



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0809180-3 B1

(22) Data do Depósito: 26/03/2008

(45) Data de Concessão: 08/12/2015

(RPI 2344)



* B R F I 0 8 0 9 1 8 0 B 1 *

(54) Título: "PROCESSO INTEGRADO PARA A HIDRO-OXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA"

(51) Int.Cl.: C07D 301/10; C07D 301/32

(30) Prioridade Unionista: 05/04/2007 US 60/921,947

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC

(72) Inventor(es): DAVID L. TRENT, KATHERINE PIVIDAL, JON SIDDALL, LANNY ROBBINS

"PROCESSO INTEGRADO PARA A HIDRO-OXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA".

Campo da invenção

Esta invenção refere-se a um processo integrado para
5 hidro-oxidar uma olefina com oxigênio na presença de
hidrogênio para formar uma corrente efluente
compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não
convertida, oxigênio e hidrogênio e subsequentemente
separar a corrente efluente de maneira a obter desta um
10 produto de óxido de olefina.

Antecedentes da invenção

Óxidos de olefina, tais como óxido de propileno, são
usados para alcoxilar álcoois para formar poliéter
polióis, que encontram utilidade amplamente divulgada na
15 manufatura de poliuretanos e elastômeros sintéticos.
Óxidos de olefina também são intermediários importantes
na manufatura de alquilenos glicólicos; tais como propileno
glicol, e alcanolaminas, tais como isopropanolamina, que
são úteis como solventes e tensoativos.

20 Nos últimos anos, diversas patentes divulgaram processos
em fase gasosa e líquida para a hidro-oxidação direta de
olefinas tendo três ou mais átomos de carbono (C3+) com
oxigênio na presença de hidrogênio para formar
correspondentes óxidos de olefina. Catalisadores para
25 tais processos são divulgados que compreendem ouro,
prata, metais nobres, tais como paládio e platina, e
elementos de terras raras, depositados sobre um suporte
contendo titânio, tal como, de titânia ou um
titanossilicato poroso. Patentes representativas
30 divulgando tais processos de hidro-oxidação incluem as
seguintes: 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, e WO 97/47386.

Em processos de hidro-oxidação em fase gasosa, uma
35 corrente efluente gasosa obtida do reator de hidro-
oxidação e compreendendo óxido de olefina, água, e
olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio é

tipicamente alimentada a uma torre ou coluna de arrefecimento contendo um absorvente líquido ou um adsorvente sólido, onde o óxido de olefina é seletivamente removido da corrente efluente. Técnica representativa divulgando os métodos de separação mencionados acima inclui US 4.990.632, US 5.532.384, e US 2003/0031624 A1.

Caso seja empregado um absorvente líquido, a corrente líquida resultante contendo o óxido de olefina dissolvido no absorvente é tipicamente alimentada a uma coluna de extração para recuperar o produto de óxido de olefina bruto. Neste método, tipicamente, uma grande quantidade de absorvente é requerida; o óxido de olefina é consideravelmente diluído; e, como consequência, as colunas de absorvente e extração são geralmente projetadas de maneira a manusear uma grande quantidade de líquido. Também, a coluna de extração poderá requerer um grande fornecimento de energia para atender aos requisitos de energia para separar o óxido de olefina do absorvente. Poderá resultar um ciclo de temperatura inaceitavelmente grande entre a coluna de absorvente e a coluna de extração, entre aquecer a mistura de óxido de olefina-absorvente na coluna de extração e subsequentemente resfriar o absorvente para reciclagem à coluna de absorvente. Ademais, a coluna de extração geralmente separa o produto de olefina bruta do volume absorvente, necessitando assim de uma terceira destilação para a recuperação de um óxido de olefina purificado.

Caso seja empregado o método de adsorvente sólido for usado, o processo é cíclico ao invés de contínuo, uma vez que o óxido de olefina adsorvido deve ser dessorvido da coluna em uma etapa separada. Ademais, em algum ponto o adsorvente fica saturado com o óxido de olefina e necessita ser regenerado. O método de adsorvente sólido poderá ser facilitado pelo uso de duas ou mais colunas de adsorção operadas em ciclos alternantes de adsorção e dessorção; porém, tal método em multi-colunas aumenta o

investimento de capital e os custos de operação.

Nem o método de adsorvente sólido nem o de adsorvente líquido é comercialmente satisfatório para a comercialização. Em vista do acima, a técnica beneficiar-se-ia de se integrar o processo de hidro-oxidação em fase gasosa com um método de separação de produto melhorado. Beneficamente, um tal processo deverá operar continuamente ao invés de intermitentemente; deverá evitar uma diluição inaceitável do produto de óxido de olefina; deverá reduzir as demandas de energia e reduzir a ciclagem de temperatura; e deverá reduzir até onde for possível o investimento de capital e custos operacionais.

Sumário da invenção

Esta invenção provê um processo integrado para hidro-oxidar uma olefina para formar uma corrente efluente de hidro-oxidação compreendendo um produto de óxido de olefina combinado com um processo para separar a corrente efluente para recuperar o produto de óxido de olefina. O processo desta invenção compreende as etapas de:

(a) contatar uma olefina reagente em um reator de hidro-oxidação em uma fase gasosa com oxigênio na presença de hidrogênio e na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio;

(b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa a uma primeira coluna de destilação que proveja para um refluxo líquido de um agente de retificação em uma seção 1/3 superior da coluna;

(c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira corrente de topo compreendendo olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio, e uma primeira corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina; e

(d) alimentar a corrente compreendendo água e o óxido de olefina a uma linha de acabamento para obter desta uma corrente consistindo essencialmente do produto de óxido

de olefina.

A invenção mencionada acima provê para um processo integrado para a hidro-oxidação em fase gasosa de uma olefina com oxigênio na presença de hidrogênio para
5 produzir uma corrente efluente compreendendo um óxido de olefina, água, e reagentes não convertidos incluindo olefina, oxigênio, e hidrogênio não convertidos, combinado com uma separação melhorada da corrente efluente de hidro-oxidação para obter o produto de óxido
10 de olefina. Vantajosamente, todas as etapas processuais poderão ser operadas continuamente para produtividade ótima. Adicionalmente, a etapa de separação desta invenção beneficemente evita uma diluição indesejável do óxido de olefina com um absorvente líquido; evita a
15 recuperação de um líquido absorvente; e evita uma ciclagem de temperatura associada com o uso de um absorvente líquido. Ademais, o estágio de separação desta invenção exige um fornecimento menor de energia e investimentos de capital e custos de operação reduzidos,
20 comparativamente com os métodos de separação com absorvente líquido e adsorvente sólido da técnica anterior.

Breve descrição dos desenhos

A seguir, a presente invenção será melhor descrita com
25 relação aos desenhos em anexo, nos quais:

A figura 1 mostra uma primeira concretização preferida desta invenção compreendendo um processo de hidro-oxidação em fase gasosa para reagir uma olefina com oxigênio na presença de hidrogênio e um catalisador de
30 hidro-oxidação para formar uma corrente efluente gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio; um estágio de destilação para recuperar uma corrente de fundo compreendendo água e o produto de óxido de olefina; e um
35 estágio de acabamento para recuperar um produto de óxido de olefina purificado; e

A figura 2 mostra uma segunda concretização preferida

desta invenção compreendendo um processo de hidro-oxidação em fase gasosa para reagir uma olefina com oxigênio na presença de hidrogênio e um catalisador de hidro-oxidação para formar uma corrente efluente gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio; um estágio de destilação para recuperar uma corrente de fundo compreendendo água, o produto de óxido de olefina, e um agente de retificação de alcano; um estágio de extração para separar água e o óxido de olefina do agente de retificação de alcano; e um estágio de acabamento para recuperar um produto de óxido de olefina purificado.

