de óxido de propileno en bruto, 100 partes en peso, de la siguiente composición, se cargó por la línea 10 al fraccionador 11:

	<u>% en peso</u>
Materias de bajo punto de ebullición	trazas
acetaldehido	0,7
propionaldehido	0,04
etilbenceno	0,6
hexenos	0,05
agua	4,5
acetona	0,2
óxido de propileno	resto.

Por la cabeza del fraccionador 11 se separó, a través de la línea 12, una parte en peso aproximadamente a base de acetaldehido, óxido de propileno y materiales de punto de ebullición inferior. El producto de cola de la línea 13 comprendía 99 partes en peso. El fraccionador 11 contenía 90 platos y estaba operado a una presión de 2,94 kg/cm² absolutos y una temperatura de cola de 75°C, con una relación de reflujo/alimentación de 4. El producto de cabeza extraído del fracciona-



5 dor 14 a través de la línea 15, comprendía 93 partes en peso de óxido de propileno con un contenido total en aldehído de 10 ppm aproximadamente como propionaldehído. El producto de cola de la línea 16 comprendía 6 partes en peso. El fraccionador 14 contenía 62 platos y estaba operado a una presión de 1,4 kg/cm² absolutos y una temperatura de cola de unos 75°C, con una relación de reflujo/alimentación de 7.

10 Por lo tanto, y según se ha indicado, se obtuvo un óxido de propileno de un elevado grado de pureza, 10 ppm de contenido en aldehído, con una pérdida de óxido de propileno de solamente 1 % aproximadamente, en base a la carga introducida en el fraccionador 11.

EJEMPLO COMPARATIVO 1A

15 En un ejemplo comparativo, se invirtió la secuencia de destilaciones de modo que la etapa de separación de residuos pesados (fraccionador 14) procedió a la etapa de separación de residuos ligeros (fraccionador 11). Cada torre de destilación se operó a la misma presión, temperatura, velocidad de reflujo y número de platos, como en el ejemplo 1.

20 El óxido de propileno se separó como un primer producto de cabeza (fraccionador 14) junto con acetaldehído y materiales de bajo punto de ebullición y, a continuación, este primer producto de cabeza se fraccionó para separar el acetaldehído y materiales de bajo punto de ebullición, recuperándose 25 óxido de propileno como producto de cola.

30 Esta secuencia inversa tiene la ventaja de una separación temprana del agua del óxido de propileno con lo que se reduce a un mínimo la pérdida de óxido a glicol. Sin embargo, el óxido de propileno recuperado contenía más de 50 ppm de aldehído. Además, en las operaciones de fraccionamiento se per-



dió más del 10 % del óxido de propileno del producto en bruto, principalmente en la fracción de acetaldehído, y no fue posible reducir esta pérdida sin incrementar grandemente la concentración de aldehído en el óxido de propileno recuperado.

5 El análisis del óxido de propileno recuperado del producto de cola de la segunda destilación, no detectó para-aldehído.

EJEMPLO 2

10 Se repitieron las destilaciones del ejemplo 1 a distintos niveles de temperatura de cola en el fraccionador 14. A 93°C de temperatura de cola, el óxido de propileno recuperado por la línea 15 contenía 15 ppm aproximadamente de aldehído en total, como propionaldehído. Para una temperatura de cola de 99°C, el óxido de propileno recuperado por la línea 15 contenía unos 30 ppm de aldehído, aproximadamente. Para una temperatura de cola de 104°C, la concentración en aldehído era de 160 ppm aproximadamente.

15 El óxido de propileno en bruto empleado en los ejemplos ilustrados, se preparó haciendo reaccionar propileno con hidropéroxido de etilbenceno en presencia de molibdeno, a 20 110°C, seguido por destilación fraccionada del producto de reacción resultante para separar prácticamente la totalidad del propileno sin reaccionar del mismo.

