



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 333**

51 Int. Cl.:  
**C07D 301/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08744342 .0**

96 Fecha de presentación : **26.03.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2150541**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Proceso de hidro-oxidación integrado con separación de una corriente de producto de óxido de olefina.**

30 Prioridad: **05.04.2007 US 921947 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.12.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.12.2010**

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**  
**2040 Dow Center**  
**Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es: **Trent, David;**  
**Pividal, Katherine;**  
**Robbins, Lanny y**  
**Siddall, Jon**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 349 333 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).

# ES 2 349 333 T3

## DESCRIPCIÓN

Proceso de hidro-oxidación integrado con separación de una corriente de producto de óxido de olefina.

### 5 Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a un proceso integrado para hidrooxidar una olefina con oxígeno en presencia de hidrógeno para formar una corriente de efluente que comprende óxido de olefina, olefina sin convertir e hidrógeno, y separar posteriormente la corriente de efluente para obtener de ésta un producto de óxido de olefina.

10 Los óxidos de olefinas, como el óxido de propileno, se usan para alcoxilar alcoholes para formar poliéter-poliol, que encuentran amplia utilidad en la fabricación de poliuretanos y elastómeros sintéticos. Los óxidos de olefinas también son intermedios importantes en la fabricación de alquilenglicoles, como propilenglicol, y alcanolaminas, como isopropanolamina, que son útiles como disolventes y tensioactivos.

15 En los últimos años varias patentes han descrito procesos en fase líquida y gaseosa para la hidrooxidación directa de olefinas que tienen tres o más átomos de carbono (C3+) con oxígeno en presencia de hidrógeno para formar los correspondientes óxidos de olefinas. Se describen catalizadores para dichos procesos que comprenden oro, plata, metales nobles, como paladio y platino, o mezclas de dichos metales, y opcionalmente uno o más promotores, como metales alcalinos, alcalinotérreos y de las tierras raras, depositados sobre un soporte que contiene titanio, como titanio o un titanosilicato poroso. Patentes representativas que describen dichos procesos de hidrooxidación incluyen las siguientes: EP-A1-0709360, WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, US 6.255.499, WO 03/062196, WO 96/02323, WO 97/25143, WO 97/47386 y WO 02/088102.

20 En los procesos de hidrooxidación en fase gaseosa, típicamente una corriente gaseosa de efluente obtenido de un reactor de hidrooxidación y que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno se alimenta a una torre o columna de enfriamiento que contiene un absorbente líquido o un adsorbente sólido, donde el óxido de olefina se separa selectivamente de la corriente de efluente. Patentes representativas que describen los métodos de separación antes mencionados incluyen US 4.990.632, US 5.532.384 y US 2003/0031624 A1.

30 Si se emplea un absorbente líquido, la corriente líquida resultante que contiene el óxido de olefina disuelto en el absorbente se alimenta típicamente a una columna de destilación para recuperar un producto de óxido de olefina bruto. En este método, típicamente, se requiere una gran cantidad de absorbente, el óxido de olefina está considerablemente diluido y, como consecuencia, en general el absorbente y la columna de destilación se diseñan para manejar una gran cantidad de líquido. También, la columna de destilación puede requerir un gran consumo de energía para satisfacer las necesidades de energía para separar del absorbente el óxido de olefina. Se puede originar un ciclo de temperaturas inaceptablemente altas entre la columna absorbente y la columna de destilación, entre el calentamiento de la mezcla de óxido de olefina-absorbente en la columna de destilación y el enfriamiento posterior del absorbente para su recirculación a la columna absorbente. Además, usualmente la columna de destilación separa del absorbente un producto de óxido de olefina bruto por lo que se necesita una tercera destilación para recuperar un óxido de olefina purificado.

40 Si se emplea el método con un adsorbente sólido, el proceso es cíclico en lugar de continuo porque el óxido de olefina adsorbido debe ser desorbido de la columna en una etapa distinta. Además, en algún punto el adsorbente se satura con óxido de olefina y necesita ser regenerado. El método con un adsorbente sólido se puede facilitar usando dos o más columnas adsorbentes funcionando en ciclos alternativos de adsorción y desorción, pero este método con varias columnas incrementa los costes de inversión y de funcionamiento.

50 Ni el método con adsorbente sólido ni el método con absorbente líquido son satisfactorios para su comercialización. En vista de lo anterior, la técnica debería beneficiarse de integrar el proceso de hidrooxidación en fase gaseosa con un método mejorado de separación del producto. Beneficiosamente, dicho proceso debe funcionar de modo continuo en lugar de intermitente, debe evitar una dilución inaceptable del producto de óxido de olefina, debe disminuir el consumo de energía y reducir el ciclo de temperaturas y debe reducir en la medida de lo posible los costes de inversión y de funcionamiento.

### 55 Compendio de la invención

Esta invención proporciona un proceso integrado de hidrooxidación de una olefina para formar una corriente de efluente de la hidrooxidación que comprende un producto de óxido de olefina, combinado con un proceso de separar la corriente de efluente para recuperar el producto de óxido de la olefina. El proceso de la invención comprende las etapas de:

60 (a) poner en contacto una olefina reaccionante en un reactor de hidrooxidación en fase gaseosa con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones de reacción suficientes para obtener una corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir e hidrógeno;

(b) alimentar la corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa a una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de un agente de rectificación en la sección un tercio (1/3) superior de la columna;

(c) retirar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, y una primera corriente de cola que comprende agua y óxido de olefina; y

5 (d) alimentar la corriente que comprende agua y óxido de olefina a un tren de acabado para obtener una corriente que consiste esencialmente en el producto de óxido de olefina.

La invención antes mencionada proporciona un proceso integrado para la hidrooxidación en fase gaseosa de una olefina con oxígeno en presencia de hidrógeno para producir una corriente de efluente que comprende óxido de olefina, agua, reaccionantes sin convertir, incluida olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, combinado con una separación  
10 mejorada de la corriente de efluente de la hidrooxidación para obtener el producto de óxido de olefina. Ventajosamente, todas las etapas del proceso pueden funcionar en continuo con una productividad óptima. Además, la etapa de separación de esta invención evita beneficiosamente dilución inaceptable del óxido de olefina con un absorbente líquido, evita la recuperación del absorbente líquido y evita ciclos de temperatura asociados con el uso del absorbente líquido. Además, la etapa de separación de esta invención necesita un consumo menor de energía y menores costes de inversión y de funcionamiento en comparación con los métodos de separación con absorbente líquido y con adsorbente sólido de la técnica anterior.

### Dibujos

20 La figura 1 representa una realización preferida de esta invención que comprende un proceso de hidrooxidación en fase gaseosa para la reacción de una olefina con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación para formar una corriente gaseosa de efluente que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno; una etapa de destilación para recuperar una corriente de cola que comprende agua y el producto de óxido de olefina; y una etapa de acabado para recuperar el producto de óxido de olefina purificado.

25 La figura 2 representa una segunda realización preferida de esta invención que comprende un proceso de hidrooxidación en fase gaseosa para la reacción de una olefina con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación para formar una corriente gaseosa de efluente que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno; una etapa de destilación para recuperar una corriente de cola que comprende  
30 de agua, el producto de óxido de olefina y un alcano (agente de rectificación); una etapa de separación para separar del alcano (agente de rectificación) agua y el óxido de olefina; y una etapa de acabado para recuperar el producto de óxido de olefina purificado.