Descrição detalhada da invenção

Conforme sumarizado acima, a invenção provê para um processo integrado para a hidro-oxidação de uma olefina para formar uma corrente efluente de hidro-oxidação compreendendo um óxido de olefina, combinado com um processo melhorado para separar o óxido de olefina da corrente efluente de hidro-oxidação. O processo da invenção compreende as etapas de:

(a) contatar uma olefina reagente em um reator de hidro-oxidação em uma fase gasosa com oxigênio na presença de hidrogênio e na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio;

(b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa a uma primeira coluna de destilação que proveja para um refluxo líquido de um agente de retificação na seção 1/3 superior da coluna;

(c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira corrente compreendendo olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio, e uma primeira corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina; e

(d) alimentar a corrente compreendendo água e o óxido de olefina para uma linha de acabamento para obter da mesma

uma corrente compreendendo o produto de óxido de olefina. Em uma concretização preferida desta invenção, o agente de retificação compreende um hidrocarboneto alifático tendo um ponto de ebulição normal igual a ou maior que o ponto de ebulição normal do óxido de olefina. Preferivelmente, o agente de retificação é a mesma olefina usada no processo de hidro-oxidação, preferivelmente propileno. Alternativamente, o agente de retificação é um alcano C₄₋₈, mais preferivelmente butano ou isobutano.

Em uma outra concretização preferida desta invenção, o catalisador de hidro-oxidação compreendendo ouro, prata, um metal nobre, tal como paládio ou platina, um lantanídeo de terras raras, ou uma mistura destes depositado no suporte contendo titânio, compreende adicionalmente um promotor selecionado do grupo consistindo de elementos alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos de terras raras, actinídeos, e misturas destes. Notadamente, os lantanídeos de terras raras poderão funcionar como o metal ou promotor catalítico dependendo da forma dos outros componentes do catalisador. Especificamente, quando o catalisador compreender ouro, prata, e/ou outro metal nobre, os lantanídeos de terras raras serão geralmente considerados como agindo na forma de promotores. Quando ouro, prata, e/ou outros metais nobres estiverem ausentes, os lantanídeos de terras raras serão geralmente considerados como atuando no papel de metal catalítico primário.

Em uma primeira concretização preferida, o processo desta invenção compreende as etapas de:

(a) contatar uma olefina reagente em um reator de hidro-oxidação em uma fase gasosa com oxigênio na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio;

- (b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa a uma seção um terço (1/3) inferior de uma primeira coluna de destilação que proveja para um refluxo líquido em uma seção um terço (1/3) superior da coluna;
- 5 (c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira corrente de topo compreendendo olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio, e uma primeira corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina;
- (d) alimentar a primeira corrente de topo a um
10 condensador e extrair deste uma corrente gasosa compreendendo oxigênio, hidrogênio, e uma porção da olefina não convertida, e uma corrente líquida compreendendo o remanescente da olefina não convertida;
- (e) reciclar a corrente gasosa compreendendo oxigênio,
15 hidrogênio, e uma porção da olefina não convertida obtida do condensador ao reator de hidro-oxidação;
- (f) reciclar a corrente líquida compreendendo o remanescente da olefina não convertida obtida do condensador à seção a 1/3 superior da coluna de
20 destilação, para completar ou aumentar o refluxo de olefina líquida;
- (g) alimentar pelo menos uma porção da corrente de fundo da primeira coluna de destilação a uma linha de acabamento para obter desta uma segunda corrente de topo
25 compreendendo o óxido de olefina.
- Com relação à primeira concretização preferida mencionada acima, opcionalmente, olefina reagente adicional poderá ser adicionada à primeira coluna de destilação, preferivelmente, à seção 1/3 do meio da primeira coluna
30 de destilação, para completar ou aumentar o refluxo líquido de olefina. Como uma opção adicional, uma porção da primeira corrente de fundo compreendendo o óxido de olefina e água poderá ser alimentada a um refervedor do qual qualquer olefina não convertida presente na primeira
35 corrente de fundo é separada e reciclada à primeira coluna de destilação.
- Mais especificamente, com referência à figura 1, uma

corrente de alimentação de reagentes gasosos 1 compreendendo olefina, oxigênio, e hidrogênio, descrita daqui por diante, é alimentada a um reator de hidro-oxidação 2 contendo o catalisador de hidro-oxidação.

5 Saindo do reator de hidro-oxidação é uma corrente efluente 3 compreendendo óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio, que é alimentada a uma primeira coluna de destilação 4. Também alimentada à primeira coluna de destilação através de uma linha de

10 entrada de corrente de alimentação 5 é olefina reagente adicional. Saindo da primeira coluna de destilação 4 é uma primeira corrente de topo 6 compreendendo olefina não convertida, oxigênio, e hidrogênio, que é alimentada a um condensador 7 para a condensação de pelo menos uma porção

15 da olefina não convertida. Uma corrente efluente 8 obtida do condensador 7 compreendendo a porção condensada da olefina não convertida é reciclada à primeira coluna de destilação 4 para prover para um refluxo líquido de olefina na seção 1/3 superior da primeira coluna de

20 destilação 4. Nesta concretização da invenção, o agente de retificação é uma olefina idêntica àquela usada no processo de hidro-oxidação. Uma corrente efluente 9 obtida do condensador 7 compreendendo o remanescente não condensado da olefina não convertida, oxigênio, e

25 hidrogênio é alimentada a um compressor 10 do qual uma corrente resultante 11 é alimentada à corrente reagente 1 para reciclagem ao reator de hidro-oxidação 2.

Da primeira coluna de destilação 4, também é obtida uma primeira corrente de fundo 12 compreendendo água e o

30 produto de óxido de olefina, uma porção do qual poderá ser alimentada através de uma linha de alimentação 13 a um refulvedor 14 do qual é obtida uma corrente efluente 15 compreendendo qualquer olefina que possa estar presente na primeira corrente de fundo, a qual corrente

35 efluente 15 é reciclada à primeira coluna de destilação 4. O remanescente da primeira corrente de fundo 12 é alimentado a uma linha de acabamento, que poderá ser uma

ou mais colunas de destilação, p.ex., 16 da(s) qual(is) é obtida uma segunda corrente de fundo 17 compreendendo água. A água é tipicamente descartada. Também, obtida da segunda coluna de destilação 16 é uma corrente 18
5 compreendendo produto de óxido de propileno. Uma corrente efluente 19 compreendendo gases residuais, incluindo olefina não convertida, oxigênio, e/ou hidrogênio poderá ser obtida do topo da coluna de acabamento 16. Toda ou uma porção da coluna de topo 19 poderá ser alimentada
10 através de uma linha de alimentação 20 a um compressor 21, e do compressor 21 através de uma linha efluente 22 para dentro da corrente de alimentação 5 para reciclagem à primeira coluna de destilação 4. Qualquer remanescente da corrente de topo 19 não reciclado é tipicamente
15 purgado ("vented").

Em uma segunda concretização preferida, o processo desta invenção compreende as etapas de:

- (a) contatar em uma fase gasosa em um reator de hidro-oxidação uma olefina reagente com oxigênio na presença de
20 hidrogênio e na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-oxidação gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio, e hidrogênio;
- 25 (b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa a uma primeira coluna de destilação que provê para um refluxo líquido de um alcano na seção 1/3 superior da coluna;
- (c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira
30 corrente de topo compreendendo olefina não convertida, oxigênio, hidrogênio, e uma porção do alcano, e uma primeira corrente de fundo compreendendo água, óxido de olefina, e o restante do alcano;
- (d) alimentar a primeira corrente de topo a um
35 condensador e obter deste uma corrente gasosa compreendendo olefina não convertida, oxigênio, hidrogênio, e uma porção da alimentação de alcano ao

