

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 833**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2022 PCT/EP2022/061456**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2022 WO22238145**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2022 E 22726119 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2025 EP 4337645**

54 Título: **Una planta integrada y un procedimiento integrado para la fabricación de óxido de propeno**

30 Prioridad:

10.05.2021 EP 21173006

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

25.06.2025

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (50.00%)

Rellinghauser Straße 1-11

45128 Essen, DE y

THYSSENKRUPP UHDE GMBH (50.00%)

72 Inventor/es:

BENJE, MICHAEL;

BRENDEL, MARC;

LODE, FLORIAN y

BÄRZ, MANFRED

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 3 029 833 T3

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

DESCRIPCIÓN

Una planta integrada y un procedimiento integrado para la fabricación de óxido de propeno

5 Campo de la invención

La invención se refiere a una planta integrada y a un procedimiento integrado para fabricar óxido de propeno.

10 Antecedentes de la invención

Se conoce por el documento EP 0 100 119 A1 un procedimiento para fabricar óxido de propeno mediante epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de epoxidación de zeolita de titanio.

15 El procedimiento más utilizado para producir peróxido de hidrógeno a escala industrial es el proceso de la antraquinona, que genera peróxido de hidrógeno hidrogenando una disolución de trabajo de una alquilantraquinona o una alquiltetrahydroantraquinona en un disolvente inmisible en agua, y oxidando la disolución hidrogenada con oxígeno molecular, generalmente con aire. El peróxido de hidrógeno se extrae entonces de la disolución de trabajo con agua, y la disolución de trabajo se reutiliza para generar peróxido de hidrógeno. Una descripción general del proceso de la antraquinona se ofrece en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, Vol. A18, 20 páginas 397-409, DOI 0.1002/14356007.a13_443.pub2, y en particular en la Fig. 5 en la página 401. La disolución hidrogenada generalmente se oxida con aire presurizado que se ha comprimido con un compresor accionado eléctricamente.

25 Los documentos US 5.599.956 y WO 02/085875 describen un procedimiento integrado para fabricar óxido de propeno que combina la deshidrogenación de propano, la síntesis de peróxido de hidrógeno y la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno utilizando hidrógeno producido por la deshidrogenación de propano para producir peróxido de hidrógeno, que entonces se hace reaccionar con el propeno proporcionado por la deshidrogenación de propano.

30 El documento EP 549 013 describe un procedimiento integrado para fabricar óxido de propeno en el que se utiliza una mezcla de agua y alcohol, recuperada de una mezcla de reacción de epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en un disolvente de alcohol, para extraer peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo de un proceso de la antraquinona, y el extracto resultante se utiliza como fuente de peróxido de hidrógeno para epoxidar el propeno.

35 Los documentos WO 2017/089074 A1 y EP 2639200 A1 describen un procedimiento integrado para la preparación de óxido de propileno, en el que un proceso de la antraquinona sirve como fuente de peróxido de hidrógeno.

Sumario de la invención

40 El inventor de la presente invención ha descubierto ahora que la integración del procedimiento para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno con un proceso de la antraquinona mediante el uso de un compresor accionado por una turbina de vapor de contrapresión para proporcionar aire presurizado para oxidar la disolución hidrogenada en el proceso de la antraquinona, y el uso del vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión para calentar una o más columnas de destilación de la sección de tratamiento de la unidad para fabricar óxido de propeno, puede ahorrar energía eléctrica en comparación con los procedimientos de la técnica anterior.

45 El objeto de la invención es, por tanto, una planta integrada para fabricar óxido de propeno, que comprende una unidad para producir peróxido de hidrógeno mediante un proceso de la antraquinona y una unidad para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno, comprendiendo la unidad para producir peróxido de hidrógeno

50 a) un hidrogenador para hidrogenar una disolución de trabajo, que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahydroantraquinona o ambas, con hidrógeno,

b) un oxidante para oxidar una disolución de trabajo hidrogenada con un gas que contiene oxígeno, y

55 c) una columna de extracción para extraer peróxido de hidrógeno de una disolución de trabajo oxidada, y comprendiendo la unidad para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno

60 d) un reactor de epoxidación con un conducto de alimentación para peróxido de hidrógeno conectado a la unidad para producir peróxido de hidrógeno, y un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio, y

e) una sección de tratamiento para separar óxido de propeno y opcionalmente disolvente de una mezcla de 65 reacción de epoxidación,

caracterizada por que la planta integrada comprende un compresor de aire accionado por una turbina de vapor de contrapresión, un conducto que conecta una salida del compresor de aire con el oxidante de la unidad para producir peróxido de hidrógeno, y un conducto que conecta la salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión con un intercambiador de calor de una columna de destilación de la sección de tratamiento de la unidad para fabricar óxido de propeno.

