

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 208**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2017 PCT/EP2017/050236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.07.2017 WO17125266**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2017 E 17700124 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 3405460**

54 Título: **Procedimiento para la epoxidación de una olefina**

30 Prioridad:

19.01.2016 EP 16151786

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.02.2021

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (50.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE y
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, FRANZ;
DAUTH, NICO y
PASCALY, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 804 208 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la epoxidación de una olefina

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de una olefina en el que una mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno y un disolvente se hace pasar continuamente a través de un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio.

Antecedentes de la invención

10 La epoxidación en fase gaseosa de olefinas con peróxido de hidrógeno catalizada por un catalizador de silicalita de titanio de lecho fijo se conoce del documento EP 0 100 119 A1. Habitualmente, la reacción se lleva a cabo en un disolvente metanólico para alcanzar una velocidad de reacción y una selectividad para el producto altas. La epoxidación continua se consigue al hacer pasar una mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno y metanol a través de un lecho fijo del catalizador de epoxidación, según se describe en los documentos WO 99/28029, WO 01/10855 y EP 1 085 017 A1.

15 El documento EP 757 045 A1 muestra que en un procedimiento de epoxidación en el que una olefina se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de tamiz molecular que contiene titanio y una sal, la tendencia del catalizador a producir oxígeno a medida que envejece debido a una descomposición no selectiva del peróxido de hidrógeno se puede contrarrestar mediante la adición de un agente quelante. Ácidos fosfóricos así como sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo y amonio se pueden usar como agentes quelantes. El documento EP 757 045 A1 divulga una epoxidación de propeno en un reactor de depósito agitado continuo usando un extruido que contiene silicalita de titanio TS-1, donde se añade ácido aminotrimetilenfosfónico a una corriente de alimentación que contiene 2,5% en peso de peróxido de hidrógeno, 73% en peso de isopropanol, 24% en peso de agua, 0,2% en peso de metanol, 0,29% en peso de ácido acético y 0,1% en peso de ácido fórmico.

Sumario de la invención

25 Se ha encontrado ahora que durante la operación prolongada de esta epoxidación continua, se pueden formar depósitos sobre el catalizador que no son retirados por procedimientos de regeneración de catalizador habituales de lavado con un disolvente o calentamiento. Estos depósitos reducen la actividad del catalizador y pueden provocar una mala distribución de líquidos en el lecho fijo de catalizador, conduciendo a un perfil de temperatura irregular en el lecho fijo que deteriora la selectividad para el epóxido. Cuando se usa un reactor de haz de tubos y una mezcla que comprende peróxido de hidrógeno y disolvente se distribuye a los tubos a través de los orificios de un distribuidor de líquido, se pueden formar o acumular depósitos similares en los orificios y el bloqueo de los orificios por los depósitos puede conducir a una mala distribución de líquido a los tubos individuales.

30 Se ha encontrado además que la formación de estos depósitos se puede reducir o evitar al añadir un agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de mezclarla con el disolvente.

35 Por lo tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente seleccionado de metanol, etanol, terc-butanol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, tetrahidrofurano, dioxano, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éteres monometílicos de propilenglicol, acetona, 2-butanona, acetonitrilo y propionitrilo, en donde el peróxido de hidrógeno se usa como una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, se añade un agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezcle con el disolvente, y una mezcla que comprende olefina, disolvente y peróxido de hidrógeno con agente quelante añadido se hace pasar continuamente a través de un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio.

45 Descripción detallada de la invención

En el procedimiento de la invención, una mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno y un disolvente se hace pasar continuamente a través de un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio. Preferiblemente, la olefina es una olefina no ramificada, más preferiblemente una olefina C2-C6 no ramificada. La olefina puede estar sustituida, como por ejemplo en el cloruro de alilo. Lo más preferiblemente, la olefina es propeno. El propeno se puede usar mezclado con propano, preferiblemente con una relación molar de propano a propeno de 0,001 a 0,15 y más preferiblemente de 0,08 a 0,12.