- condensador e uma corrente líquida compreendendo o remanescente do alcano alimentado ao condensador;
- (e) reciclar a corrente gasosa obtida do condensador ao reator de hidro-oxidação;
- 5 (f) reciclar a corrente líquida obtida do condensador à seção 1/3 superior da primeira coluna de destilação;
- (g) alimentar a primeira corrente de fundo compreendendo água, óxido de olefina, e o remanescente do alcano da primeira coluna de destilação a uma coluna extratora para
- 10 obter uma segunda corrente de topo compreendendo o alcano e uma segunda corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina;
- (h) reciclar a segunda corrente de topo compreendendo alcano ao reator de hidro-oxidação e/ou à primeira coluna
- 15 de destilação; e
- (i) alimentar a segunda corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina a uma linha de acabamento para obter desta uma terceira corrente de topo compreendendo o produto de óxido de olefina.
- 20 Com relação à segunda concretização preferida mencionada acima, opcionalmente, a olefina reagente poderá ser adicionalmente alimentada à primeira coluna de destilação, preferivelmente à seção 1/3 do meio da primeira coluna de destilação, como olefina complementar;
- 25 e o alcano poderá ser adicionalmente alimentado à primeira coluna de destilação, preferivelmente à seção 1/3 superior ou do meio da primeira coluna de destilação, para complementação do líquido de refluxo. Como opção adicional, uma porção da primeira corrente de fundo
- 30 compreendendo o óxido de olefina, água, e o alcano poderá ser alimentada a um revedor do qual o alcano e qualquer olefina não convertida presente na primeira corrente de fundo são separados e reciclados à primeira coluna de destilação.
- 35 Com referência à figura 2 ilustrando a concretização preferida mencionada acima, uma corrente de reagentes 1 compreendendo olefina, oxigênio, e hidrogênio é

alimentada a um reator de hidro-oxidação 2 contendo o catalisador de hidro-oxidação. Saindo do reator de hidro-oxidação 2 é uma corrente efluente gasosa 3 compreendendo óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio, e hidrogênio, que é alimentada a uma primeira coluna de destilação. Opcionalmente, olefina reagente adicional poderá ser alimentada à primeira coluna de destilação, através de uma linha 5. Também alimentada à primeira coluna de destilação através de uma linha de alimentação 23, é um agente de retificação de hidrocarboneto alifático, neste caso um alcano. Saindo da primeira coluna de destilação 4, uma primeira corrente de topo 6 compreende olefina não convertida, oxigênio, hidrogênio, e uma porção do alcano, a qual corrente 6 é alimentada a um condensador 7 para condensação de uma porção do alcano alimentado ao condensador. Uma corrente líquida 8 obtida do condensador 7 compreendendo primariamente alcano líquido é reciclada à primeira coluna de destilação 4 para prover para um refluxo líquido na seção 1/3 superior da coluna. Uma corrente efluente gasosa 9 obtida do condensador 7 compreendendo a olefina não convertida, oxigênio, hidrogênio, e alcano é alimentada a um compressor 10, do qual uma corrente comprimida 11 é obtida e alimentada à corrente 1 para reciclagem ao reator de hidro-oxidação 2.

Da primeira coluna de destilação 4 também é obtida uma corrente de fundo 12 compreendendo água, o produto de óxido de olefina, e a porção remanescente do alcano. A primeira corrente de fundo 12 é alimentada a uma coluna extratora 24 da qual é obtida uma segunda corrente de topo 25 compreendendo o alcano, que é reciclado à corrente 9 e/ou à corrente 23, e uma segunda corrente de fundo 26 compreendendo água e o óxido de olefina. A corrente 26 é alimentada a uma linha de acabamento 16 da qual uma corrente de água 17 e um produto de óxido de propileno purificado 18 são obtidos. Uma corrente efluente 19 compreendendo gases residuais, incluindo

olefina não convertida, oxigênio, e/ou hidrogênio poderá ser obtida do topo da coluna de acabamento 16. Toda ou uma porção da corrente de topo 19 poderá ser alimentada através de uma linha 20 a um compressor 21, e do compressor 21 alimentada através da linha efluente 22 para dentro da corrente de alimentação 5 para reciclagem à primeira coluna de destilação 4.

Qualquer mono-olefina tendo de 2 a cerca de 5 átomos de carbono é adequada para o processo desta invenção. A olefina poderá conter exclusivamente átomos de carbono e hidrogênio; ou, alternativamente, a olefina poderá ser substituída em qualquer um dos átomos de carbono com um substituinte inerte. Conforme usado aqui, "inerte" refere-se a um substituinte que seja substancialmente não reativo no processo desta invenção. Substituintes inertes adequados incluem, mas não estão limitados a, haletos, éteres, ésteres, álcoois, e parcelas aromáticas; preferivelmente parcelas cloro, éter C₁₋₃, éster C₁₋₃, e álcool C₁₋₃. Exemplos não limitativos de olefinas que são adequadas para o processo desta invenção incluem etileno, propileno, 1-buteno, 2-buteno, isobutileno (2-metilpropeno), 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno; bem como álcool alílico, éter alílico, éter alil etílico, butirato de alila, acetato de alila, e cloreto de alila. Preferivelmente, a olefina é propileno. A técnica anterior adequadamente descreve as razões molares de olefina, oxigênio, hidrogênio, e qualquer diluente opcional adequado para a reação de hidro-oxidação bem como reatores e condições de reação adequados, incluindo temperatura, pressão, e velocidades espaciais. Referência é feita a WO 98/00413, WO 98/00414, WO 98/00415, US 6.255.499, WO 03/062196, aqui incorporados por referência. Para suficiência de descrição, condições de processo de hidro-oxidação adequadas são sumarizadas a seguir.

Tipicamente, a quantidade de olefina é maior que cerca de 1, preferivelmente maior que cerca de 5 e, mais

preferivelmente, maior que 10 moles por cento, com base nos moles totais de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional, o diluente sendo descrito adiante. Tipicamente, a quantidade de olefina é de menos que cerca de 99, preferivelmente menos que cerca de 80 e, mais preferivelmente, menos que cerca de 60 moles por cento, com base nos moles totais de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional.

Qualquer fonte de oxigênio é aceitável para a etapa de hidro-oxidação, incluindo ar ou oxigênio substancialmente puro. Oxigênio molecular é preferido. A quantidade de oxigênio empregada poderá variar ao longo de uma ampla faixa, conforme descrito na técnica. Preferivelmente, a quantidade de oxigênio é maior que cerca de 0,01, mais preferivelmente, maior que cerca de 1, e o mais preferivelmente maior que cerca de 5 moles por cento, com base nos moles de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional. Preferivelmente, a quantidade de oxigênio é menor que cerca de 30, mais preferivelmente, menor que cerca de 25 e, o mais preferivelmente, menor que cerca de 20 moles por cento, com base nos moles de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional. Acima de 20 moles por cento, a concentração de oxigênio poderá cair dentro da faixa de inflamabilidade.

Qualquer fonte de oxigênio poderá ser alimentada à etapa de hidro-oxidação incluindo, por exemplo, hidrogênio molecular obtido da desidrogenação de hidrocarbonetos e álcoois, ou hidrogênio gerado *in situ* no reator de oxidação de olefinas, por exemplo, desidrogenando alcanos, tais como propano ou isobutano, ou álcoois, tais como isobutanol. A quantidade vestígio de hidrogênio no ar é demasiadamente negligenciável para prover a quantidade necessária de hidrogênio ao processo desta invenção. Uma fonte de hidrogênio adicional de hidrogênio deverá ser alimentada ao processo ou gerada *in situ* no processo. Quantidades adequadas de hidrogênio são tipicamente maiores que cerca de 0,01, preferivelmente maiores que

cerca de 0,1 e, mais preferivelmente, maiores que cerca de 3 moles por cento, com base nos moles totais de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional. Quantidades adequadas de hidrogênio são tipicamente
5 menores que cerca de 50, preferivelmente menores que cerca de 30 e, mais preferivelmente, menores que cerca de 20 moles por cento, com base nos moles totais de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional.

Opcionalmente, poderá ser desejável empregar no processo
10 de hidro-oxidação um diluente gasoso, que benéficamente proveja um meio para remover e dissipar a exotermia da reação. Ademais, o diluente provê um regime de concentração expandida no qual os reagentes são não inflamáveis. Diluentes gasosos adequados incluem, mas não
15 estão limitados a, hélio, nitrogênio, argônio, metano, dióxido de carbono, "stearn", e misturas destes. A quantidade de diluente é tipicamente maior que cerca de 0, preferivelmente maior que cerca de 0,1 e, mais preferivelmente, maior que cerca de 15 moles por cento,
20 com base nos moles totais de olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente. A quantidade de diluente é tipicamente menor que cerca de 90, preferivelmente menor que cerca de 80 e, mais preferivelmente, maior que cerca de 70 moles por cento, com base nos moles totais de
25 olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente.

