

Cas : R-2165

~~425.517~~
435.517

Int. Cl.ª <u>C07D 301/04</u>

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

por "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION EN CONTINUO DE OXIDO DE PROPILENO", a favor de la firma francesa RHONE-POULENC INDUSTRIES, residente en 22, Avenue Montaigné 75360 PARIS 08 (Francia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento de fabricación continua de óxido de propileno por oxidación del propileno por medio de oxígeno molecular en fase líquida.

5. Es bien conocida la preparación del óxido de propileno por oxidación del propileno con aire u oxígeno en fase líquida con disolventes, habiéndose hecho numerosas investigaciones sobre este terreno.

10. Esta reacción plantea importantes problemas a causa, particularmente, de su pequeño coeficiente de conversión en el producto buscado, también para la formación de subproductos, como el ácido acético y sobre todo el ácido

fórmico que reacciona rápidamente por si mismos con el epóxido y, finalmente, por las dificultades que presenta la separación de los componentes de la mezcla reaccionable.

5. Ahora se ha encontrado un procedimiento que mejora sensiblemente la reacción y que permite obtener una mezcla de reacción en la que es más fácil la separación de sus componentes.

10. Efectivamente, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación continua de óxido de propileno por oxidación del propileno mediante oxígeno molecular ó con un gas que lo contenga, en fase líquida con disolvente bajo presión, con eliminación de una corriente gaseosa y extracción de una corriente líquida fuera de la zona de reacción, caracterizándose este procedimiento porque se
15. lava la corriente gaseosa con un éster neutro del ácido fosfórico.

- Con arreglo a un aspecto más concreto y ventajoso del procedimiento de invención, se hacen circular
20. nuevamente los gases no arrastrados por el éster a través de la zona de reacción.

- La corriente gaseosa que sale del reactor, contiene oxígeno no transformado, gases inertes, particu-
25. mente el nitrógeno cuando el agente oxidante es aire, y óxidos de carbono, propileno, disolvente y productos vaporizados resultantes de la reacción de oxidación, especialmente óxido de propileno, ácidos orgánicos, agua y otros. Esta corriente se encuentra con el líquido de lavado que absorbe la mayor parte de dichos productos resultan-

- tes de la oxidación, así como propileno y disolvente. Los gases que quedan son tratados para la recuperación de productos reintegrables al ciclo y/o son enviados nuevamente a la zona de reacción. El líquido de lavado, cargado con
5. los productos absorbidos y al cual se añaden con ventaja los productos de oxidación extraídos en fase líquida de la zona de reacción, se trata seguidamente para lograr la separación del óxido de propileno y otros compuestos útiles, siguiendo un método que no forma parte de esta invención
10. y que se ha descrito en la solicitud de patente española nº 434.592, depositada el 10 de Febrero 1975.
- El lavado de la corriente gaseosa con un éster neutro del ácido fosfórico, tiene las ventajas siguientes : se disminuye la formación de subproductos debida a
15. las reacciones secundarias entre óxido de propileno y los ácidos orgánicos, pues estos compuestos no reaccionan entre si cuando están absorbidos por el éster fosfórico; además, en presencia de este compuesto se facilita la separación posterior del óxido de propileno, como se ha
20. demostrado en la solicitud de patente citada que fué depositada por el Peticionario. De acuerdo con una forma ventajosa del procedimiento de invención, si se asocia a este lavado la recirculación de los gases no absorbidos, en la zona de reacción, se obtienen mejoras complementarias
25. que se pueden explicar como sigue, sin que dicha explicación limite el campo de la invención : el reintegro de los gases del reactor al ciclo produce una agitación del líquido de reacción y una dilución del oxígeno introducido, traducéndose esto en una reacción de oxidación más suave y resultan-