El peróxido de hidrógeno usado en el procedimiento de la invención es una solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno tiene una concentración de peróxido de hidrógeno de

20 a 85% en peso, más preferiblemente de 40 a 70% en peso. Preferiblemente, la cantidad combinada de agua y peróxido de hidrógeno es mayor de 95% en peso, más preferiblemente mayor de 99% en peso. Preferiblemente, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno comprende ácido fosfórico o una sal de metal alcalino o amonio de ácido fosfórico, y lo más preferiblemente comprende ácido fosfórico en una concentración de 50 a 1000 ppm en peso. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno también puede comprender ácido pirofosfórico o una sal de metal alcalino o amonio de ácido pirofosfórico.

Preferiblemente, la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se elabora mediante un procedimiento con antraquinona. El procedimiento con antraquinona usa una solución de trabajo que comprende al menos una 2-alquilantraquinona, 2-alkiltetrahydroantraquinona o una mezcla de ambas, denominada quinonas en lo siguiente, y al menos un disolvente para disolver la quinona y la hidroquinona. Preferiblemente, la 2-alquilantraquinona es 2-etilantraquinona (EAQ), 2-amilantraquinona (AAQ) o 2-(4-metilpentil)-antraquinona (IHAQ) y más preferiblemente una mezcla de EAQ con AAQ y/o IHAQ, donde la fracción molar de quinonas que soportan un grupo etilo es de 0,05 a 0,95. Preferiblemente, la solución de trabajo comprende además las correspondientes 2-alkiltetrahydroantraquinonas y la relación de 2-alkiltetrahydroantraquinonas más 2-alkiltetrahydroantraquinonas a 2-alkilanthaquinonas más 2-alkilanthaquinonas se mantiene preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 al ajustar las condiciones de las etapas de hidrogenación y regeneración usadas en el procedimiento con antraquinona. Preferiblemente, la solución de trabajo comprende una mezcla de alquilbencenos que tienen 9 o 10 átomos de carbono como disolvente para antraquinonas y al menos un disolvente polar seleccionado de diisobutilcarbinol (DiBC), acetato de metilciclohexilo (MCA), fosfato de trioctilo (TOP), tetrabutilurea (TBU) y N-octilcaprolactama como disolvente para antraquinonas, prefiriéndose DiBC, MCA y TOP y prefiriéndose más TOP.

El procedimiento con antraquinona es un procedimiento cíclico, que comprende una fase de hidrogenación, en la que se hace reaccionar hidrógeno con la solución de trabajo en presencia de un catalizador de hidrogenación para convertir al menos parte de la quinona en la correspondiente hidroquinona, una fase de oxidación posterior, en la que la solución de trabajo hidrogenada que contiene hidroquinona se hace reaccionar con oxígeno para formar peróxido de hidrógeno y quinona, y una fase de extracción, en la que se extrae con agua peróxido de hidrógeno de la solución de trabajo oxidada para proporcionar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, devolviéndose la solución de trabajo extraída a la fase de hidrogenación para completar un ciclo de reacción.

En la fase de hidrogenación, la solución de trabajo se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo. Durante la reacción, la totalidad o parte de las quinonas se convierten en las correspondientes hidroquinonas. Todos los catalizadores de hidrogenación conocidos de la técnica anterior para el procedimiento cíclico con antraquinona se pueden usar como catalizadores en la fase de hidrogenación. Se prefieren catalizadores de metal noble que contengan paladio como el componente principal. Los catalizadores se pueden usar como catalizadores de lecho fijo o como un catalizador suspendido y los catalizadores suspendidos pueden ser bien catalizadores no soportados, tales como negro de paladio, o bien catalizadores soportados, prefiriéndose los catalizadores soportados suspendidos. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ y sus óxidos mixtos, así como zeolitas, BaSO₄ o polisiloxanos, se pueden usar como materiales de soporte para catalizadores de lecho fijo o catalizadores suspendidos soportados, prefiriéndose TiO₂ y óxidos mixtos de SiO₂/TiO₂. También se pueden usar catalizadores en la forma de artículos moldeados monolíticos o apanalados, cuya superficie está revestida con el metal noble. La hidrogenación se puede llevar a cabo en reactores de depósito agitado, reactores tubulares, reactores de lecho fijo, reactores cíclicos o reactores con elevación por aire que pueden estar equipados con dispositivos para distribuir hidrógeno en la solución de trabajo, tales como mezcladores estáticos o toberas de inyección. Preferiblemente, se usa un reactor tubular con una tobera de Venturi para inyectar hidrógeno en la alimentación al reactor como el conocido del documento WO 02/34668. La hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 100°C, preferiblemente de 45 a 75°C, y una presión de 0,1 MPa a 1 MPa, preferiblemente de 0,2 MPa a 0,5 MPa. Preferiblemente, la hidrogenación se realiza de tal modo que esencialmente todo el hidrógeno introducido en el reactor de hidrogenación se consuma en un solo pase a través del reactor. La relación entre el hidrógeno y la solución de trabajo alimentados al reactor de hidrogenación se elige preferiblemente para convertir entre 30 y 80% de las quinonas en las correspondientes hidroquinonas. Si se usa una mezcla de 2-alquilanthaquinonas y 2-alkiltetrahydroantraquinonas, la relación entre el hidrógeno y la solución de trabajo se elige preferiblemente de modo que solo las 2-alkiltetrahydroantraquinonas se conviertan en hidroquinonas y las 2-alquilanthaquinonas permanezcan en forma de quinona.