O catalisador empregado no estágio de hidro-oxidação desta invenção é bem conhecido na técnica conforme descrito, por exemplo, em EP-A1-0709360, WO 98/00413, WO 98/0414, WO 98/00415, US 6.255.499, WO 03/062196, WO
30 96/02323, WO 97/25143, e WO 97/47386, aqui incorporados por referência. Preferivelmente, o catalisador de hidro-oxidação compreende ouro, prata, um ou mais metais nobres, um ou mais lantanídeos de terras raras, ou uma mistura destes, depositado sobre um suporte contendo
35 titânio. Os metais nobres incluem rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio, e platina, preferivelmente paládio e/ou platina. Os lantanídeos de terras raras

incluem lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, túlio, itérbio, e lutécio, preferivelmente lantânio, érbio, lutécio ou uma mistura destes. Um metal catalítico
5 mais preferido compreende ouro e prata, em cada caso, opcionalmente, compreendendo um ou mais metais nobres ou lantanídeos de terras raras. Conforme divulgado na técnica, o carregamento total de metal catalítico (i.é, ouro, prata, metais nobres ou lantanídeos de terras
10 raras), tipicamente é maior que cerca de 0,001 por cento em peso (10 partes por milhão, ppm) e tipicamente menor que cerca de 20 por cento em peso, com base no peso total do catalisador.

O suporte contendo titânio poderá compreender qualquer tal suporte conhecido como sendo operativo em processos de hidro-oxidação, por exemplo, titânia, titânia-sílica, titanossilicato, titânio disperso em sílica ou alumina, titânio disperso em um silicato metálico promotor (sendo que materiais promotores são definidos adiante),
15 titanatos metálicos promotores, bem como misturas dos suportes mencionados. Em uma concretização mais preferida, o suporte contendo titânio compreende um titanossilicato poroso, mais preferivelmente um titanossilicato cristalino microporoso de estrutura
20 cristalográfica de MFI.

Opcionalmente, o catalisador de hidro-oxidação compreende adicionalmente um ou mais promotores selecionados do grupo consistindo de elementos alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos de terras raras, actinídeos, e
25 misturas destes. Preferivelmente o promotor é selecionado do grupo consistindo de lítio, sódio, potássio, rubídio, cério, magnésio, cálcio, bário, érbio, lutécio, e misturas destes. Conforme divulgado na técnica, o carregamento total de promotor(es) é tipicamente maior
30 que cerca de 0,001 por cento em peso (10 partes por milhão, ppm) e tipicamente menor que cerca de 20 por cento em peso, com base no peso total do catalisador.
35

A etapa de hidro-oxidação poderá ser conduzida em um reator com qualquer design convencional capaz de manusear um processo em fase gasosa exotérmico. Designs de reatores preferidos incluem reatores de leito fixo, 5 envoltório e tubo, leito fluidizado, e de leito móvel, bem como reatores alternantes ("swing reactors") construídos de uma pluralidade de leitos de catalisadores em paralelo e usados de uma maneira alternante.

As condições de processo para a etapa de hidro-oxidação 10 poderão variar consideravelmente entre um regime não inflamável e inflamável. É benéfico reconhecer as condições que distinguem entre misturas não inflamáveis e inflamáveis da olefina, hidrogênio, e oxigênio, e diluente opcional. Conseqüentemente, um diagrama de 15 composição poderá ser construído ou montado mostrando a faixa inflamável e não inflamável de composições reagentes nas desejadas temperatura e pressão de operação. Acredita-se que as misturas reagentes mais preferidas especificadas acima se situem fora do regime 20 inflamável quando o processo é operado em temperaturas e pressões mais preferidas especificadas abaixo. Entretanto, uma operação dentro do regime inflamável é possível, conforme projetado por aquele entendido no assunto.

25 Geralmente, a etapa de hidro-oxidação é conduzida a uma temperatura que é maior que cerca de 140°C, preferivelmente maior que cerca de 160°C. Geralmente, a etapa de hidro-oxidação é conduzida a uma temperatura menor que cerca de 300°C, preferivelmente menor que cerca 30 de 280°C. Geralmente, a pressão varia de atmosférica até cerca de 3.448 kPa (500 psia), preferivelmente de cerca de 690 kPa (100 psia) a cerca de 2.069 kPa (300 psia). A velocidade espacial horária de gás (GHSV) da olefina poderá variar de uma ampla faixa, mas tipicamente é maior 35 que cerca de 10 mL de olefina por mL de catalisador por hora (h^{-1}), preferivelmente maior que cerca de 100 h^{-1} , e mais preferivelmente, maior que cerca de 1.000 h^{-1} .

Tipicamente, a GHSV da olefina é menor que cerca de 50.000 h⁻¹, preferivelmente menor que cerca de 35.000 h⁻¹ e, mais preferivelmente, menor que cerca de 20.000 h⁻¹. A velocidade espacial horária de gás (GHSV) da corrente de alimentação compreendendo olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional também poderá variar de uma ampla faixa, mas tipicamente é maior que cerca de 10 mL de gás por mL de catalisador por hora (h⁻¹), preferivelmente maior que cerca de 100 h⁻¹ e, mais preferivelmente, maior que cerca de 1.000 h⁻¹. Tipicamente, a GHSV da corrente de alimentação compreendendo olefina, oxigênio, hidrogênio, e diluente opcional é menor que cerca de 50.000 h⁻¹, preferivelmente menor que cerca de 35.000 h⁻¹ e, mais preferivelmente, menor que cerca de 20.000 h⁻¹.

As velocidades espaciais horárias de gás dos componentes oxigênio, hidrogênio, e diluente poderão ser determinadas a partir da velocidade espacial da olefina levando em consideração as desejadas razões molares relativas.

A corrente efluente gasosa deixando o reator de hidro-oxidação compreende óxido de olefina (que é um co-produto de uma hidro-oxidação da olefina, um sub-produto da combustão da olefina, e uma sub-produto da combustão de hidrogênio), olefina reagente não convertida, oxigênio, hidrogênio, diluente opcional conforme possa ter sido usado, bem como sub-produtos de oxidação (p.ex., aldeído propiônico, monóxido de carbono, e dióxido de carbono). Tipicamente, a concentração de óxido de olefina na corrente efluente deixando o reator de hidro-oxidação é relativamente diluída, variando de maior que 0,05 por cento em volume a menos que cerca de 10 por cento em volume, com base no volume total da corrente efluente. Tipicamente, a concentração de água (vapor) na corrente efluente do reator de hidro-oxidação deixando o reator de hidro-oxidação é maior que cerca de 0,1 por cento em volume, e menor que cerca de 15 por cento em volume, com base no volume total da corrente efluente. Tipicamente, a concentração de olefina não convertida na corrente

efluente do reator de hidro-oxidação é maior que cerca de 1 por cento em volume e menor que cerca de 80 por cento em volume, com base no volume total da corrente efluente. Tipicamente, a concentração de oxigênio na corrente efluente é maior que cerca de 0,5 por cento em volume e menor que cerca de 20 por cento em volume, com base no volume total da corrente efluente. Tipicamente, a concentração de hidrogênio na corrente efluente é maior que cerca de 0,1 por cento em volume e menor que cerca de 20 por cento em volume, com base no volume total da corrente efluente. Tipicamente, o diluente é empregado em uma concentração variando de 0 a menos que cerca de 70 por cento em volume, com base no volume total da corrente efluente.

O efluente gasoso do reator de hidro-oxidação é alimentado à primeira coluna de destilação em qualquer ponto ao longo da coluna do fundo da coluna para cima até uma altura de cerca de 1/3 para cima do fundo. Colunas de destilação adequadas incluem colunas de pratos ou de enchimento, com enchimento sendo preferidas. Nenhuma limitação é imposta quanto ao tipo de enchimento, exemplos adequados dos quais incluem enchimentos estruturados e despejados feitos de metal ou cerâmica compatível com os compostos químicos e condições de processo aqui descritos. O engenheiro de processo entendido no assunto será capaz de projetar a primeira coluna de destilação de maneira a acomodar o vapor e componentes líquidos específicos empregados e as desejadas cargas de vapor e líquido. Tipicamente, o número teórico de pratos na primeira coluna de destilação varia de cerca de 6 a cerca de 50, preferivelmente de cerca de 6 a cerca de 20. A temperatura no fundo da primeira coluna de destilação, onde a corrente efluente do reator de hidro-oxidação é alimentada, é tipicamente maior que 35°C, preferivelmente maior que cerca de 45°C, mas menor que cerca de 125°C e, preferivelmente, menor que cerca de 100°C. A pressão de fundo é tipicamente

maior que cerca de 345 kPa (50 psia), preferivelmente maior que cerca de 1.034 kPa (150 psia), e tipicamente menor que cerca de 3.446 kPa (500 psia), e preferivelmente menor que cerca de 2.412 kPa (350 psia).