### Descripción detallada de la invención

35 Como se ha resumido anteriormente, la invención proporciona un proceso integrado para la hidrooxidación de una olefina para formar una corriente de efluente de la hidrooxidación que comprende óxido de olefina, combinado con un proceso mejorado para separar de la corriente de efluente de la hidrooxidación el óxido de olefina. El proceso de la invención comprende las etapas de:

40 (a) poner en contacto una olefina reaccionante en un reactor de hidrooxidación en fase gaseosa con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones de reacción suficientes para obtener una corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa que comprende óxido de la olefina, agua, olefina sin convertir e hidrógeno;

45 (b) alimentar la corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa a una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de un agente de rectificación en la sección un tercio (1/3) superior de la columna;

50 (c) retirar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, y una primera corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina; y

(d) alimentar la corriente que comprende agua y el óxido de olefina a un tren de acabado para obtener de éste una corriente que comprende el producto de óxido de olefina.

55 En una realización preferida de esta invención, la olefina es propileno y el óxido de olefina es óxido de propileno.

En otra realización preferida de esta invención, el agente de rectificación comprende un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición normal igual o mayor que el punto de ebullición normal de la olefina y menor que el punto de ebullición normal del óxido de olefina. Preferiblemente, el agente de rectificación es la misma olefina usada en el  
60 proceso de hidrooxidación, más preferiblemente, propileno. Alternativamente, el agente de rectificación es un alcano C<sub>1-8</sub>, más preferiblemente, butano o isobutano.

En otra realización preferida de esta invención, el catalizador de hidrooxidación comprende oro, plata, un metal noble, como paladio o platino, un lantánido o una mezcla de estos metales, depositados sobre un soporte que contiene  
65 titanio. En una realización más preferida, el soporte que contiene titanio comprende un titanosilicato poroso.

En otra realización preferida, el catalizador de hidrooxidación, que comprende oro, plata, un metal noble, un lantánido o una mezcla de estos metales, depositados sobre el soporte que contiene titanio, comprende además un

## ES 2 349 333 T3

promotor seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos, actínidos y mezclas de estos metales. Notablemente, los lantánidos pueden funcionar como catalizadores o como promotores, dependiendo de la forma específica de los otros componentes del catalizador. Específicamente, cuando el catalizador comprende oro, plata y/u otros metales nobles, se considera generalmente que los lantánidos actúan como promotores.

5 Cuando no están presentes oro, plata y/u otros metales nobles, se considera generalmente que los lantánidos actúan como catalizadores principales.

En una primera realización preferida, el proceso de esta invención comprende las etapas de:

10 (a) poner en contacto una olefina reaccionante en un reactor de hidrooxidación de fase gaseosa con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones de reacción suficientes para obtener una corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir e hidrógeno;

15 (b) alimentar la corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa a una sección un tercio (1/3) inferior de una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de la olefina en la sección 1/3 superior de la columna;

20 (c) retirar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, y una primera corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina;

(d) alimentar la primera corriente de cabeza a un condensador y retirar de éste una corriente gaseosa que comprende oxígeno, hidrógeno y una porción de la olefina sin convertir, y una corriente líquida que comprende el resto de la olefina sin convertir;

25 (e) recircular al reactor de hidrooxidación la corriente gaseosa obtenida del condensador que comprende oxígeno, hidrógeno y una porción de la olefina sin convertir;

30 (f) recircular a la sección 1/3 superior de la columna de destilación la corriente líquida obtenida del condensador que comprende el resto de la olefina sin convertir, para proporcionar el reflujo líquido;

(g) alimentar por lo menos una porción de la corriente de cola de la primera columna de destilación a un tren de acabado para obtener de éste una segunda corriente de cabeza que comprende el óxido de olefina.

35 Con respecto a la primera realización preferida antes mencionada, opcionalmente, se puede alimentar olefina reaccionante adicional a la primera columna de destilación, preferiblemente a la sección 1/3 central de la primera columna de destilación, para reponer o incrementar el reflujo líquido de olefina. Como otra opción, se puede alimentar una porción de la primera corriente de cola que comprende óxido de olefina y agua a un calderín del que se separa olefina sin convertir presente en la primera corriente de cola y se recircula a la primera columna de destilación.

40 Más específicamente, con referencia a la figura 1, una corriente gaseosa de alimentación de reaccionantes (1) que comprende olefina, oxígeno e hidrógeno se alimenta a un reactor de hidrooxidación (2) que contiene el catalizador de hidrooxidación. Del reactor de hidrooxidación (2) sale una corriente gaseosa de efluente (3) que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, que se alimenta a una primera columna de destilación (4). También se alimenta a la primera columna de destilación olefina reaccionante adicional por la tubería de entrada de la corriente de alimentación (5). De la primera columna de destilación (4) sale la primera corriente de cabeza (6) que comprende olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, que se alimenta al condensador (7) para condensar por lo menos una porción de la olefina sin convertir. La corriente de efluente (8) obtenida del condensador (7) que comprende la porción condensada de la olefina sin convertir se recircula a la primera columna de destilación (4) para proporcionar un reflujo líquido de olefina en la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación. En esta realización de la invención, el agente de rectificación es la misma olefina usada en el proceso de hidrooxidación. La corriente de efluente (9) obtenida del condensador (7) que comprende el resto no condensado de la olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno se alimenta al compresor (10) y la corriente comprimida resultante (11) del compresor se alimenta a la corriente de alimentación de reaccionantes (1) para ser recirculada al reactor de hidrooxidación (2).

55 De la primera columna de destilación (4) se obtiene también una primera corriente de cola (12) que comprende agua y el producto de óxido de olefina, una porción de la cual se puede alimentar por la tubería de alimentación (13) al calderín (14) del que se obtiene la corriente de efluente (15) que comprende olefina que pueda estar presente en la primera corriente de cola, corriente de efluente (15) que se recircula a la primera columna de destilación (4). El resto de la primera corriente de cola (12) se alimenta a un tren de acabado, que puede ser una o más columnas de destilación, por ejemplo la columna (16), de las que se obtiene una segunda corriente de cola (17) que comprende agua. Típicamente el agua se desecha. También se obtiene de la segunda columna de destilación (16) una corriente (18) que comprende el producto de óxido de olefina. De la parte superior de la columna de acabado (16) se puede obtener una corriente de efluente (19) que comprende gases residuales, incluidos olefina sin convertir, oxígeno y/o hidrógeno. Toda o una porción de la corriente (19) se puede alimentar por la tubería (20) al compresor (21) y del compresor (21) por la tubería de efluente (22) a la corriente de alimentación (5) para ser recirculada a la primera columna de destilación (4). Típicamente el resto de la corriente (19) no recirculada se purga a la atmósfera.

## ES 2 349 333 T3

En una segunda realización preferida, el proceso de esta invención comprende las etapas de:

(a) poner en contacto en fase gaseosa en un reactor de hidrooxidación una olefina reaccionante con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones suficientes para obtener una corriente gaseosa de efluente de la hidrooxidación que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno;

(b) alimentar la corriente gaseosa de efluente de la hidrooxidación a una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de un alcano en la sección 1/3 superior de la columna;

(c) separar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno y una porción del alcano, y una primera corriente de cola que comprende agua, óxido de olefina y el resto del alcano;

(d) alimentar la primera corriente de cabeza a un condensador para obtener de éste una corriente gaseosa que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno y una porción del alcano alimentado al condensador, y una corriente líquida que comprende el resto del alcano alimentado al condensador;

(e) recircular la corriente gaseosa obtenida del condensador al reactor de hidrooxidación;

(f) recircular la corriente líquida obtenida del condensador a la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación.

(g) alimentar la primera corriente de cola que comprende agua, óxido de olefina y el resto del alcano procedente de la primera columna de destilación a una columna de separación para obtener una segunda corriente de cabeza que comprende el alcano y una segunda corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina;

(h) recircular la segunda corriente de cabeza que comprende el alcano al reactor de hidrooxidación y/o a la primera columna de destilación; y

(i) alimentar la segunda corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina a un tren de acabado para obtener de éste una tercera corriente de cabeza que comprende el producto de óxido de olefina.