- do una mayor selectividad de la oxidación en el sentido de la formación del óxido de propileno. Por otra parte, los gases que se reintegran al ciclo, pasando nuevamente por el dispositivo de lavado, arrastran una elevada proporción de
5. óxido de propileno y ácidos orgánicos, lo que disminuye la concentración de estos compuestos en la zona de reacción y reduce en la misma proporción la posibilidad de formación de subproductos en la zona mencionada. Aparecerán otras ventajas del procedimiento en la descripción que sigue.
10. Se entiende por ésteres neutros del ácido fosfórico, aquéllos cuyas tres valencias del resto ácido están unidas a radicales hidrocarbonados iguales o diferentes que pueden ser radicales alquilos ó arilos, empleándose estos productos solos o mezclados. El fosfato de tri-
15. n-butilo puede citarse como ejemplo de estos compuestos, teniendo en cuenta su fácil adquisición en el comercio.
- Puede variar entre límites muy amplios la cantidad de éster fosfórico que interviene. La determinación del límite inferior del éster a emplear puede basarse, por
20. ejemplo, en la cantidad de oxígeno introducido en la zona de reacción y se hacen circular en la columna de lavado por lo menos 0,2 moles de éster por mol de oxígeno. Pero se prefiere utilizar un exceso del líquido de lavado con relación a este valor mínimo; no hay límite superior crítico, eligiéndose la cantidad apropiada principalmente
25. en función de las necesidades tecnológicas. Se puede decir, a título meramente indicativo, que se considera a priori una cantidad de éster que puede alcanzar hasta 10 veces el valor mínimo citado anteriormente.

La práctica de la operación de lavado no necesita precauciones especiales y está al alcance del especialista. Solamente se ha de vigilar que el éster fosfórico no llegue a una temperatura que determine su degradación, a causa de las calorías que aporta la corriente gaseosa al salir de la zona de reacción. Si es preciso, se enfrían los gases convenientemente, antes de que entren en contacto con el líquido de lavado.

- 5.
10. Como ya se ha indicado, los gases no absorbidos durante el lavado se hacen circular de nuevo por la zona de reacción, siendo esto ventajoso. La cantidad de gases reintegrados al ciclo debe ser de tal modo que la presión que reine en dicha zona no se modifique perceptiblemente. Por consiguiente, generalmente se retira del flujo gaseoso que abandona el dispositivo de lavado, una proporción adecuada que se trata para la recuperación de productos reintegrables al ciclo.

15. Se conocen las otras condiciones necesarias para operar. Para realizar bien el procedimiento de esta invención, se adoptan particularmente las medidas siguientes:

20. Se trabaja a una temperatura comprendida entre 120 y 250°C, preferiblemente 140 a 200°C, bajo una presión total de 30 a 100 bars, especialmente 40 a 80 bars; la reacción se efectúa dentro del disolvente, mejor que sea insoluble en agua y poco miscible en ácidos orgánicos, lo menos posible, por ejemplo, el ácido fórmico, siendo los disolventes más adecuados el monoclorobenceno, los di (orto, meta o para) clorobencenos, tri (1,2,3-, 1,2,4 o 1,3,5) clorobencenos,

25.

tetra (1,2,3,4-, 1,2,3,5 ó 1,2,4,5) clorobencenos, empleándose solos o mezclados. Pueden o no emplearse catalizadores conocidos, como naftenatos o acetil-acetonatos de molibdeno, tungsteno o vanadio.

5. El líquido obtenido del reactor contiene, particularmente, el disolvente de la reacción, propileno no transformado y productos de oxidación. Puede ser añadido al líquido de lavado cargado de productos absorbidos. Sin embargo, por razones de economía en el procedimiento, es
10. preferible tratarlo, total o parcialmente, por ejemplo, en una zona de expansión con el fin de separar, por una parte, los productos ligeros que se han añadido al líquido que sale del dispositivo de lavado y, por otra parte, el disolvente que es reintegrado al ciclo en la oxidación.
15. Se describe a continuación con detalle una forma de realización no limitativa del procedimiento de invención, refiriéndose al esquema básico de la figura 1 anexa.
20. Se alimenta el reactor de oxidación 1, con disolvente, propileno y gas que contiene oxígeno, respectivamente por medio de las tuberías 2, 3 y 4. Una corriente gaseosa sale de esta zona de reacción por la tubería 5 y llega a la parte inferior de la columna de lavado 6, alimentada con éster fosfórico por 7. El líquido de lavado,
25. cargado de productos absorbidos, sale por el conducto 8. Los gases no absorbidos abandonan la parte superior de la columna por 9.