5 A temperatura no topo é determinada pela temperatura de condensação do componente de refluxo na pressão operacional. A pressão da primeira corrente de topo saindo pelo topo da primeira coluna de destilação é desejavelmente semelhante à pressão dentro do reator de
10 hidro-oxidação, de maneira a minimizar os requisitos de compressão da reciclagem gasosa ao reator de hidro-oxidação. Daí, a primeira corrente de topo sai da coluna de destilação a uma pressão tipicamente maior que cerca de 345 kPa (50 psia), preferivelmente maior que cerca de
15 1.034 kPa (150 psia), mas tipicamente menor que cerca de 3.446 kPa (500 psia), e preferivelmente menor que cerca de 2.412 kPa (350 psia).

A seção 1/3 superior da primeira coluna de destilação é requerida para conter um refluxo líquido de um agente de
20 retificação. Conforme usado aqui, o termo "agente de retificação" refere-se a um composto que facilite a separação de componentes em uma mistura durante a destilação. Neste caso, o óxido de olefina é relativamente diluído na corrente efluente de hidro-
25 oxidação gasosa; e o agente de retificação facilita a separação do óxido de olefina desta. Preferivelmente, o agente de retificação é um hidrocarboneto alifático tendo um ponto de ebulição normal igual a ou maior que o ponto de ebulição normal da olefina e menor que o ponto de
30 ebulição normal do óxido de olefina. A palavra "hidrocarboneto alifático" refere-se a um composto orgânico contendo exclusivamente átomos de carbono e hidrogênio, preferivelmente, neste caso, um alcano (i.é, um hidrocarboneto tendo cada átomo de carbono no mesmo
35 covalentemente ligado a 4 átomos, isto é, saturado) ou um alqueno (i.é, hidrocarboneto contendo pelo menos uma dupla ligação carbono=carbono insaturada). O termo "ponto

de ebulição normal" é definido aqui como a temperatura na qual a fase líquida de um composto esteja em equilíbrio com sua fase vapor a uma pressão de 101 kPa (1 atm). Exemplos não limitativos de agentes de retificação de hidrocarboneto alifático preferidos incluem alcanos C₃₋₈, tais como butano, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, e octano, e alquenos C₃₋₈, tais como propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, e octeno, incluindo todas as formas isoméricas dos alcanos e alquenos previamente mencionados.

Caso um alqueno seja usado como agente de retificação, é claramente preferido selecionar a mesma olefina que a olefina reagente do processo de hidro-oxidação, p.ex., propileno no processo preferido, uma vez que outro alqueno seria reativo no processo de hidro-oxidação, caso reciclado através reator de hidro-oxidação, complicando assim desnecessariamente o processo como um todo. Caso um alcano seja escolhido como agente de retificação, então este deverá ser substancialmente inerte com relação ao processo de hidro-oxidação. Sob condições de reação de hidro-oxidação, os alcanos são tipicamente inertes. Notadamente, um alcano tendo um ponto de ebulição normal que seja mais alto que o ponto de ebulição normal da olefina reagente na hidro-oxidação demandará menos energia (refrigeração/arrefecimento) quando da condensação, comparativamente com a própria olefina. Por exemplo, no processo preferido onde a olefina for propileno, butano poderá ser condensado com simplesmente um arrefecedor de água, enquanto que propileno requer um meio de refrigeração. Conseqüentemente, poderá ser preferido em termos de energia usar o alcano, por exemplo, butano, como o agente de retificação.

Qualquer meio de design convencional que proveja para o refluxo líquido na seção 1/3 superior da primeira coluna de destilação poderá ser adequadamente empregado. Uma concretização preferida compreende um condensador de topo externo à coluna de destilação com um conduto para

liberar o agente de retificação em fase líquida resultante à seção 1/3 superior da primeira coluna de destilação. Geralmente, o condensador é operado a uma temperatura suficiente para condensar o agente de retificação; portanto, a temperatura dependerá do agente de retificação específico empregado e da sua temperatura de liquefação na pressão operacional. A pressão é desejavelmente mantida tão próxima quanto as condições de operação permitam à pressão do reator de hidro-oxidação, que é tipicamente maior que 345 kPa (50 psia) e menor que cerca de 3.446 kPa (500 psia).

Qualquer quantidade de agente de retificação poderá ser alimentada à primeira coluna de destilação, contanto que seja obtido suficiente refluxo líquido para facilitar a separação do óxido de olefina da corrente efluente de hidro-oxidação. A quantidade de agente de retificação vantajosamente é suficiente para separar essencialmente todo, i.é, mais que cerca de 95 moles por cento, preferivelmente mais que 99 moles por cento do óxido de olefina pelo fundo da primeira coluna de destilação. Aquele entendido no assunto sabe como determinar uma quantidade suficiente de agente de retificação a ser alimentada à primeira coluna de destilação levando em consideração os parâmetros da destilação específica empregada. Para efetuar esta separação, uma razão de refluxo vantajosamente empregada é maior que cerca de 0,1/1 e menor que cerca de 10/1. A razão de refluxo é definida como a razão em peso de refluxo líquido na coluna para o avanço do fluxo da coluna. Preferivelmente, a razão de refluxo é maior que cerca de 0,1/1 e menor que cerca de 5/1, mais preferivelmente menor que 1/1. O refluxo líquido poderá ser provido via uma corrente líquida obtida do condensador ou uma corrente complementar provida como uma alimentação separada à coluna de destilação. Precauções de segurança deverão ser tomadas para assegurar que a corrente gasosa compreendendo olefina não convertida, oxigênio,

hidrogênio, e diluente opcional, e o agente de retificação de alcano, o havendo, saindo do condensador não compreenda uma mistura inflamável. O engenheiro de processo entendido no assunto saberá determinar que

5 misturas cairão dentro de fixas não inflamáveis e inflamáveis conforme observado anteriormente.

Uma primeira corrente de fundo compreendendo água, óxido de olefina, e opcionalmente olefina não convertida residual e/ou agente de retificação, tal como um alcano,

10 sai pelo fundo da primeira coluna de destilação. Tipicamente, esta primeira corrente de fundo compreende de mais que 50 a menos que cerca de 90 moles por cento de água, de mais que cerca de 10 a menos que cerca de 50 moles por cento de óxido de olefina, de mais que 0 a

15 menos que cerca de 1 mol por cento de olefina não convertida, e de 0 a menos que cerca de 20 moles por cento de agente de retificação, tal como alcano. Opcionalmente, uma porção da primeira corrente de fundo poderá ser enviada para um refervedor de design

20 convencional. A porção da primeira corrente de fundo enviada ao refervedor poderá variar de 0 até cerca de 30 por cento em peso, com base no peso total da primeira corrente de fundo. Caso usado, o refervedor será operado a uma temperatura e pressão suficientes para recuperar

25 qualquer reagente de olefina não convertido e/ou agente de retificação que possa(m) estar presente(s) na primeira corrente de fundo para reciclagem à primeira coluna de destilação.