Con respecto a la segunda realización preferida antes mencionada, opcionalmente, la olefina reaccionante se puede alimentar adicionalmente a la primera columna de destilación, preferiblemente a la sección 1/3 central de la primera columna de destilación, para reponer olefina; y el alcano se puede alimentar adicionalmente a la primera columna de destilación, preferiblemente a la sección 1/3 superior y/o central de la primera columna de destilación, para reponer reflujo líquido. Como otra opción, una porción de la primera corriente de cola que comprende el óxido de olefina, agua y el alcano se puede alimentar a un calderín del que se separa el alcano y olefina sin convertir presente en la primera corriente de cola, que se recirculan a la primera columna de destilación.

Con referencia a la figura 2 que ilustra la realización preferida antes mencionada, se alimenta una corriente gaseosa de alimentación de reaccionantes (1) que comprende olefina, oxígeno e hidrógeno a un reactor de hidrooxidación (2) que contiene el catalizador de hidrooxidación. Del reactor de hidrooxidación (2) sale una corriente gaseosa de efluente (3) que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, que se alimenta a una primera columna de destilación (4). Opcionalmente, se puede alimentar por la tubería (5) olefina reaccionante adicional a la primera columna de destilación (4). También se alimenta a la primera columna de destilación por la tubería de alimentación (23) un hidrocarburo alifático usado como agente de rectificación, en este caso, un alcano. De la primera columna de destilación (4) sale una primera corriente de cabeza (6) que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno y una porción del alcano, corriente (6) que se alimenta al condensador (7) para condensar una porción del alcano alimentado al condensador. La corriente líquida (8) obtenida del condensador (7) que comprende principalmente alcano líquido se recircula a la primera columna de destilación (4) para proporcionar un reflujo líquido en la sección 1/3 superior de la columna. La corriente gaseosa de efluente (9) obtenida del condensador (7) que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno y el alcano se alimenta al compresor (10), del que se obtiene una corriente comprimida (11) que se alimenta a la corriente (1) para ser recirculada al reactor de hidrooxidación (2).

De la primera columna de destilación (4) se obtiene también una primera corriente de cola (12) que comprende agua, el producto de óxido de olefina y el resto de la porción del alcano. La primera corriente de cola (12) se alimenta a la columna de separación (24) de la que se obtiene una segunda corriente de cabeza (25) que comprende el alcano y que se recircula a la corriente (9) y/o a la corriente (23), y una segunda corriente de cola (26) que comprende agua y el óxido de olefina. La corriente (26) se alimenta a un tren de acabado (16) del que se obtiene una corriente de agua (17) y el producto de óxido de olefina purificado (18). De la parte superior de la columna de acabado (16) se puede obtener la corriente de efluente (19) que comprende gases residuales, incluidos olefina sin convertir, oxígeno y/o hidrógeno. Toda o una porción de la corriente (19) se puede alimentar por la tubería (20) al compresor (21) y del compresor (21) por la tubería de efluente (22) a la corriente de alimentación (5) para ser recirculada a la primera columna de destilación (4). Típicamente el resto de la corriente (19) no recirculada se purga a la atmósfera. También es posible enviar una porción de la primera corriente de cola por la tubería de alimentación (13) al calderín (14) del que se obtiene una corriente de

## ES 2 349 333 T3

efluente (15) que comprende alcano residual y olefina presentes en la primera corriente de cola, corriente de efluente (15) que se recircula al primer reactor de destilación (4).

5 Cualquier monoolefina que tenga 2 a aproximadamente 5 átomos de carbono es adecuada para el proceso de esta invención. La olefina puede contener exclusivamente átomos de carbono e hidrógeno o, alternativamente, la olefina puede estar sustituida en cualquiera de los átomos de carbono con un sustituyente inerte. En la presente memoria, el término "inerte" se refiere a un sustituyente que es sustancialmente no reactivo en el proceso de esta invención. Sustituyentes inertes adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, haluro, éter, éster, alcohol y restos aromáticos; preferiblemente restos cloro, éter C<sub>1-3</sub>, éster C<sub>1-3</sub> y alcohol C<sub>1-3</sub>. Ejemplos no limitativos de olefinas adecuadas para el proceso de esta invención incluyen propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno (2-metilpropeno), 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno, así como alcohol alílico, dialil éter, alil etil éter, butirato de alilo, acetato de alilo y cloruro de alilo. Preferiblemente la olefina es propileno.

15 La técnica anterior describe adecuadamente las relaciones molares de olefina, oxígeno, hidrógeno y cualquier diluyente opcional para la reacción de hidroxidación así como reactores adecuados y condiciones de proceso adecuadas, incluidas temperatura, presión y velocidades espaciales. Se hace referencia a las patentes WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, US 6.255.499, WO 03/062196, que se incorporan en la presente memoria como referencia. Para eficacia de la descripción, a continuación se resumen las condiciones adecuadas de un proceso de hidroxidación.

20 Típicamente, la cantidad de olefina es mayor que aproximadamente 1, preferiblemente mayor que aproximadamente 2 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 10 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente adicional (el diluyente se describe más adelante). Típicamente, la cantidad de olefina es menor que aproximadamente 99, preferiblemente menor que aproximadamente 80 y más preferiblemente menor que aproximadamente 60 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional.

30 Cualquier fuente de oxígeno es aceptable para la etapa de hidroxidación, incluidos aire u oxígeno molecular sustancialmente puro. Se prefiere oxígeno molecular. La cantidad de oxígeno empleado puede variar dentro de un amplio intervalo, como se describe en la técnica. Preferiblemente, la cantidad de oxígeno es mayor que aproximadamente 0,01, preferiblemente mayor que aproximadamente 1 y más preferiblemente mayor que 5 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. Preferiblemente, la cantidad de oxígeno es menor que aproximadamente 30, preferiblemente menor que aproximadamente 25 y más preferiblemente menor que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. Por encima de aproximadamente 20 por ciento en moles, la concentración de oxígeno puede estar dentro del intervalo inflamable para mezclas de olefina-oxígeno-hidrógeno.

40 Se puede alimentar a la etapa de hidroxidación cualquier fuente de hidrógeno incluidos, por ejemplo, hidrógeno molecular obtenido por deshidrogenación de hidrocarburos y alcoholes o hidrógeno generado *in situ* en el reactor de oxidación de la olefina, por ejemplo, por deshidrogenación de alcanos, como propano o isobutano, o de alcoholes, como isobutanol. La cantidad traza de hidrógeno presente en el aire es despreciable para proporcionar la cantidad necesaria de hidrógeno al proceso de esta invención. Se debe alimentar al proceso o generar *in situ* en el proceso una fuente de hidrógeno adicional. Las cantidades adecuadas de hidrógeno son típicamente mayores que aproximadamente 0,01, preferiblemente mayores que aproximadamente 0,1 y más preferiblemente mayores que aproximadamente 3 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. Las cantidades adecuadas de hidrógeno son típicamente menores que aproximadamente 50, preferiblemente menores que aproximadamente 30 y más preferiblemente menores que aproximadamente 20 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional.

50 Opcionalmente puede ser deseable emplear en el proceso de hidroxidación un diluyente gaseoso que proporciona beneficiosamente un medio de eliminar o disipar la exotermia de la reacción. Además, el diluyente proporciona un régimen aumentado de concentraciones en el que los agentes reaccionantes no son inflamables. Los diluyentes gaseosos adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, helio, nitrógeno, argón, metano, dióxido de carbono, vapor de agua y mezclas de estos gases. La cantidad de diluyente gaseoso es típicamente mayor que 0, preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1 y más preferiblemente mayor que aproximadamente 15 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente. La cantidad de diluyente es típicamente menor que aproximadamente 90, preferiblemente menor que aproximadamente 80 y más preferiblemente menor que aproximadamente 70 por ciento en moles, basado en los moles totales de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente.