Otro objeto de la invención es un procedimiento integrado para fabricar óxido de propeno, que comprende las etapas

a) hidrogenar una disolución de trabajo que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas, con hidrógeno en un reactor de hidrogenación para proporcionar una disolución de trabajo hidrogenada que comprende una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas,

b) oxidar la disolución de trabajo hidrogenada obtenida en la etapa a) con un gas que contiene oxígeno en un reactor de oxidación para proporcionar una disolución de trabajo oxidada que comprende peróxido de hidrógeno y una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas,

c) extraer peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada obtenida en la etapa b) para proporcionar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno,

d) hacer reaccionar el propeno con la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida en la etapa c) en presencia de un catalizador de zeolita de titanio y un disolvente para proporcionar una mezcla de reacción que comprende óxido de propeno, y

e) separar el óxido de propeno y el disolvente de la mezcla de reacción obtenida en la etapa d) utilizando al menos una columna de destilación,

en el que el aire se comprime con un compresor de aire accionado por una turbina de vapor de contrapresión, una parte o la totalidad del aire comprimido se hace pasar a la etapa b) para proporcionar una parte o la totalidad de dicho gas que contiene oxígeno, y una parte o la totalidad del vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión se utiliza para suministrar calor a una columna de destilación de la etapa e).

Breve descripción de los dibujos.

La figura muestra una realización de la invención con una unidad de reformado con vapor y una unidad de separación de aire integradas en la planta, y el procedimiento de la invención.

Descripción detallada de la invención

La planta integrada de la presente invención comprende una unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno mediante un proceso de la antraquinona, y una unidad (2) para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno.

La unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno comprende un hidrogenador (3), un oxidante (4) y una columna de extracción (5).

El hidrogenador (3) de la planta de la presente invención está configurado para hidrogenar una disolución de trabajo que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas, con hidrógeno. El hidrogenador (3) de la planta de la invención puede ser de cualquier tipo conocido en el estado de la técnica para hidrogenar una disolución de trabajo que comprende una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas. El hidrogenador (3) puede comprender un reactor para columna de burbujas, un reactor de tanque agitado, un reactor tubular, un reactor de lecho fijo, un reactor de bucle o un reactor de elevación de gas para llevar a cabo la reacción de hidrogenación, dependiendo de si se utilizará un catalizador de hidrogenación suspendido o un catalizador de hidrogenación de lecho fijo. El hidrogenador (3) comprende preferiblemente una columna de burbujas con un reciclado e inyección de gas hidrógeno en el fondo de la columna para uso con un catalizador suspendido como se conoce a partir del documento WO 2010/139728 y Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, entrada "Hydrogen Peroxide", DOI: 10.1002/14356007.a13_443.pub3, páginas 13-14 y Fig. 8. El hidrogenador (3) comprende preferiblemente un intercambiador de calor para eliminar el calor de reacción de la disolución de trabajo, preferiblemente un intercambiador de calor dispuesto dentro del reactor de hidrogenación. Cuando se utiliza un catalizador de hidrogenación suspendido, el hidrogenador (3) normalmente también comprende un separador para separar el catalizador de la disolución de trabajo y devolverlo al reactor de hidrogenación, tal como un filtro, que puede funcionar mediante filtración de flujo cruzado o filtración de punto muerto. El hidrogenador (3) también puede comprender un compresor de hidrógeno para llevar a cabo la hidrogenación a una presión mayor que la presión proporcionada por la fuente de alimentación de hidrógeno. El hidrogenador (3) puede comprender además un separador para separar el gas hidrógeno que no ha reaccionado de la disolución de trabajo hidrogenada y reciclarlo

al reactor de hidrogenación. Si existe tal separador, el hidrogenador (3) preferiblemente también comprende un compresor de reciclaje para reciclar el gas hidrógeno que no ha reaccionado.