Se a própria olefina reagente for empregada como o agente

30 de retificação de refluxo líquido, então a primeira corrente de fundo compreendendo água e óxido de olefina é alimentada, totalmente ou em parte, a uma linha de acabamento de uma ou mais colunas de destilação capazes de separar o óxido de olefina da água com o desejado grau

35 de pureza de produto. Designs adequados incluem colunas de pratos e de enchimento, com as de enchimento sendo preferidas, semelhantemente àquelas mencionadas aqui

anteriormente. A primeira coluna de acabamento tipicamente contém de cerca de 10 a cerca de 50 pratos teóricos e é operada, preferivelmente, a uma temperatura maior que cerca de -30°C e menor que cerca de 140°C a uma
5 pressão variando de cerca de 55 kPa (8 psia) a 413 kPa (60 psia). Uma segunda corrente de fundo compreendendo água é obtida da primeira coluna de acabamento; a corrente d'água é tipicamente descartada. Uma segunda corrente de topo consistindo substancialmente de óxido de
10 olefina, preferivelmente óxido de propileno, é obtida da primeira coluna de acabamento. O produto de óxido de olefina tipicamente tem uma pureza de mais que cerca de 60 por cento em peso, preferivelmente mais que cerca de 75 por cento em peso, e mais preferivelmente de mais que
15 cerca de 90 por cento em peso, com base no peso total da corrente de óxido de olefina. O produto de óxido de olefina é adequado para a venda ou purificação adicional, caso desejado.

Se for usado um agente de retificação diferente da
20 própria olefina, por exemplo, um alcano, então a primeira corrente de fundo compreendendo água, óxido de olefina, e agente de retificação, é alimentada integralmente ou parcialmente a uma coluna de extração da qual é obtida uma segunda corrente de topo compreendendo o agente de
25 retificação que é reciclado à primeira coluna de destilação e/ou ao reator de hidro-oxidação. Uma segunda corrente de fundo compreendendo água e óxido de propileno é obtida da coluna de extração. A coluna de extração é operada a quaisquer temperatura e pressão suficientes
30 para extrair o agente de retificação do óxido de olefina e água. Em uma concretização preferida, quando a primeira corrente de fundo compreender água, óxido de propileno, e butano, o extrator é operado tipicamente a uma temperatura maior que cerca de -30°C e menor que cerca de
35 140°C e a uma pressão maior que 55 kPa (8 psia) e menor que cerca de 2500 kPa (362 psia). A segunda corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina obtidos da

coluna de extração é então alimentada à linha de acabamento conforme descrito aqui anteriormente. Neste design, uma terceira corrente de fundo compreendendo água e uma terceira corrente de topo consistindo
5 substancialmente de óxido de olefina, preferivelmente óxido de propileno, são obtidas desta linha de acabamento.

Os seguintes exemplos são providos para ilustrar a invenção descrita aqui; entretanto, estes exemplos não
10 deverão ser entendidos como limitativos da invenção de nenhuma maneira. Baseado na descrição acima, aquele entendido no assunto será capaz de variar parâmetros da invenção para produzir uma variedade de concretizações caindo dentro da abrangência das reivindicações.

15 Exemplo 1

Com referência à figura 1 e a tabela 1, um catalisador (61.800 kg) compreendendo ouro depositado em um suporte de titanossilicato microporoso é preparado de acordo com a descrição na US 6.255.499 e então carregado em um
20 reator de fluxo contínuo, de leito fixo (137 m³ de volume). (Fig.1, unidade 2) O catalisador é empregado em uma hidro-oxidação de propileno com oxigênio na presença de hidrogênio para formar óxido de propileno e água de co-produto. Um fluxo de hidrogênio (10 por cento em volume em nitrogênio) é iniciado. O reator é aquecido da
25 temperatura ambiente até 250°C a uma taxa de 120°C/hora, mantido em 250°C durante 1 hora, e então resfriado até 100°C. O reator é então alimentado com nitrogênio, aquecido até 160°C, e mantido durante 1 hora. Em seguida,
30 a temperatura é reduzida até 140°C, e então uma alimentação compreendendo propileno, oxigênio, e hidrogênio é introduzida (Figura 1, corrente de entrada 1). A temperatura do processo é mantida em 160°C e a pressão do processo é mantida em 1992-2082 kPa (289-302
35 psia) ao longo da partida. A seletividade a óxido de propileno é de 95,8 moles por cento, com base nos moles de propileno convertidos. A razão molar de água para

óxido de propileno na corrente efluente é de 4,2/1.

A corrente efluente gasosa 3 do reator de hidro-oxidação 2 é processada conforme mostrado na figura 1, sendo alimentada a uma primeira coluna de destilação 4 contendo 5 25 pratos teóricos. Propileno líquido é obtido condensando propileno não convertido e complementar em um condensador externo 7. O propileno líquido é alimentado a uma corrente 8 em uma seção 1/3 superior da coluna de destilação como refluxo líquido para facilitar a 10 retificação de óxido de propileno da corrente efluente gasosa. Com referência à tabela 1, a razão de refluxo da coluna de destilação é provida como o fluxo de corrente líquida 8 dividido por uma corrente de fluxo gasosa 9 ou $305,9/812,3 = 0,38/1$. A coluna de destilação opera a uma 15 temperatura de 38°C e uma pressão de 1965 kPa no topo da coluna e uma temperatura de 104°C e uma pressão de 1983 kPa no fundo da coluna. Uma corrente líquida 12 é recuperada do fundo da primeira coluna de destilação 4 e alimentada a uma linha de acabamento (coluna 16) para 20 separação em uma corrente d'água 17, uma corrente de óxido de propileno purificado 18, e uma corrente compreendendo primariamente propileno não convertido, que neste exemplo é reciclado através de uma linha 20 para a coluna de destilação. (A linha 19 é uma corrente de 25 purga, que neste exemplo apresenta efetivamente balanço de massa zero). A coluna de acabamento 16 contém 15 pratos teóricos e opera a uma temperatura de 117°C no fundo da coluna e 34°C no topo da coluna e a uma pressão de 188 kPa no fundo da coluna e 172 kPa no topo da 30 coluna. A tabela 1 mostra frações de massa de componentes de correntes de entrada e saída e condições de processo para o exemplo acima identificado do processo da invenção, conforme referenciado à figura 1.

Os dados apresentados na tabela 1 são obtidos de um 35 software Aspen® programa de simulação de processo comercialmente disponível da Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, EUA, especificamente, o

simulador Aspen Plus versão 2004.1. O programa usa um conjunto de propriedades da RK-Aspen usando métodos referenciados de "Non-Random, Two-Liquid" (NRTL) e tabelas de vapor. Dados da literatura são usados para
5 determinar propriedades físicas de misturas específicas para uso em modelos de uma equação de coeficientes de estado e atividade, que são usados na simulação.

Tabela 1. Fração em Massa de Correntes de Entrada e Saída^a

Fração em Massa	1	3	5	6	8	9	11	12	17	18	20
H ₂ O	0,0014	0,0137	0,0000	0,0017	0,0037	0,0009	0,0009	0,5449	1,0000	0,0123	0,0048
H ₂	0,0027	0,0014	0,0000	0,0010	0,0000	0,0014	0,0014	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
N ₂	0,0107	0,0107	0,0000	0,0081	0,0005	0,0108	0,0108	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O ₂	0,850	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 ₄	0,0185	0,0185	0,0000	0,0144	0,0023	0,0188	0,0188	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0112	0,0124	0,0000	0,0000	0,0102	0,0037	0,0126	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
C ₃ H ₆	0,8312	0,8233	0,9900	0,8790	0,8741	0,8442	0,8442	0,0113	0,0000	0,0007	0,3766
C ₃ H ₈	0,0056	0,0055	0,0100	0,0061	0,0072	0,0057	0,0057	0,0001	0,0000	0,0000	0,0023
OP	0,0001	0,0105	0,0000	0,0001	0,0002	0,0000	0,0000	0,4437	0,0000	0,9867	0,6160
Fluxo Total, kg/seg	824,8	824,8	6,9	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
Pressão, kPa	2096	1993	2068	1965	1965	1965	2103	1983	188	174	172

a. Os números de correntes são referenciados com relação à figura 1.

O processo integrado para as etapas de processo mencionadas acima produz vapor em um valor de 200 milhões de Btu's por hora (MM Btu/h) do processo de hidro-oxidação e requer 283 MM Btu/h resfriando a 25°C para o condensador externo.

O óxido de propileno recuperado como uma corrente de topo 18 da coluna de acabamento tem uma pureza de 98,7 por cento em peso, com base no peso total da corrente de topo 18. Com purificação adicional, o óxido de propileno recuperado poderá ser purificado até uma pureza de 99 por cento em peso.