60 El catalizador empleado en la etapa de hidroxidación de esta invención es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en las patentes EP-A1-0709360, WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, US 6.255.499, WO 03/062196, WO 96/02323, WO 97/25143 y WO 97/47386, que se incorporan en la presente memoria como referencia. Preferiblemente el catalizador de hidroxidación comprende oro, plata, uno o más metales nobles, uno o más lantánidos o una mezcla de estos metales, depositados sobre un soporte que contiene titanio. Los metales nobles incluyen rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, preferiblemente paladio y/o platino. Los lantánidos incluyen lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, tulio, iterbio y lutecio, preferiblemente lantano, erbio y lutecio, o una mezcla de estos metales. El metal catalizador más preferido comprende oro solo u oro y plata, comprendiendo opcionalmente en ambos casos uno o más me-

## ES 2 349 333 T3

tales nobles o lantánidos. Como se describe en la técnica, la carga total de metal catalizador (esto es, oro, plata, metales nobles y/o lantánidos) es típicamente mayor que aproximadamente 0,001 por ciento en peso [10 partes por millón (ppm)] y típicamente menor que aproximadamente 10 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador.

5

El soporte que contiene titanio puede comprender cualquiera de los soportes conocidos operativos en procesos de hidroxidación, por ejemplo, titania, titania-sílice, un titanosilicato, titanio disperso en sílice o alúmina, titanio disperso en un silicato de un metal promotor (definiéndose metales promotores más adelante), titanatos de un metal promotor, así como mezclas de los soportes antes mencionados. En una realización más preferida, el soporte que  
10 contiene titanio comprende un titanosilicato poroso, lo más preferiblemente un titanosilicato cristalino microporoso de estructura cristalográfica MFI.

Opcionalmente el catalizador de hidroxidación comprende además uno o más promotores seleccionados del grupo que consiste en metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos, actínidos y mezclas de estos metales. Preferi-  
15 blemente el promotor se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, bario, erbio, lutecio y mezclas de estos metales. Como se describe en la técnica, la carga total de promotor(es) es típicamente mayor que aproximadamente 0,001 por ciento en peso [10 partes por millón (ppm)] y típicamente menor que aproximadamente 20 por ciento en peso, basado en el peso total del catalizador.

La etapa de hidroxidación se puede realizar en un reactor de cualquier diseño convencional, capaz de manejar un proceso exotérmico en fase gaseosa. Los diseños de reactores preferidos incluyen reactores de lecho fijo, de carcasa y tubo, lecho fluidizado y de lecho móvil, así como reactores oscilantes construidos de una pluralidad de lechos catalíticos conectados en paralelo y usados de una manera alternativa.

Las condiciones del proceso en la etapa de hidroxidación varían considerablemente dentro de un régimen inflamable y no inflamable. Es beneficioso reconocer las condiciones que diferencian entre mezclas inflamables y no inflamables de olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional. En consecuencia, se debe construir o consultar un diagrama de composiciones que muestre el intervalo inflamable y no inflamable de composiciones de reaccionantes a la temperatura y presión deseadas de funcionamiento. Se cree que las mezclas de agentes reaccionantes más preferidas, especificadas anteriormente, se encuentran fuera del régimen inflamable cuando el procedimiento funciona a las temperaturas y presiones más preferidas especificadas a continuación. Sin embargo, es posible el funcionamiento dentro del régimen inflamable, cuando se diseña por un experto en la materia.

Usualmente la etapa de hidroxidación se realiza a una temperatura mayor que aproximadamente 140°C, preferiblemente mayor que aproximadamente 160°C. Usualmente la etapa de hidroxidación se realiza a una temperatura menor que aproximadamente 300°C, preferiblemente menor que aproximadamente 280°C. Usualmente la presión varía de aproximadamente la presión atmosférica a aproximadamente 3.448 kPa. La velocidad espacial horaria gaseosa (GHSV) de la olefina puede variar dentro de un amplio intervalo, pero típicamente es mayor que aproximadamente 10 ml de olefina por mol de catalizador y hora ( $\text{h}^{-1}$ ), preferiblemente mayor que aproximadamente 100  $\text{h}^{-1}$  y más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.000  $\text{h}^{-1}$ . Típicamente la GHSV de la olefina es menor que aproximadamente 50.000  $\text{h}^{-1}$ , preferiblemente menor que aproximadamente 35.000  $\text{h}^{-1}$  y más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000  $\text{h}^{-1}$ . La velocidad espacial horaria gaseosa (GSHV) total de la corriente de alimentación que comprende olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional también puede variar dentro de un amplio intervalo, pero típicamente es mayor que aproximadamente 10 ml de gas por ml de catalizador y hora ( $\text{h}^{-1}$ ), preferiblemente mayor que aproximadamente 100  $\text{h}^{-1}$  y más preferiblemente mayor que aproximadamente 1.000  $\text{h}^{-1}$ . Típicamente la GSHV total de la corriente de alimentación que comprende olefina, oxígeno, hidrógeno y diluyente opcional es menor que aproximadamente 50.000  $\text{h}^{-1}$ , preferiblemente menor que aproximadamente 35.000  $\text{h}^{-1}$  y más preferiblemente menor que aproximadamente 20.000  $\text{h}^{-1}$ . Las velocidades espaciales gaseosas por hora de los componentes oxígeno, hidrógeno y diluyente pueden determinarse a partir de la velocidad espacial de la olefina, teniendo en cuenta las relaciones molares relativas deseadas.  
50

La corriente gaseosa de efluente que sale del reactor de hidroxidación comprende óxido de olefina, agua (que es un coproducto de la hidroxidación de la olefina, un subproducto de la combustión de la olefina y un subproducto de la combustión de hidrógeno), olefina reaccionante sin convertir, hidrógeno y diluyente opcional que se haya podido usar, así como subproductos de oxidación (por ejemplo, propanal, monóxido de carbono y dióxido de carbono). Típicamente la concentración de óxido de olefina en la corriente del efluente que sale del reactor de hidroxidación es relativamente baja, variando de mayor que aproximadamente 0,05 por ciento en volumen a menor que aproximadamente 10 por ciento en volumen, basado en el volumen total de la corriente del efluente. Típicamente la concentración de agua (vapor de agua) en la corriente del efluente del reactor de hidroxidación es mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en volumen y menor que aproximadamente 15 por ciento en volumen, basado en el volumen total de la corriente del efluente. Típicamente la concentración de olefina sin convertir en la corriente del efluente del reactor de hidroxidación es mayor que aproximadamente 1 por ciento en volumen y menor que aproximadamente 80 por ciento en volumen, basado en el volumen total de la corriente del efluente. Típicamente la concentración de oxígeno en la corriente del efluente del reactor de hidroxidación es mayor que aproximadamente 1 por ciento en volumen y menor que aproximadamente 80 por ciento en volumen, basado en el volumen total de la corriente del efluente. Típicamente la concentración de hidrógeno en la corriente del efluente del reactor de hidroxidación es mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en volumen y menor que aproximadamente 20 por ciento en volumen,  
65

## ES 2 349 333 T3

basado en el volumen total de la corriente del efluente. Típicamente el diluyente se emplea en una concentración que varía de 0 a menos de aproximadamente 70 por ciento en volumen, basado en el volumen total de la corriente del efluente.