Si se hacen circular otra vez dichos gases por la zona de reacción, se les envía de nuevo al reactor

- de oxidación por la tubería 10 en cantidad conveniente, empleando un dispositivo adecuado, como por ejemplo, un circulador de gas. La tubería 10 puede desembocar directamente en el reactor 1, pero es mejor acoplarla a la tubería 4 de alimentación del gas que contiene oxígeno, pues
5. resulta de ello una dilución ventajosa del agente oxidante. La fracción gaseosa que no se ha reintegrado al ciclo representa, en general, una proporción menor del flujo gaseoso que sale de la columna 6; por ejemplo, corresponde preceptiblemente a la cantidad de nitrógeno introducido en el reactor 1. cuando se utiliza el aire como agente de oxidación.
10. Aquella es enviada al trocador 11, donde se condensa propileno y agua procedente de la reacción y llegan por la tubería 12 al separador 13. La fase inferior, formada por
15. agua, es extraída por 14, mientras que la fase superior, con propileno-glicol, es enviada nuevamente a la columna 6 para refluir. Los gases inertes que arrastran cierta cantidad de propileno, abandonan el trocador 11 por la tubería 15, pudiendo ser tratados para recuperar el propileno. Todo el
20. flujo gaseoso que sale por la parte superior de la columna 6 pasa al trocador 11, si no se reintegran al ciclo los gases no absorbidos por el éster fosfórico.

Se puede introducir propileno por la tubería 16, cuando se procede a hacer circular de nuevo el gas por

25. la zona de reacción. En tal caso, este reactivo pasa por la parte superior del dispositivo de lavado 6, después a través de la tubería de reciclación 10, alimentándose así el reactor 1, total o parcialmente, con el propileno que se ha de oxidar. Este método presenta la ventaja de mejorar

el balance térmico de la columna de lavado y del reactor de oxidación.

5. Una tubería 17 en la parte inferior del reactor 1, permite la extracción de una fracción del líquido de reacción. Esta pasa a la zona de expansión 18, donde se separa en cabeza una fase gaseosa que contiene propileno no transformado y productos de oxidación, juntándose al líquido de lavado obtenido con 8 a través de la tubería 19. Se reintegra el disolvente no vaporizado al ciclo de oxidación a través de la tubería 20. Se puede prever una purga periódica de los productos pesados a través de 21.

10. El ejemplo que sigue, indicado a título no limitativo, describe una operación realizada de conformidad con el procedimiento de esta invención.

15. EJEMPLO

Se ha realizado la oxidación del propileno de un modo continuo con un tipo de aparato como el representado en el esquema anexo. Las partes y porcentajes se dan en peso.

20. El reactor 1, mantenido a 165°C bajo una presión relativa de 65 bars, recibió 172,7 partes/hora de monoclorobenceno a través de la tubería 2 y, por la conducción 4, una cantidad de 55,4 partes/hora de aire a las que se añadieron 503,3 partes/hora del gas de reciclación, introducidas por 10, que contenían el 77,2 % de propileno.

25. Salió, del reactor 1 a través de 5, una corriente gaseosa de 702,7 partes/hora que contenía, sobre todo, un 52,65 % de propileno, 1,35 % de óxido de propileno, 0,47 % de ácido fórmico, 0,24 % de ácido acético y 21,20% de monoclo-

robenceno. Esta corriente gaseosa pasó a la columna 6 alimentada a través de 7, con 24 partes/hora de fosfato de tri n-butilo. La columna funcionó a 92°C en cabeza y 130°C en el pié.