Exemplo 2

Com referência à figura 2 e tabela 2, o exemplo 1 é repetido com a exceção de que de um refluxo de propileno líquido, n-butano é alimentado ao condensador externo para produzir um refluxo de butano para a primeira coluna de destilação 4, e a coluna de extração 24 é colocada entre a primeira coluna de destilação 4 e a linha de acabamento 16. Na etapa de hidro-oxidação, a seletividade a óxido de propileno é de 96,9 moles por cento, com base nos moles de propileno convertidos. A razão molar de água para óxido de propileno na corrente efluente de hidro-oxidação é de 4,3/1. A primeira corrente efluente de hidro-oxidação 3 é alimentada à primeira coluna de destilação 4 usando o agente de retificação butano. Uma primeira corrente de topo 6 compreendendo propileno, oxigênio, hidrogênio, butano, e diversos diluentes inertes, obtida da primeira coluna de destilação 4, é alimentada ao condensador 7 e bipartida em uma corrente de butano líquida 8, que é reciclada à coluna de destilação para uso como agente de retificação, e uma corrente gasosa 9 contendo propileno não convertido, oxigênio, hidrogênio e butano, que é reciclada ao reator de hidro-oxidação. Com referência à tabela 2, a razão de refluxo da coluna de destilação é calculada como o fluxo da corrente líquida 8 dividido pelo fluxo da corrente gasosa 9 ou $313,3/495,3 = 0,63/1$.

A coluna de destilação é operada a uma temperatura de 59,5°C e uma pressão de 1689 kPa no topo da coluna, e a uma temperatura de 87,5°C e uma pressão de 1707 kPa no fundo da coluna. Uma primeira corrente de fundo 12 compreendendo água, óxido de propileno, e butano, que é obtida da primeira coluna de destilação 4 é alimentada à coluna de extração 24 para obter desta uma corrente de topo 25 compreendendo primariamente propileno não convertido e butano, que é reciclada ao reator de hidro-oxidação 2, e uma corrente de fundo 26 compreendendo água e óxido de propileno, que é alimentada à linha de acabamento 16 para obter um óxido de propileno purificado 18. A coluna de extração 24 opera a 85,7°C e 1.707 kPa (248 psia) para recuperar a segunda corrente de topo 25 compreendendo propileno e butano; e uma segunda corrente de fundo 26 compreendendo água e óxido de propileno. Com referência à figura 2, a tabela 2 lista frações em massa de componentes para correntes de entrada e saída e condições de processo.

Tabela 2. Fração em Massa de Componentes e Condições de Processo para o Exemplo 2^a

Fração em Massa	1	3	5	6	8	9	11	12	23	25	26
H ₂ O	0,0020	0,0123	0,0000	0,0014	0,0023	0,0008	0,0065	0,0245	0,0000	0,0127	0,3163
H ₂	0,002370	0,0124	0,0000	0,0014	0,0000	0,0023	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
N ₂	0,0086	0,0086	0,0000	0,0104	0,0005	0,0164	0,0087	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
O ₂	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 ₄	0,0145	0,0145	0,0000	0,0180	0,0021	0,0278	0,0147	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0096	0,0106	0,0000	0,0139	0,0043	0,0198	0,0107	0,0005	0,0000	0,0005	0,0000
C ₃ H ₆	0,3401	0,3333	0,9900	0,4424	0,3689	0,4964	0,3444	0,1679	0,0000	0,1747	0,0000
C ₃ H ₈	0,0040	0,0039	0,0100	0,0051	0,0046	0,0055	0,0040	0,0023	0,0000	0,0024	0,0023
OP	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	0,3665	0,5231	0,7860	1,0000	0,8095	0,2030
Fluxo Total, kg/seg	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
Pressão, kPa	2096	1993	2068	1689	1689	2103	2103	1707	2068	1707	1707

a. Os números de correntes são referenciados com relação à figura 2.

5 Todo o vapor produzido da reação de hidro-oxidação é consumido nos trocadores de calor (refervedores nas colunas de recuperação de óxido de propileno deste processo). A demanda de resfriamento é de 500 MM Btu/h a 35°C para o condensador externo de butano.

10 A corrente de fundo da coluna de extração 26 é alimentada à linha de acabamento 16, operando conforme no exemplo 1, para purificação e recuperação adicional de água na corrente de fundo 17, óxido de propileno na corrente de topo 18, e n-butano na corrente de topo 20. Óxido de propileno da corrente de topo 18 tem uma pureza maior que 90 por cento em peso.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo integrado para a hidro-oxidação de uma olefina, para formar uma corrente efluente de hidro-oxidação compreendendo um óxido de olefina e para separar o óxido de olefina da corrente efluente de hidro-oxidação, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:
- (a) contatar uma olefina reagente em um reator de hidro-oxidação em uma fase gasosa com oxigênio na presença de hidrogênio e na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio;
- (b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa a uma primeira coluna de destilação que proveja para um refluxo líquido de um agente de retificação na seção 1/3 superior da coluna;
- (c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira corrente de topo compreendendo olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio, e uma primeira corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina; e
- (d) alimentar a corrente compreendendo água e o óxido de olefina a uma linha de acabamento para obter desta uma corrente consistindo essencialmente do produto de óxido de olefina.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o agente de retificação ser um hidrocarboneto alifático tendo um ponto de ebulição normal igual a ou superior ao ponto de ebulição normal da olefina e menor que o ponto de ebulição normal do óxido de olefina.
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de a olefina ser propileno e o óxido de olefina ser óxido de propileno.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o agente de retificação ser propileno ou butano.

5 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de o catalisador de hidro-oxidação compreender ouro, prata, um ou mais metais nobres, um ou mais lantanídeos de terras raras, ou uma mistura destes, depositado sobre um suporte contendo titânio.

10 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de a corrente efluente do reator de hidro-oxidação compreender mais que 0,05 por cento a menos que 10 por cento de óxido de olefina, de mais que 0,1 a menos que 15 por cento de água, de mais que 1 a menos que 80 por cento de olefina
15 não convertida, de mais que 0,5 a menos que 20 por cento de oxigênio, de mais que 0,1 a menos que 20 por cento de hidrogênio, e de 0 a menos que 70 por cento de diluente, em volume.

20 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a primeira coluna de destilação operar a uma temperatura de fundo maior que 35°C e menor que 125°C e a uma pressão maior que 345 kPa (50 psia) e menor que 3.446 kPa (500 psia).

25 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de a linha de acabamento compreender uma coluna de destilação operando a uma temperatura de fundo maior que -30°C e menor que 140°C e a uma pressão maior que 55 kPa (8 psia)
30 e menor que 413 kPa (60 psia).

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

35 (a) contatar uma olefina reagente em um reator de hidro-oxidação em uma fase gasosa com oxigênio na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-

oxidação em fase gasosa compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio e hidrogênio;

5 (b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa para uma primeira coluna de destilação que proveja para um refluxo em fase líquida na seção 1/3 superior da coluna;

(c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira corrente de topo compreendendo olefina não convertida, 10 oxigênio e hidrogênio, e uma primeira corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina;

(d) alimentar a primeira corrente de topo a um condensador e extrair deste uma corrente gasosa compreendendo oxigênio, hidrogênio, e uma porção da 15 olefina não convertida, e uma corrente líquida compreendendo o remanescente da olefina não convertida alimentada ao condensador;

(e) reciclar a corrente gasosa compreendendo oxigênio, hidrogênio, e uma porção da olefina não convertida ao 20 reator de hidro-oxidação;

(f) reciclar a corrente líquida do condensador compreendendo o remanescente da olefina não convertida à seção a 1/3 superior da coluna de destilação, para prover para o refluxo líquido;

25 (g) alimentar pelo menos uma porção da corrente de fundo compreendendo água e óxido de olefina obtida da coluna de destilação a uma linha de acabamento para obter desta uma segunda corrente de topo compreendendo o óxido de olefina.