5 El efluente gaseoso del reactor de hidrooxidación se alimenta a la primera columna de destilación en cualquier punto a lo largo de la columna, desde el fondo de la columna hasta una altura de aproximadamente 1/3 desde el fondo. Las columnas de destilación adecuadas incluyen columnas de platos y columnas de relleno. No hay limitación en cuanto al tipo de relleno, ejemplos adecuados del cual incluyen relleno estructurado o depositado hecho de metal o material cerámico compatible con las sustancias químicas y condiciones de procesamiento aquí descritas. Los expertos en la técnica pueden diseñar la primera columna de destilación para acomodarla a los componentes líquidos y gaseosos específicos empleados y a las cargas deseadas de líquido y gas. Típicamente el número teórico de platos de la primera columna de destilación varía de aproximadamente 6 a aproximadamente 50, preferiblemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 20. La temperatura en el fondo de la primera columna de destilación, donde se alimenta la corriente del efluente del reactor de hidrooxidación, es típicamente mayor que aproximadamente 35°C, preferiblemente mayor que aproximadamente 45°C, pero menor que aproximadamente 125°C y preferiblemente menor que aproximadamente 100°C. La presión en el fondo es típicamente mayor que aproximadamente 345 kPa, preferiblemente mayor que aproximadamente 1.034 kPa, pero típicamente menor que aproximadamente 3.446 kPa y preferiblemente menor que aproximadamente 2.412 kPa. La temperatura en la parte superior queda determinada por la temperatura de condensación del componente del reflujo a la presión de funcionamiento. La presión de la primera corriente de cabeza que sale de la parte superior de la primera columna de destilación es deseablemente similar a la presión en el reactor de hidrooxidación para minimizar requisitos de compresión de la corriente gaseosa recirculada al reactor de hidrooxidación. Así, la primera corriente de cabeza sale de la columna de destilación a una presión típicamente mayor que aproximadamente 345 kPa, preferiblemente mayor que aproximadamente 1.034 kPa, pero típicamente menor que aproximadamente 3.446 kPa y preferiblemente menor que aproximadamente 2.412 kPa.

Es necesario que la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación contenga un reflujo líquido de un agente de rectificación. En la presente memoria, el término “agente de rectificación” se refiere a un compuesto que facilita la separación de componentes de una mezcla durante su destilación. En este caso, el óxido de olefina está relativamente diluido en la corriente gaseosa del efluente de la hidrooxidación y el agente de rectificación facilita la separación del óxido de olefina de dicha corriente. Preferiblemente el agente de rectificación es un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición normal igual o mayor que el punto de ebullición normal de la olefina y menor que el punto de ebullición normal del óxido de olefina. El término “hidrocarburo alifático” se refiere a un compuesto orgánico que contiene exclusivamente átomos de carbono e hidrógeno, preferiblemente en este caso un alcano (esto es, un hidrocarburo que tiene cada átomo de carbono unido covalentemente a cuatro átomos, esto es, un hidrocarburo saturado) o un alqueno (esto es, un hidrocarburo que contiene por lo menos un doble enlace insaturado carbono=carbono). El término “punto de ebullición normal” se define como la temperatura a la que la fase líquida de un compuesto está en equilibrio con su fase de vapor a una presión de 1 atmósfera (101 kPa). Ejemplos no limitativos de hidrocarburos alifáticos adecuados como agentes de rectificación incluyen alcanos  $C_{4-8}$ , como butano, pentano, hexano, ciclohexano, heptano y octano, y alquenos  $C_{3-8}$ , como propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno y octeno, incluidas todas las formas isómeras de los alcanos y alquenos antes mencionados.

Si se usa un alqueno como agente de rectificación, se prefiere claramente seleccionar la misma olefina que la olefina reaccionante del proceso de hidrooxidación, por ejemplo, propileno en el proceso preferido, porque cualquier otro alqueno podría ser reactivo en el proceso de hidrooxidación si se recircula a través del reactor de hidrooxidación, con lo que se complica innecesariamente todo el proceso. Si se elige un alcano como agente de rectificación, aquél debe ser sustancialmente inerte con respecto al proceso de hidrooxidación. En las condiciones de la reacción de hidrooxidación, típicamente los alcanos son inertes. Notablemente, un alcano que tiene un punto de ebullición normal mayor que el punto de ebullición normal de la olefina reaccionante demandará menos energía (refrigeración/enfriamiento) tras la condensación, en comparación con la propia olefina. Por ejemplo, en el proceso preferido en el que la olefina es propileno, el butano se puede condensar simplemente con refrigeración con agua, mientras que el propileno requiere un medio de refrigeración. En consecuencia, se puede preferir por consideraciones energéticas usar un alcano, por ejemplo, butano, como agente de rectificación.

55 Convenientemente se emplea cualquier diseño convencional que proporcione el reflujo líquido en la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación. Una realización preferida comprende un condensador vertical exterior a la columna de destilación con un conducto para aportar el agente de rectificación resultante en fase líquida a la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación. En general, el condensador funciona a una temperatura suficiente para condensar el agente de rectificación; por lo tanto esta temperatura depende del agente de rectificación específico empleado y de su temperatura de licuación a la presión de funcionamiento. Deseablemente la presión se mantiene lo más próxima que lo permitan las condiciones de funcionamiento a la presión en el reactor de hidrooxidación, que típicamente es mayor que aproximadamente 345 kPa y menor que aproximadamente 3.446 kPa.

65 Se puede alimentar a la primera columna de destilación cualquier cantidad de agente de rectificación siempre que se obtenga un reflujo líquido suficiente para facilitar la separación del óxido de olefina de la corriente de efluente de la hidrooxidación. Ventajosamente la cantidad de agente de rectificación es suficiente para separar esencialmente todo, esto es, más del 95 por ciento en moles, preferiblemente más del 99 por ciento en moles del óxido de olefina en el fondo de la primera columna de destilación. Los expertos en la técnica conocen cómo determinar la cantidad adecuada

## ES 2 349 333 T3

de agente de rectificación a alimentar a la primera columna de destilación teniendo en cuenta parámetros de la destilación específica empleada. Para realizar esta separación, se emplea ventajosamente una relación de reflujo mayor que aproximadamente 0,1/1 y menor que aproximadamente 10/1. Se define relación de reflujo como la relación ponderal de reflujo líquido en la columna a flujo ascendente procedente de la columna. La relación de reflujo es preferiblemente mayor que aproximadamente 0,1/1 y menor que aproximadamente 5/1, más preferiblemente menor que aproximadamente 1/1. El reflujo líquido puede ser proporcionado mediante una corriente líquida obtenida del condensador o una corriente de reposición proporcionada por una alimentación distinta a la columna de destilación. Se deben tomar precauciones de seguridad para asegurar que la corriente gaseosa que sale del condensador y que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno, diluyente opcional y agente de rectificación (alcano), si lo hubiera, no comprenda una mezcla inflamable. Los expertos en la técnica conocen cómo determinar qué mezclas son inflamables y qué mezclas son no inflamables, como se ha indicado anteriormente.

Del fondo de la primera columna de destilación sale una primera corriente de cola que comprende agua, óxido de olefina y opcionalmente olefina sin convertir y/o agente de rectificación (como un alcano). Esta primera corriente de cola comprende típicamente de más de aproximadamente 50 a menos de aproximadamente 90 por ciento en moles de agua, de más de aproximadamente 10 a menos de aproximadamente 50 por ciento en moles de óxido de olefina, de más de aproximadamente 0 a menos de aproximadamente 1 por ciento en moles de olefina sin convertir y de más de 0 a menos de aproximadamente 20 por ciento en moles de agente de rectificación (como un alcano). Opcionalmente se puede enviar a un calderín de diseño convencional una porción de la primera corriente de cola. La porción de la primera corriente de cola enviada al calderín puede variar de 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la primera corriente de cola. Si se usa, el calderín funciona a una temperatura y presión suficientes para recuperar la olefina sin convertir y/o el agente de rectificación que pudieran estar presentes en la primera corriente de cola para ser recirculados a la primera columna de destilación.