En la fase de oxidación, la solución de trabajo hidrogenada se hace reaccionar con un gas que contiene oxígeno, preferiblemente con aire o con aire enriquecido con oxígeno. Todos los reactores de oxidación conocidos de la técnica anterior para el procedimiento con antraquinona se pueden usar para la oxidación, prefiriéndose columnas de burbujeo manejadas en paralelo. La columna de burbujeo puede estar libre de dispositivos internos, pero preferiblemente contiene dispositivos de distribución en la forma de rellenos o placas tamizadoras, lo más preferiblemente placas tamizadoras en combinación con enfriadores internos. La oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 30 a 70°C, preferiblemente de 40 a 60°C. Preferiblemente, la oxidación se realiza con un exceso de oxígeno para convertir más de 90%, preferiblemente más de 95%, de las hidroquinonas en la forma de quinona.

En la fase de extracción, la solución de trabajo oxidada que contiene peróxido de hidrógeno disuelto se extrae con una solución acuosa para proporcionar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y una solución de trabajo oxidada extraída que no contiene esencialmente peróxido de hidrógeno. Preferiblemente, se usa agua desionizada,

que opcionalmente puede contener aditivos para estabilizar el peróxido de hidrógeno, ajustar el pH y/o protección de la corrosión, para extraer el peróxido de hidrógeno. La solución acuosa usada para extraer peróxido de hidrógeno de la solución de trabajo comprende preferiblemente ácido fosfórico en una concentración de 50 a 500 ppm en peso. Preferiblemente, la extracción se lleva a cabo en una columna de extracción continua en contracorriente, siendo las más preferidas las columnas de placas tamizadoras. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida mediante extracción se puede usar directamente en la epoxidación o se puede concentrar al separar por destilación agua a presión reducida, preferiblemente hasta una concentración de 40 a 70% en peso. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida mediante extracción también se puede purificar, preferiblemente al lavar con un disolvente, que es preferiblemente un disolvente comprendido en la solución de trabajo.

El procedimiento con antraquinona comprende preferiblemente al menos una fase adicional para regenerar la solución de trabajo, en la que subproductos formados en el procedimiento se convierten de nuevo en quinonas. La regeneración se lleva a cabo al tratar solución de trabajo hidrogenada con alúmina o hidróxido sódico, preferiblemente usando una corriente secundaria al procedimiento cíclico. Además de la regeneración de solución de trabajo hidrogenada, la solución de trabajo oxidada extraída se puede regenerar en una corriente secundaria usando alúmina, hidróxido sódico o una amina orgánica. Métodos adecuados para regenerar la solución de trabajo en un procedimiento con antraquinona se conocen de la técnica anterior.

En el procedimiento de la invención, la olefina se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en un disolvente seleccionado de metanol, etanol, terc-butanol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol; tetrahidrofurano, dioxano, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éteres monometílicos de propilenglicol, acetona, 2-butanona, acetonitrilo y propionitrilo. Preferiblemente, el disolvente es un disolvente metanólico. El disolvente metanólico puede ser un metanol de calidad industrial, una corriente de disolvente metanólico recuperada en el tratamiento de la mezcla de reacción de epoxidación o una mezcla de ambos. El disolvente metanólico puede comprender otros disolventes en pequeñas cantidades, tales como etanol, siendo preferiblemente la cantidad de estos otros disolventes menor de 2% en peso. Preferiblemente, el disolvente se usa en la epoxidación en una relación en peso de 0,5 a 20 con relación al peso combinado de agua y peróxido de hidrógeno.