30 10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) contatar em uma fase gasosa em um reator de hidro-oxidação uma olefina reagente com oxigênio na presença de 35 hidrogênio e na presença de um catalisador de hidro-oxidação sob condições de reação suficientes para obter uma corrente efluente de hidro-oxidação gasosa

compreendendo um óxido de olefina, água, olefina não convertida, oxigênio, e hidrogênio;

(b) alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação em fase gasosa a uma primeira coluna de destilação que provê
5 para um refluxo líquido de um alcano na seção 1/3 superior da coluna;

(c) remover da primeira coluna de destilação uma primeira corrente de topo compreendendo olefina não convertida, oxigênio, hidrogênio, e uma porção do alcano, e uma
10 primeira corrente de fundo compreendendo água, óxido de olefina, e o restante do alcano;

(d) alimentar a primeira corrente de topo a um condensador e obter deste uma corrente gasosa compreendendo olefina não convertida, oxigênio,
15 hidrogênio, e uma porção da alimentação de alcano ao condensador e uma corrente líquida compreendendo o remanescente do alcano alimentado ao condensador;

(e) reciclar a corrente gasosa obtida do condensador ao reator de hidro-oxidação;

(f) reciclar a corrente líquida obtida do condensador à
20 seção 1/3 superior da primeira coluna de destilação;

(g) alimentar a primeira corrente de fundo compreendendo água, óxido de olefina, e o remanescente do alcano da primeira coluna de destilação a uma coluna extratora para
25 obter uma segunda corrente de topo compreendendo o alcano e uma segunda corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina;

(h) reciclar a segunda corrente de topo compreendendo alcano ao reator de hidro-oxidação e/ou à primeira coluna
30 de destilação; e

(i) alimentar a segunda corrente de fundo compreendendo água e o óxido de olefina a uma linha de acabamento para obter desta uma terceira corrente de topo compreendendo o produto de óxido de olefina.

1/2

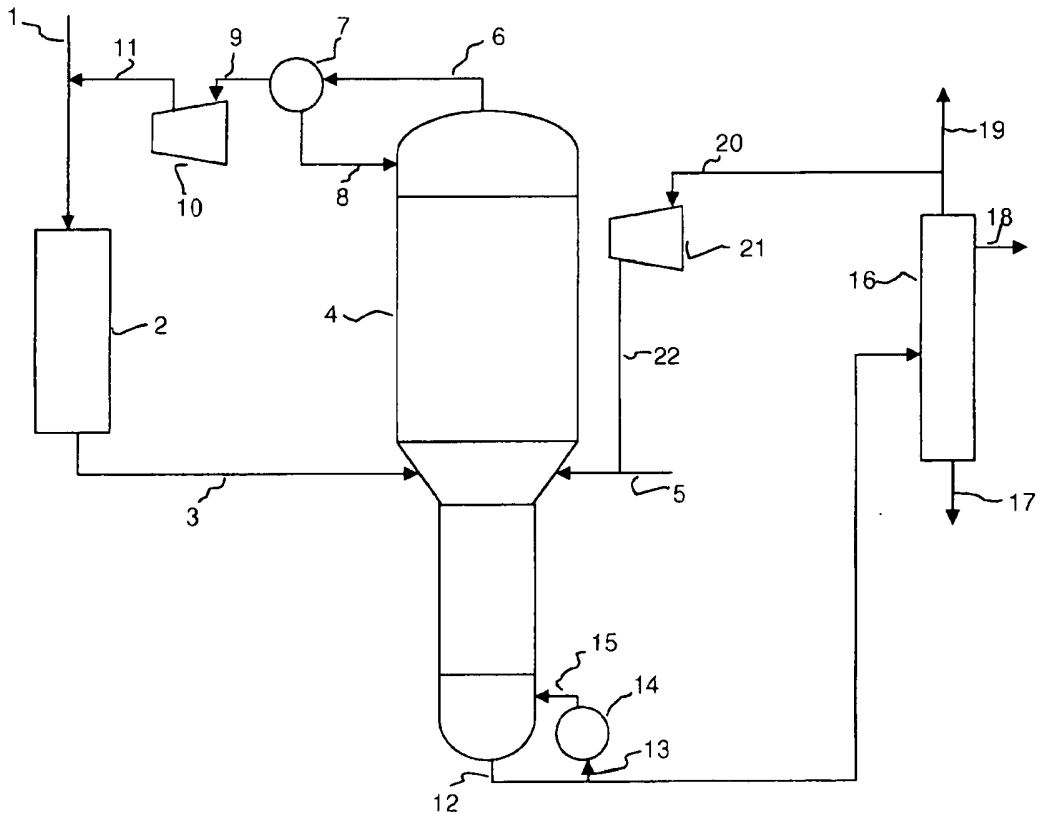


FIG.1

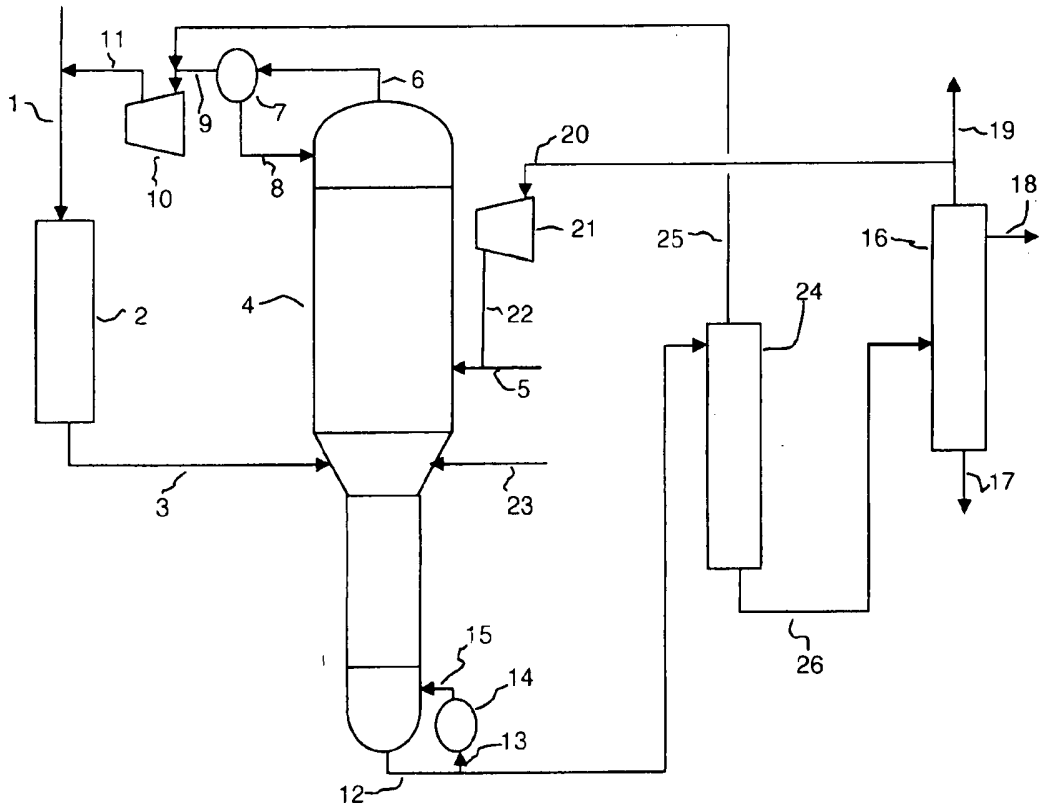


FIG.2

RESUMO

"PROCESSO INTEGRADO PARA A HIDRO-OXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA".

A presente invenção compreende um processo integrado
5 provendo para uma hidro-oxidação em fase gasosa de uma
olefina, preferivelmente propileno, com oxigênio na
presença de hidrogênio e um catalisador sob condições de
reação tais a formar uma corrente efluente de hidro-
oxidação gasosa contendo um produto de óxido de olefina,
10 preferivelmente óxido de propileno, água, olefina não
convertida, oxigênio e hidrogênio, e adicionalmente
provendo para a separação e recuperação do produto de
óxido de olefina da corrente efluente. A separação
envolve alimentar a corrente efluente de hidro-oxidação a
15 uma primeira coluna de destilação em um agente de
retificação de refluxo líquido para obter uma primeira
corrente de topo contendo olefina não convertida,
oxigênio. e hidrogênio, que é reciclada ao reator de
hidro-oxidação, e uma primeira corrente de fundo contendo
20 água e o óxido de olefina, do qual, por meio de separação
adicional, é recuperado um produto de óxido de olefina
purificado.