Si se emplea la propia olefina reaccionante como agente de rectificación del reflujo líquido, entonces se alimenta total o parcialmente la primera corriente de cola que comprende agua y óxido de olefina a un tren de acabado de una o más columnas de destilación, capaz de separar del agua el óxido de olefina hasta el grado deseado de pureza del producto. Diseños adecuados incluyen columnas de platos y de relleno, prefiriéndose las de relleno, similares a las descritas anteriormente. La primera columna de acabado contiene típicamente aproximadamente 10 a aproximadamente 50 platos teóricos y funciona preferiblemente a una temperatura mayor que aproximadamente -30°C y menor que aproximadamente 140°C y a una presión que varía de aproximadamente 55 kPa a aproximadamente 413 kPa. De la primera columna de acabado se obtiene una segunda corriente de cola que comprende agua; típicamente la corriente de agua se desecha. De la primera columna de acabado se obtiene una segunda corriente de cabeza que consiste sustancialmente en óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno. El producto de óxido de propileno tiene típicamente una pureza mayor que aproximadamente 60 por ciento en peso, preferiblemente mayor que aproximadamente 75 por ciento en peso y más preferiblemente mayor que aproximadamente 90 por ciento en peso, basado en el peso total de la corriente de óxido de olefina. El producto de óxido de olefina es adecuado para su venta o para una purificación posterior, según se desee.

Si se usa un agente de rectificación distinto de la propia olefina, por ejemplo, un alcano, entonces se alimenta total o parcialmente la primera corriente de cola que comprende agua, óxido de olefina y agente de rectificación a una columna de separación de la que se obtiene una segunda corriente de cabeza que comprende el agente de rectificación que se recircula a la primera columna de destilación y/o al reactor de hidroxidación. De la columna de separación se obtiene una segunda corriente de cola que comprende agua y óxido de propileno. La columna de separación funciona a cualquier temperatura y presión suficientes para separar del agua y óxido de olefina el agente de rectificación. En una realización preferida en la que la primera corriente de cola comprende agua, óxido de propileno y butano, la columna de separación funciona típicamente a una temperatura mayor que aproximadamente -30°C y menor que aproximadamente 140°C y a una presión mayor que aproximadamente 55 kPa y menor que aproximadamente 2.500 kPa. La segunda corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina obtenido de la columna de separación se alimenta al tren de acabado, como se ha descrito anteriormente. En este diseño, del tren de acabado se obtiene una tercera corriente de cola que comprende agua y una tercera corriente de cabeza que consiste esencialmente en óxido de olefina, preferiblemente óxido de propileno.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención descrita en la presente memoria; sin embargo, no se debe considerar en modo alguno que estos ejemplos limitan la invención. Basándose en la descripción de la presente memoria, los expertos podrán variar los parámetros de la invención para producir una diversidad de realizaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones.

### Ejemplo 1

Con referencia a la figura 1 y a la tabla 1, se prepara de acuerdo con la descripción de la patente US 6.255.499 un catalizador (61.800 kg) que comprende oro depositado sobre un soporte de titanosilicato microporoso y después se carga en un reactor de flujo continuo y lecho fijo de 137 m<sup>3</sup> de volumen (figura 1, unidad 2). El catalizador se emplea en una hidroxidación de propileno con oxígeno en presencia de hidrógeno para formar óxido de propileno y agua como coproducto. Se inicia un flujo de hidrógeno (10 por ciento en volumen en nitrógeno). El reactor se calienta desde la temperatura ambiente hasta 250°C a una velocidad de 120°C/hora, se mantiene a 250°C durante 1 hora y después se enfría a 100°C. El reactor se alimenta después con nitrógeno, se calienta hasta 160°C y se mantiene a esta temperatura durante una hora. Después se reduce la temperatura a 140°C y se introduce una alimentación que comprende propileno,

## ES 2 349 333 T3

oxígeno e hidrógeno (figura 1, corriente de entrada 1). Durante todo el ensayo se mantiene la temperatura del proceso a 160°C y la presión del proceso a 1.992-2.082 kPa. La selectividad con respecto al óxido de propileno es 95,8 por ciento en moles, basado en moles de propileno convertido. La relación molar de agua a óxido de propileno en la corriente del efluente es 4,2/1.

5

La corriente gaseosa de efluente (3) procedente del reactor de hidrooxidación (2) se procesa como se muestra en la figura 1, alimentándose a una primera columna de destilación (4) que contiene 25 platos teóricos. Se obtiene propileno líquido condensando propileno no convertido y de reposición en un condensador exterior (7). El propileno líquido se alimenta por la corriente 8 a la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación como reflujo líquido para facilitar la rectificación del óxido de propileno de la corriente gaseosa de efluente. Con referencia a la tabla 1, la relación de reflujo de la columna de destilación se calcula dividiendo el caudal de la corriente líquida (8) por el caudal de la corriente gaseosa (9), es decir,  $305,9/812,3 = 0,38/1$ . La columna de destilación funciona a una temperatura de 38°C y una presión de 1.965 kPa en la parte superior de la columna y a una temperatura de 104°C y una presión de 1.983 kPa en el fondo de la columna. Del fondo de la primera columna de destilación (4) se recupera una corriente líquida (12) que se alimenta al tren de acabado (columna 16) para separar una corriente de agua (17), una corriente de óxido de propileno purificado (18) y una corriente que comprende principalmente propileno sin convertir que, en este ejemplo, se recircula por la tubería 20 a la columna de destilación. (La corriente 19 es una corriente de purga a la atmósfera, cuyo balance de materia en este ejemplo es eficazmente cero). La columna de acabado (16) contiene 15 platos teóricos y funciona a una temperatura de 117°C en el fondo de la columna y 34°C en la parte superior de la columna y a una presión de 188 kPa en el fondo de la columna y 172 kPa en la parte superior de la columna. La tabla 1 indica, con referencia a la figura 1, fracciones en masa de los componentes de las corrientes de entrada y salida y condiciones del proceso del ejemplo antes identificado de la invención.

10

15

20

Los datos indicados en la tabla 1 se obtienen de un programa de simulación del proceso con software Aspen®, disponible de Aspen Technology Inc., Cambridge, Massachusetts, USA, específicamente el simulador Aspen Plus, versión 2004.1. El programa usa un conjunto licenciado de RK-Aspen que usa métodos referenciados de tablas de dos líquidos no aleatorios (NRTL) y vapor de agua. Se usan datos de la bibliografía para determinar propiedades físicas de mezclas específicas para uso en modelos de una ecuación de estado y coeficientes de actividad, que se usan en la simulación.