Preferiblemente, la olefina se usa en una relación molar de olefina a peróxido de hidrógeno de 1,1:1 a 30:1, más preferiblemente de 2:1 a 10:1 y lo más preferiblemente de 3:1 a 5:1. Preferiblemente, la reacción de epoxidación se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 80°C, más preferiblemente a de 25 a 60°C. Preferiblemente, la reacción de epoxidación se lleva a cabo a una presión que es superior a la presión de vapor de la olefina a la temperatura de reacción a fin de mantener la olefina disuelta en el disolvente o presente como una fase líquida separada. Preferiblemente, la reacción de epoxidación se lleva a cabo con adición de amoníaco para mejorar la selectividad para epóxido según se describe en el documento EP 0 230 949 A2. Preferiblemente, el amoníaco se añade en una cantidad de 100 a 3000 ppm basándose en el peso de peróxido de hidrógeno.

Cuando la olefina es propeno, la presión de la reacción de epoxidación es preferiblemente de 1,9 a 5,0 MPa, más preferiblemente de 2,1 a 3,6 MPa y lo más preferiblemente de 2,4 a 2,8 MPa. Preferiblemente, el propeno se usa en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno a través de la reacción de epoxidación. Usar un exceso de propeno a una presión alta proporciona una alta velocidad de reacción y conversión de peróxido de hidrógeno y al mismo tiempo alta selectividad para óxido de propeno.

La mezcla que comprende olefina, peróxido de hidrógeno y un disolvente se hace pasar continuamente a través de un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio. Las zeolitas de titanio adecuadas contienen átomos de titanio en posiciones de la red de silicio. Preferiblemente, se usa un catalizador de silicalita de titanio, preferiblemente con una estructura cristalina de MFI o MEL. Lo más preferiblemente, se usa un catalizador de silicalita de titanio 1 con estructura de MFI como el conocido del documento EP 0 100 119 A1. Preferiblemente, el catalizador de silicalita de titanio se emplea como un catalizador conformado en la forma de gránulos, productos extruidos o cuerpos conformados. El catalizador conformado puede contener de 1 a 99% de un aglutinante o material portador, siendo adecuados todos los aglutinantes y materiales portadores que no reaccionen con peróxido de hidrógeno o con óxido de propeno bajo las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación, prefiriéndose la sílice como aglutinante. Preferiblemente, se usan productos extruidos con un diámetro de 1 a 5 mm como catalizadores de lecho fijo. La cantidad de catalizador empleada se puede variar dentro de amplios límites y se elige preferiblemente de modo que se alcance un consumo de peróxido de hidrógeno de más de 90%, preferiblemente más de 95%, en de 1 minuto a 5 horas bajo las condiciones de reacción de epoxidación empleadas.

Preferiblemente, la epoxidación se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo equipado con medios de enfriamiento y se enfría con un medio de enfriamiento líquido. Cuando la olefina es propeno, el perfil de temperatura a lo largo del lecho fijo de catalizador se ajusta preferiblemente para mantener la temperatura de reacción a lo largo de 70 a 98%, preferiblemente a lo largo de 80 a 95%, de la longitud del lecho fijo de catalizador dentro de un intervalo de menos de 5°C, preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5 a 3°C. La temperatura del medio de enfriamiento alimentado a los medios de enfriamiento se ajusta preferiblemente hasta un valor de 3 a 13°C inferior que la temperatura máxima en el lecho fijo de catalizador. Preferiblemente, la mezcla de reacción de epoxidación se hace pasar a través del lecho de catalizador en un modo de flujo descendente, preferiblemente con una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, más preferiblemente de 5 a 50 m/h, lo más preferiblemente de 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la