25 Debe entenderse que en esta invención se pueden utilizar los peróxidos, catalizadores y parámetros de reacción, así como los procedimientos descritos en dichas patentes USA Nos. 3.623.956; 3.350.422; 3.351.635; y 3.453.218, para obtener un producto de óxido de propileno en bruto sustancialmente libre de propileno, si bien las descripciones de dichas patentes se incorporan aquí con fines de referencia.

30



N O T A

=====

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica con el nº 417.809 de 21 de noviembre de 1.973; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE OXIDO DE PROPILENO; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la recuperación de óxido de propileno, en un elevado estado de pureza, a partir de un producto de óxido de propileno en bruto sustancialmente libre de propileno, obtenido por epoxidación catalítica de propileno con un hidroperóxido orgánico, incluyendo dicho producto óxido de propileno, acetaldehído, propionaldehído y otro material que tiene un punto de ebullición superior al del óxido de propileno, caracterizado porque comprende las etapas de:

- 20 (a) pasar dicho producto de óxido de propileno en bruto, sustancialmente libre de propileno, a un primer fraccionador, extraer del mismo un primer producto de cabeza que contiene acetaldehído y extraer del mismo un primer producto de cola que contiene óxido de propileno, propionaldehído y dicho material de punto de ebullición superior al de óxido de propileno; y
- 25 (b) pasar el primer producto de cola a un segundo fraccionador,
- 30 extraer del mismo un segundo producto de cabeza que contiene



óxido de propileno sustancialmente libre de aldehidos y de dicho material de punto de ebullición superior, y extraer del mismo un segundo producto de cola que contiene dicho material de punto de ebullición superior.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el primer fraccionador se opera a una temperatura en la zona de cola de 35 a 100°C aproximadamente.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el segundo fraccionador se opera a una temperatura en la zona de cola de 50 a 100°C aproximadamente.

15 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicho producto de óxido de propileno en bruto, sustancialmente libre de propileno, contiene también agua que se extrae del segundo fraccionador con el segundo producto de cola.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de etilbenceno.

20 6.- Procedimiento para la recuperación de óxido de propileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 NOV. 1974

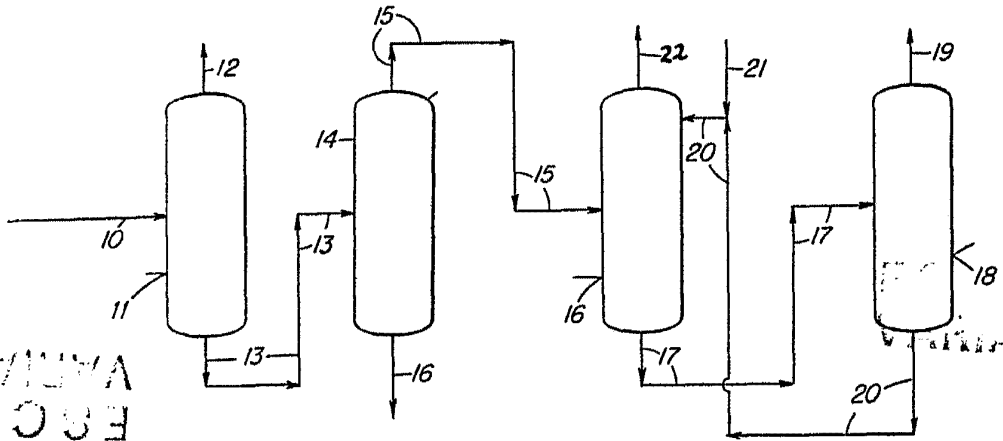
Madrid,

25 OXIRANE CORPORATION.

J. GOMEZ ACEDO Y MOSSET
p. p. Firmado: L. Gaita Fernández

Madrid

ESCALA
VARIABLE



Madrid

J. GOMEZ FERRAS Y SAIZ
p. p. Firmado: L. Carlos Fernández