25

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1. Fracciones en masa de las corrientes de entrada y salida \*

Fracción en masa	1	3	5	6	8	9	11	12	17	18	20
H <sub>2</sub> O	0,0014	0,0137	0,0000	0,0017	0,0037	0,0009	0,0009	0,5449	1,0000	0,0123	0,0048
H <sub>2</sub>	0,0027	0,0014	0,0000	0,0010	0,0000	0,0014	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
N <sub>2</sub>	0,0107	0,0107	0,0000	0,0081	0,0005	0,0108	0,0108	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O <sub>2</sub>	0,0850	0,0704	0,0000	0,0537	0,0055	0,0714	0,0714	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ar	0,0336	0,0336	0,0000	0,0257	0,0026	0,0341	0,0341	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH <sub>4</sub>	0,0185	0,0185	0,0000	0,0144	0,0023	0,0188	0,0188	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,0112	0,0124	0,0000	0,0102	0,0037	0,0126	0,0126	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,8312	0,8233	0,9900	0,8790	0,9741	0,8442	0,8442	0,0113	0,0000	0,0007	0,3766
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0056	0,0055	0,0100	0,0061	0,0072	0,0057	0,0057	0,0001	0,0000	0,0000	0,0023
PO	0,0001	0,0105	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,4437	0,0000	0,9867	0,6160
Caudal total (kg/s)	824,8	824,8	6,9	1.111,4	305,9	812,3	812,3	19,4	10,5	8,4	0,6
Temperatura (°K)	330,7	323,2	263,2	311,1	307,6	307,6	332,2	376,8	391,5	323,2	306,7
Presión (kPa)	2.096	1.993	2.068	1.965	1.965	1.965	2.103	1.983	188	174	172

(\*) Los números de las corrientes se refieren a la figura 1

## ES 2 349 333 T3

El proceso integrado de las etapas del proceso antes mencionado produce vapor de agua valorado en  $5,04 \times 10^{10}$  calorías por hora (cal/h) procedente del proceso de hidrooxidación y requiere  $7,13 \times 10^{10}$  cal/h a 25°C para el condensador exterior.

- 5 El óxido de propileno recuperado como corriente de cabeza (18) de la columna de acabado tiene una pureza de 98,7 por ciento en peso, basado en el peso total de la corriente de cabeza (18). Con una purificación adicional, el óxido de propileno recuperado se puede purificar hasta una pureza de 99 por ciento en peso.

### Ejemplo 2

10 Con referencia a la figura 2 y a la tabla 2, se repite el ejemplo 1 con la excepción de que en lugar de un reflujo líquido de propileno, se alimenta n-butano al condensador exterior (7) para dar un reflujo líquido de butano (8) para la primera columna de destilación (4) y se coloca una columna de separación (24) entre la primera columna de destilación (4) y el tren de acabado (16). En la etapa de hidrooxidación la selectividad con respecto al óxido de propileno es 96,9  
15 por ciento en moles, basado en moles de propileno convertido. La relación molar de agua a óxido de propileno en la corriente de efluente de la hidrooxidación es 4,3/1. La primera corriente de efluente de la hidrooxidación (3) se alimenta a la primera columna de destilación (4) que usa butano como agente de rectificación. Una primera corriente de cabeza (6) que comprende propileno, oxígeno, hidrógeno, butano y diversos diluyentes inertes, obtenida de la primera columna de destilación (4), se alimenta al condensador (7) y se divide en una corriente líquida de butano  
20 (8) que se recircula a la columna de destilación para uso como agente de rectificación, y una corriente gaseosa (9) que contiene propileno sin convertir, oxígeno, hidrógeno y butano, que se recircula al reactor de hidrooxidación. Con relación a la tabla 2, la relación de reflujo de la columna de destilación se calcula dividiendo el caudal de la corriente líquida (8) por el caudal de la corriente gaseosa (9), es decir,  $313,3/495,3 = 0,63/1$ . La columna de destilación funciona a una temperatura de 59,5°C y una presión de 1.689 kPa en la parte superior de la columna y a una temperatura de  
25 87,5°C y una presión de 1.707 kPa en el fondo de la columna. Una primera corriente de cola (12) que comprende agua, óxido de propileno, óxido de propileno y butano y que se obtiene de la primera columna de destilación (4) se alimenta a la columna de separación (24) para obtener de ésta una corriente de cabeza (25) que comprende principalmente propileno sin convertir y butano y que se recircula al reactor de hidrooxidación (2), y una segunda corriente de cola (26) que comprende agua y óxido de propileno y que se alimenta al tren de acabado (16) para obtener una corriente  
30 de óxido de propileno purificado (18). La columna de separación (24) funciona a 85,7°C y 1.707 kPa para recuperar la segunda corriente de cabeza (25) que comprende propileno y butano que se recircula al proceso de hidrooxidación, y una segunda corriente de cola (26) que comprende agua y óxido de propileno. Con referencia a la figura 2, la tabla 2 relaciona fracciones en masa de los componentes de las corrientes de entrada y salida y condiciones del proceso.

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

Tabla 2. Fracciones en masa de los componentes y condiciones del proceso del ejemplo 2 \*

Fracción en masa	1	3	5	6	8	9	11	12	23	25	26
H <sub>2</sub> O	0,0020	0,0123	0,0000	0,0014	0,0023	0,0008	0,0065	0,0245	0,0000	0,0127	0,3163
H <sub>2</sub>	0,0023	0,0012	0,0000	0,0014	0,0000	0,0023	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
N <sub>2</sub>	0,0086	0,0086	0,0000	0,0104	0,0005	0,0164	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O <sub>2</sub>	0,0727	0,0603	0,0000	0,0736	0,0056	0,1156	0,0610	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ar	0,0254	0,0254	0,0000	0,0310	0,0024	0,0487	0,0257	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH <sub>4</sub>	0,0145	0,0145	0,0000	0,0180	0,0021	0,0278	0,0147	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,0096	0,0106	0,0000	0,0139	0,0043	0,0198	0,0107	0,0005	0,0000	0,0005	0,0000
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,3401	0,3333	0,9900	0,4424	0,3689	0,4964	0,3444	0,1679	0,0000	0,1747	0,0000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0040	0,0039	0,0100	0,0051	0,0046	0,0055	0,0040	0,0023	0,0000	0,0024	0,0000
PO	0,0001	0,0091	0,0000	0,0004	0,0008	0,0002	0,0001	0,0186	0,0000	0,0000	0,4807
n-Butano	0,5208	0,5208	0,0000	0,4023	0,6084	0,2665	0,5231	0,7860	1,0000	0,8095	0,2030
Caudal total (kg/s)	949,9	949,9	6,9	801,5	313,2	495,3	939,0	461,6	0,1	443,7	17,9
Temperatura (°K)	340,8	323,2	263,2	332,5	318,4	318,4	343,2	360,6	298,2	358,7	358,7
Presión (kPa)	2.096	1.993	2.068	1.689	1.689	1.689	2.103	1.707	2.068	1.707	1.707

(\*) Lo números de las corrientes se refieren a la figura 2

## ES 2 349 333 T3

Todo el vapor de agua producido en la reacción de hidrooxidación se consume en los cambiadores de calor (calderines de las columnas de recuperación de óxido de propileno de este proceso). El enfriamiento requiere  $1,26 \times 10^{11}$  calorías a  $35^{\circ}\text{C}$  en el condensador externo de butano.