relación de caudal en volumen/sección transversal del lecho de catalizador. Adicionalmente, se prefiere hacer pasar la mezcla de reacción a través del lecho de catalizador con una velocidad espacial horaria de líquido (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente de 1,3 a 15 h⁻¹. Particularmente, se prefiere mantener el lecho de catalizador en un estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación. Condiciones adecuadas para mantener el estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación se divulgan en el documento WO 02/085873 en la página 8 línea 23 a la página 9 línea 15. Cuando la olefina es propeno, la reacción de epoxidación se lleva a cabo lo más preferiblemente con un lecho fijo de catalizador mantenido en un estado de lecho percolador a una presión cercana a la presión de vapor de propeno a la temperatura de reacción, usando un exceso de propeno que proporcione una mezcla de reacción que comprende dos fases líquidas, una fase rica en disolvente y una fase rica en propeno. Dos o más reactores de lecho fijo se pueden hacer funcionar en paralelo o en serie a fin de permitir que el procedimiento de epoxidación funcione continuamente cuando se regenera el catalizador de epoxidación. La regeneración del catalizador de epoxidación se puede llevar a cabo mediante calcinación, mediante tratamiento con un gas calentado, preferiblemente un gas que contiene oxígeno o mediante un lavado con disolvente, preferiblemente mediante la regeneración periódica descrita en el documento WO 2005/000827. También se pueden combinar diferentes métodos de regeneración.

En el procedimiento de la invención, un agente quelante se añade a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezcle con disolvente. Preferiblemente, el agente quelante se añade antes de que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se mezcle con al menos 50% del disolvente usado para hacer reaccionar la olefina con peróxido de hidrógeno, más preferiblemente con al menos 80% del disolvente. En principio, se puede usar como agente quelante cualquier compuesto capaz de coordinarse a un ion Fe³⁺ a través de al menos dos átomos coordinantes. Preferiblemente, se usa como agente quelante un ácido hidroxicarboxílico, es decir un compuesto que contiene un grupo ácido carboxílico y un grupo hidroxilo en los mismos átomos de carbono o átomos de carbono próximos, un poli(ácido carboxílico), es decir un compuesto que comprende al menos dos grupos ácido carboxílico, o un poli(ácido fosfónico), es decir un compuesto que comprende al menos dos grupos ácido fosfónico, o una sal de metal alcalino o amonio de un ácido hidroxicarboxílico, un poli(ácido carboxílico) o un poli(ácido fosfónico). Se prefieren particularmente los poli(ácidos fosfónicos) y sus sales de metal alcalino y amonio, y los más preferidos son los poli(ácidos fosfónicos). Agentes quelantes de ácido hidroxicarboxílico y poli(ácido carboxílico) adecuados son ácido málico, ácido glucónico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido iminodisuccínico, ácido β-alaninodiacético, ácido metilglicinodiacético, ácido nitrilotriacético y ácido etilendiaminotetraacético. Agentes quelantes de poli(ácido fosfónico) adecuados son ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico (HEDP), amino-tris(ácido metileno fosfónico) (ATMP), etilendiaminotetra(ácido metileno fosfónico) (EDTMP) y dietilentriaminopenta(ácido metileno fosfónico) (DTPMP), siendo el más preferido el HEDP. Preferiblemente, el agente quelante se añade en una cantidad de 10⁻⁷ a 10⁻² moles de agente quelante por mol de peróxido de hidrógeno.

Añadir un agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de mezclarla con disolvente reduce o evita la formación de depósitos escasamente solubles sobre el catalizador de epoxidación de zeolita de titanio que reducen la actividad del catalizador y pueden provocar una mala distribución de líquido en el lecho fijo de catalizador. También reduce o evita un bloqueo de orificios de un distribuidor de líquido usado para distribuir el peróxido de hidrógeno acuoso a tubos de un reactor de haz de tubos usado para la reacción de epoxidación, bloqueo que conduciría a una mala distribución de líquido a los tubos individuales. Añadir un agente quelante es particularmente eficaz para prevenir la formación de depósitos resultantes de impurezas metálicas en las materias primas, tales como depósitos de hidróxidos metálicos y óxidos hidratados o depósitos de fosfatos metálicos.

Preferiblemente, la mezcla resultante de mezclar el disolvente y la solución acuosa de peróxido de hidrógeno con agente quelante añadido se mezcla con la olefina antes de ponerse en contacto con el catalizador de epoxidación de lecho fijo. La mezclado se puede llevar a cabo mediante flujo turbulento en un conducto de alimentación o en un mezclador especializado, tal como un mezclador estático. La mezclado también se puede conseguir al hacer pasar la mezcla, la olefina y opcionalmente corrientes de alimentación adicionales a través de una capa de sólido inerte, tal como una capa de cuentas de vidrio, dispuesta aguas arriba del catalizador de epoxidación de lecho fijo.