5. Se extrajeron a través de la conducción 8, 300 partes/hora de un líquido que contenía como principales componentes, 70,18% de monoclorobenceno, 8% de fosfato de tri n-butilo, 13,72% de propileno, así como productos de oxidación del propileno, entre los que se pueden citar un 3,17% de óxido de propileno, 1,09 % de ácido fórmico y 0,56 % de ácido acético.

10. Por la tubería 9 salió un flujo gaseoso del que una parte, la indicada antes, se pasó nuevamente al reactor 1 y el resto se enfrió a 20° C en el trocador 11. El líquido condensado pasó al separador 13 del que se extrajo por 14, la fase inferior compuesta de agua en una cantidad de 0,54 partes/hora, mientras que la fase superior, rica en propileno, fue reintegrada al ciclo en la columna 6. Se lavaron los gases que salieron por la conducción 15, con 15. monoclorobenceno en un dispositivo no representado en el esquema, permitiendo esto una recuperación complementaria del propileno.
20. Se introdujeron 140,3 partes/hora, a través de la tubería 16, de una mezcla formada por 56,3 % de propileno y 43,7 % de monoclorobenceno, obtenida a partir de propileno reciente y propileno recuperado por lavado con 25. monoclorobenceno.

A través de la conducción 17, se extrajeron 32,3 partes/hora del líquido de reacción, a fin de mantener

5. constante el nivel del reactor. Este líquido fué expandido en 18 en 2 fases, a 145°C y 15 bars y, posteriormente, a 135°C y 1,5 bars. La fracción gaseosa que salió por 19 correspondió a 20,4 partes/hora y contenía, como principales componentes, 20,98 % de propileno, 2,35 % de óxido de propileno, 0,52 % de ácido fórmico, 0,41 % de ácido acético y 70,52 % de monoclorobenceno. Por la tubería 20 se extrajeron 11,8 partes/hora de un líquido compuesto esencialmente de monoclorobenceno.

10.

- . -

N O T A

15. 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 74/09 152 del 13 de Marzo de 1974.

20. 1.- Procedimiento de fabricación en continuo de óxido de propileno esencialmente por oxidación del propileno mediante oxígeno molecular ó un gas que lo contenga, en fase líquida en un disolvente, bajo presión, con eliminación de una corriente gaseosa y extracción de una corriente líquida fuera de la zona de reacción, caracterizado dicho procedimiento porque se lava la corriente gaseosa con un éster neutro del ácido fosfórico.

25. 2.- Procedimiento según 1) caracterizado porque se hacen recircular los gases no absorbidos por éster neutro del ácido fosfórico, en la zona de reacción.

3.- Procedimiento según 2) caracterizado porque se introducen los gases no absorbidos por el éster neutro del ácido fosfórico, en la corriente de oxígeno ó del gas

que lo contenga, que alimenta la zona reaccional.

4.- Procedimiento según 1), 2) ó 3) caracterizado porque el éster neutro del ácido fosfórico es el fosfato de tri n-butilo.

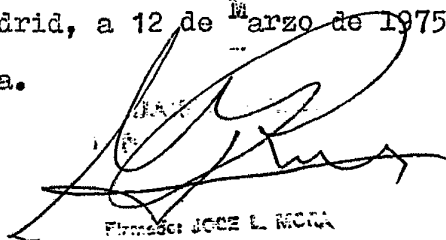
5. 5.- Procedimiento según 2), 3) ó 4) caracterizado porque se alimenta la zona de reacción con propileno, total ó parcialmente, haciendo pasar propileno por la parte superior del dispositivo de lavado por el éster neutro del ácido fosfórico, después en la corriente de gas reenviada a la zona de reacción.

10. 6.- Procedimiento de fabricación en continuo de óxido de propileno.