- 5 La corriente de cola de la columna de separación (26) se alimenta al tren de acabado (16), que funciona como en el ejemplo 1, para su purificación posterior y recuperación de agua en la corriente de cola (17), óxido de propileno en la corriente de cabeza (18) y n-butano en la corriente de cabeza (20). El óxido de propileno de la corriente de cabeza (18) tiene una pureza mayor que 90 por ciento en peso.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 349 333 T3

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado de hidrooxidación de una olefina para formar una corriente de efluente de la hidrooxidación que comprende el óxido de olefina y separar de la corriente de efluente de la hidrooxidación el óxido de olefina, comprendiendo el proceso las etapas de:
- (a) poner en contacto una olefina reaccionante en fase gaseosa en un reactor de hidrooxidación con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones suficientes para obtener una corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa que comprende el óxido de olefina, oxígeno e hidrógeno;
  - (b) alimentar la corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa a una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de un agente de rectificación en la sección 1/3 superior de la columna;
  - (c) separar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, y una primera corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina; y
  - (d) alimentar la primera corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina a un tren de acabado para obtener de éste una corriente que comprende el producto de óxido de olefina.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de rectificación es un hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición normal igual o mayor que el punto de ebullición normal del óxido de olefina.
3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que la olefina es propileno y el óxido de olefina es óxido de propileno.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el agente de rectificación es propileno o butano.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador de hidrooxidación comprende oro, plata, uno o más metales nobles, uno o más lantánidos o una mezcla de estos metales, depositados sobre un soporte que contiene titanio.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el soporte que contiene titanio comprende un titanosilicato poroso.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la corriente del efluente del reactor de hidrooxidación comprende de más de 0,05 a menos de 10 por ciento de óxido de olefina, de más de 0,1 a menos de 15 por ciento de agua, de más de 1 a menos de 80 por ciento de olefina sin convertir, de más de 0,5 a menos de 20 por ciento de oxígeno, de más de 0,1 a menos de 20 por ciento de hidrógeno y de más de 0 a menos de 70 por ciento de diluyente (todos los porcentajes en volumen).
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la primera columna de destilación comprende 6 a 50 platos teóricos.
9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la primera columna de destilación funciona con una relación de reflujo de aproximadamente 0,1/1 a aproximadamente 10/1.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la primera columna de destilación funciona a una temperatura en el fondo mayor que 35°C y menor que 125°C y a una presión mayor que 345 kPa y menor que 3.446 kPa.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el tren de acabado comprende por lo menos una columna de destilación que comprende 10 a 50 platos teóricos.
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el tren de acabado comprende una columna de destilación que funciona a una temperatura mayor que -30°C y menor que 140°C y a una presión mayor que 55 kPa y menor que 413 kPa.
13. El proceso integrado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de:
- (a) poner en contacto una olefina reaccionante en fase gaseosa en un reactor de hidrooxidación con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones suficientes para obtener una corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa que comprende el óxido de olefina, oxígeno e hidrógeno;
  - (b) alimentar la corriente de efluente de la hidrooxidación en fase gaseosa a una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de la olefina en la sección 1/3 superior de la columna;

## ES 2 349 333 T3

(c) separar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno, y una primera corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina;

5 (d) alimentar la primera corriente de cabeza a un condensador y retirar de éste una corriente gaseosa que comprende oxígeno, hidrógeno y una porción de la olefina sin convertir, y una corriente líquida que comprende el resto de la olefina sin convertir alimentada al condensador;

10 (e) recircular al reactor de hidrooxidación la corriente gaseosa procedente del condensador que comprende oxígeno, hidrógeno y una porción de la olefina sin convertir;

(f) recircular a la sección 1/3 superior de la columna de destilación la corriente líquida procedente del condensador que comprende el resto de la olefina sin convertir, para proporcionar el reflujo líquido;

15 (g) alimentar por lo menos una porción de la corriente de cola obtenida de la primera columna de destilación y que comprende agua y óxido de olefina a un tren de acabado para obtener de éste una segunda corriente de cabeza que comprende el óxido de olefina.

20 14. El proceso integrado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las etapas de:

(a) poner en contacto en fase gaseosa en un reactor de hidrooxidación una olefina reaccionante con oxígeno en presencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de hidrooxidación bajo condiciones suficientes para obtener una corriente gaseosa de efluente de la hidrooxidación que comprende óxido de olefina, agua, olefina sin convertir, oxígeno e hidrógeno;

25 (b) alimentar la corriente gaseosa de efluente de la hidrooxidación a una primera columna de destilación que proporciona un reflujo líquido de un alcano en la sección 1/3 superior de la columna;

30 (c) separar de la primera columna de destilación una primera corriente de cabeza que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno y una porción del alcano, y una primera corriente de cola que comprende agua, óxido de olefina y el resto del alcano;

35 (d) alimentar la primera corriente de cabeza a un condensador y obtener de éste una corriente gaseosa que comprende olefina sin convertir, oxígeno, hidrógeno y una porción del alcano alimentado al condensador, y una corriente líquida que comprende el resto del alcano alimentado al condensador;

(e) recircular la corriente gaseosa obtenida del condensador al reactor de hidrooxidación;

40 (f) recircular la corriente líquida obtenida del condensador a la sección 1/3 superior de la primera columna de destilación;

(g) alimentar la primera corriente de cola que comprende agua, óxido de olefina y el resto del alcano procedente de la primera columna de destilación a una columna de separación para obtener una segunda corriente de cabeza que comprende el alcano y una segunda corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina;

45 (h) recircular la segunda corriente de cabeza que comprende el alcano al reactor de hidrooxidación y/o a la primera columna de destilación; y

50 (i) alimentar la segunda corriente de cola que comprende agua y el óxido de olefina a un tren de acabado para obtener de éste una tercera corriente de cabeza que comprende el óxido de olefina.

55

60

65

FIG 1

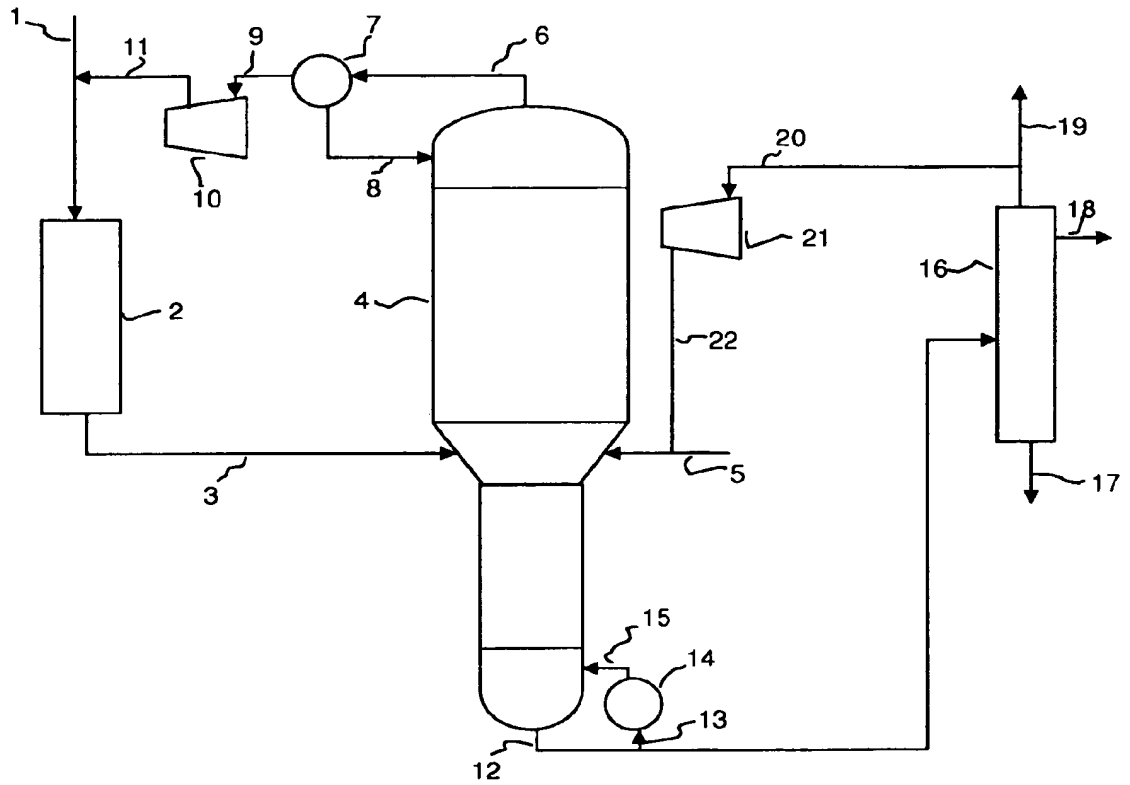


FIG 2