En una realización preferida de la invención, el catalizador de epoxidación de lecho fijo se sitúa en los tubos de un reactor de haz de tubos dispuesto verticalmente, se añade agente quelante a una corriente acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezcle con una corriente de disolvente para formar una corriente mixta, y la corriente mixta se distribuye hacia la parte superior de los tubos a través de los orificios de un distribuidor de líquido. Los caudales de las corrientes y las condiciones de reacción se seleccionan preferiblemente para mantener el lecho de catalizador en un estado de lecho percolador según se describe anteriormente. Distribuidores de líquido adecuados son conocidos de la técnica anterior y están disponibles comercialmente. La corriente mixta se puede combinar con la olefina antes de que se distribuya hacia la parte superior de los tubos, lo que se prefiere si la mezcla resultante de combinar la corriente mixta con la olefina forma una sola fase líquida. Alternativamente, la corriente mixta y la olefina se pueden distribuir hacia la parte superior de los tubos a través de los orificios de dos distribuidores de líquido separados, lo que se prefiere cuando la olefina se emplea en una cantidad que supere su solubilidad en la corriente mixta. Distribuidores de líquido adecuados para distribuir separadamente dos líquidos a los tubos de reacción de un reactor de haz de tubos son conocidos de la técnica anterior, por ejemplo del documento WO 2005/025716.

El óxido de olefina formado por la reacción de epoxidación se puede separar de la mezcla de reacción de epoxidación mediante métodos conocidos de la técnica anterior, tales como mediante destilación o destilación extractiva. Cuando

5 la olefina es propeno y el disolvente es un disolvente metanólico, preferiblemente, el óxido de propeno se separa de la mezcla de reacción de epoxidación mediante destilación después de una fase de presión que retira la mayoría del propeno sin reaccionar. Preferiblemente, la destilación se lleva a cabo en al menos dos columnas, funcionando la primera columna para proporcionar un producto superior de óxido de propeno en bruto que contiene de 20 a 60% del metanol contenido en la mezcla de reacción de epoxidación y purificando además el producto superior mediante al menos una destilación adicional. Preferiblemente, el producto superior se purifica adicionalmente al separar por destilación el propeno y el propano restantes, seguido por destilación extractiva, lo más preferiblemente usando el método de destilación extractiva del documento WO 2004/048355 para la retirada adicional de compuestos carbonílicos.

10 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

Se mezclaron 500 g de solución acuosa al 57% en peso de peróxido de hidrógeno que contenía 436 mg/kg de cloruro de hierro (III) (150 mg/kg de Fe^{3+}) con un disolvente metanólico que consistía en 1900 g de metanol, 150 g de agua y 850 mg de amoníaco. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 226 mg.

15 Ejemplo 2

Se repitió el Ejemplo 1, pero se añadieron 50 g de solución acuosa al 1% en peso de HEDP a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezclara con el disolvente metanólico. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 39 mg.

20 El ejemplo demuestra que la adición del agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno reduce intensamente la formación de precipitados a partir de impurezas de sales de hierro.

Ejemplo 3 (comparativo)

25 Se repitió el Ejemplo 2, pero la solución acuosa de HEDP se añadió después de mezclar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno con el disolvente metanólico en lugar de añadirla a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 135 mg.

El ejemplo demuestra que la adición del agente quelante después de mezclar la solución acuosa de peróxido de hidrógeno con el disolvente es menos eficaz que la adición del agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de mezclarla con el disolvente.

30 Ejemplo 4 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2, pero la solución acuosa de HEDP se añadió al disolvente metanólico antes de que se mezclara con la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en lugar de añadirla a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 130 mg.

35 El ejemplo demuestra que la adición del agente quelante al disolvente es menos eficaz que la adición del agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno.

Ejemplo 5

40 Se repitió el Ejemplo 2, pero se añadieron 875 mg de ácido cítrico a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno en lugar de la solución acuosa de HEDP. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 118 mg.

Ejemplo 6 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 1 con una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que contenía 572 mg/kg de nonahidrato de nitrato de aluminio (III) (72,5 mg/kg de Al^{3+}) en lugar del cloruro de hierro (III). Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 67 mg.