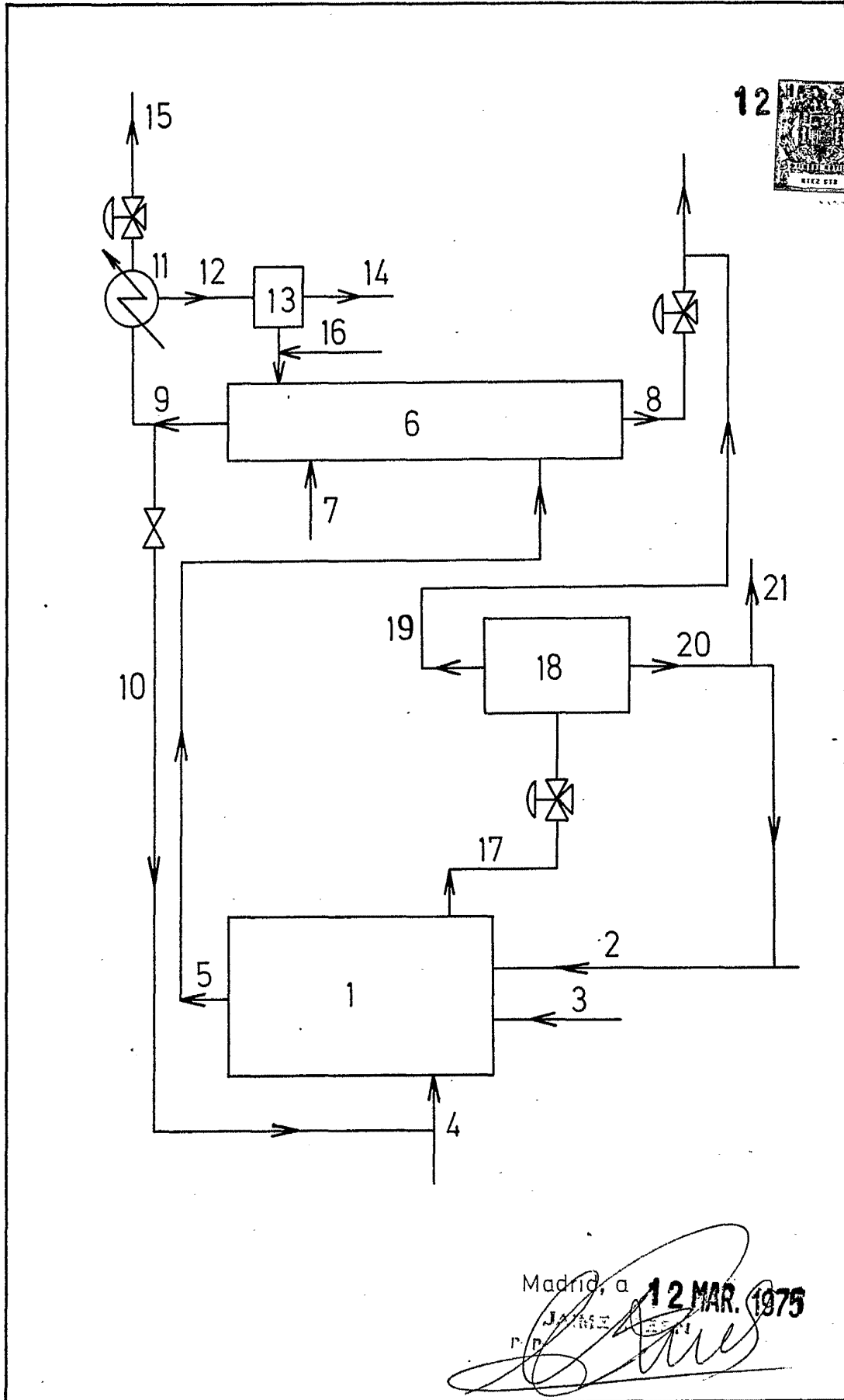
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva compuesta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 12 de marzo de 1975.

p.a.



Francisco JOSÉ L. MCGA



12 MAR 1975

Madrid, a 12 MAR. 1975

Jose L. Neco

Firmado: JOSE L. Neco