5 **Ejemplo 7**

Se repitió el Ejemplo 6, pero se añadieron 50 g de una solución acuosa al 1% en peso de HEDP a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezclara con el disolvente metanólico. No precipitaba sólido.

10 El ejemplo demuestra que la adición del agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno evita la formación de precipitados a partir de impurezas de sales de aluminio.

Ejemplo 8 (comparativo)

15 Se mezclaron 500 g de solución acuosa al 57% en peso de peróxido de hidrógeno que contenía 436 mg/kg de cloruro de hierro (III) (150 mg/kg de Fe^{3+}) con un disolvente de acetonitrilo que consistía en 1900 g de acetonitrilo, 150 g de agua y 850 mg de amoníaco. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 27 mg.

Ejemplo 9

Se repitió el Ejemplo 8, pero se añadieron 50 g de una solución acuosa al 1% en peso de HEDP a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezclara con el disolvente de acetonitrilo. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 23 mg.

20 **Ejemplo 10 (comparativo)**

Se repitió el Ejemplo 1, se usó un disolvente etanólico que consistía en 1900 g de etanol, 150 g de agua y 850 mg de amoníaco en lugar del disolvente metanólico. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 123 mg.

Ejemplo 11

25 Se repitió el Ejemplo 10, pero se añadieron 50 g de una solución acuosa al 1% en peso de HEDP a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezclara con el disolvente etanólico. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 77 mg.

Ejemplo 12 (comparativo)

30 Se repitió el Ejemplo 1, pero se usó un disolvente 2-propanólico que consistía en 1900 g de 2-propanol, 150 g de agua y 850 mg de amoníaco en lugar del disolvente metanólico. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 57 mg.

Ejemplo 13

35 Se repitió el Ejemplo 12, pero se añadieron 50 g de una solución acuosa al 1% en peso de HEDP a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezclara con el disolvente 2-propanólico. Precipitaba un sólido, que se filtró, se secó y se pesó. El precipitado secado pesaba 48 mg.

Los Ejemplos 8 a 13 demuestran que la adición del agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno reduce la formación de precipitados a partir de impurezas de sal de hierro para diferentes tipos de disolvente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente, en donde el disolvente se selecciona de metanol, etanol, terc-butanol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, tetrahidrofurano, dioxano, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éteres monometílicos de propilenglicol, acetona, 2-butanona, acetonitrilo y propionitrilo, en donde el peróxido de hidrógeno se usa como una solución acuosa de peróxido de hidrógeno, se añade un agente quelante a la solución acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezcle con el disolvente, y una mezcla que comprende olefina, disolvente y peróxido de hidrógeno con agente quelante añadido se hace pasar continuamente a través de un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio.
- 10 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno comprende ácido fosfórico una sal de metal alcalino o amonio de ácido fosfórico.
- 15 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la solución acuosa de peróxido de hidrógeno se mezcla con al menos 50% del disolvente usado para hacer reaccionar la olefina con peróxido de hidrógeno.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente quelante es un poli(ácido fosfórico) o una de sus sales de metal alcalino o amonio.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente quelante se añade en una cantidad de 10^{-7} a 10^{-2} moles de agente quelante por mol de peróxido de hidrógeno.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la olefina es propeno.
- 25 7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente es un disolvente metanólico.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la mezcla pasa a través del catalizador de epoxidación de lecho fijo comprende amoníaco.
- 30 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que la mezcla comprende amoníaco en una cantidad de 100 a 3000 ppm basada en el peso de peróxido de hidrógeno.
- 35 10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el catalizador de epoxidación de lecho fijo se coloca en tubos de un reactor de haz de tubos dispuesto verticalmente, se añade agente quelante a una corriente acuosa de peróxido de hidrógeno antes de que se mezcle con una corriente de disolvente para formar una corriente mixta, y la corriente mixta se distribuye a la parte superior de los tubos a través de los orificios de un distribuidor de líquido.
- 40 11. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la corriente mixta se combina con la olefina antes de distribuirse a la parte superior de los tubos.
12. El procedimiento según la reivindicación 10, en el que la corriente mixta y la olefina se distribuyen a la parte superior de los tubos a través de los orificios de dos distribuidores de líquido separados.