5 El oxidante (4) de la planta de la presente invención está configurado para oxidar una disolución de trabajo hidrogenada con un gas que contiene oxígeno. El oxidante (4) comprende un reactor de oxidación que puede ser de cualquier tipo conocido en la técnica anterior para oxidar una disolución de trabajo hidrogenada que comprende una alquilantrahidroquinona, una alquiltetrahidroantrahidroquinona o ambas. Preferentemente, como reactor de oxidación se utiliza una columna de burbujas, que preferiblemente funciona a contracorriente. La columna de burbujas puede estar libre de dispositivos internos, pero preferiblemente contiene dispositivos de distribución en forma de
10 empaquetamientos o placas de tamiz, más preferiblemente placas de tamiz en combinación con intercambiadores de calor internos. El oxidante (4) comprende preferiblemente un desempañador para separar las gotitas arrastradas en el gas de escape que sale del reactor de oxidación. El oxidante (4) puede comprender además una unidad para recuperar energía mecánica del gas de escape que sale del reactor de oxidación, tal como un turboexpansor como se describe en el documento US 4.485.084 o una bomba de chorro de gas como se describe en el documento WO
15 03/070632.

La columna de extracción (5) de la planta de la presente invención está configurada para extraer peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada. Se puede utilizar cualquier tipo de columna de extracción conocida en la técnica anterior para extraer peróxido de hidrógeno con un agente de extracción acuoso de una disolución de trabajo oxidada que contenga peróxido de hidrógeno disuelto. La columna de extracción (5) es preferiblemente una columna de extracción continua a contracorriente, siendo las más preferidas las columnas de placa de tamiz. La planta de la presente invención puede comprender adicionalmente una unidad de purificación de peróxido de hidrógeno para purificar la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno extraída mediante la eliminación de los componentes de la disolución de trabajo, preferiblemente una unidad para lavar la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno con un
20 disolvente.

La unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno comprende preferiblemente también una unidad de destilación (25) configurada para concentrar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. La unidad de destilación (25) normalmente comprende un evaporador de peróxido de hidrógeno y una columna de destilación que recibe vapor del evaporador de peróxido. Se puede utilizar cualquier tipo de evaporador de peróxido de hidrógeno y columna de destilación conocido en la técnica anterior para concentrar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. El evaporador de peróxido de hidrógeno puede ser el evaporador de fondos de destilación, que puede estar dispuesto por separado de la columna de destilación o puede estar integrado en la columna de destilación, por ejemplo como se describe en el documento EP 0 419 406 A1, Fig. 4, o en el documento EP 0 835 680 A1, Fig. 1 y 2. Se puede utilizar
30 como evaporador de fondos de destilación un evaporador de termosifón separado que hace pasar una mezcla bifásica de vapor y líquido a la columna de destilación. La unidad de destilación (25) también puede comprender un evaporador de alimentación de peróxido de hidrógeno y un evaporador de fondos de destilación, haciéndose pasar el vapor comprimido al evaporador de alimentación de peróxido de hidrógeno, por ejemplo como se describe en las Fig. 1 y 2 del documento WO 2012/025333, o al evaporador de fondos de destilación, o tanto al evaporador de alimentación de peróxido de hidrógeno como al evaporador de fondos de destilación. La columna de destilación puede comprender bandejas o empaquetamientos, o una combinación de ambos, y preferiblemente comprende empaquetamientos estructurados, para minimizar la caída de presión en la columna. La unidad de destilación (25) también puede comprender un compresor de vapor que recibe vapor de cabeza de la columna de destilación y hacer pasar vapor comprimido como medio de calentamiento al evaporador de peróxido de hidrógeno. El compresor de vapor puede ser un compresor mecánico, preferiblemente un compresor mecánico de una etapa, y lo más preferible, es una bomba de anillo de agua. El compresor de vapor puede ser alternativamente una bomba de chorro de gas, y es preferiblemente un eyector accionado por vapor.
40
45

La unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno normalmente también comprende al menos un tanque de amortiguación para almacenar la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno producida por la unidad.
50

La unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno comprende además preferiblemente un secador (26) para reducir el contenido de agua de la disolución de trabajo extraída antes de reciclarla al hidrogenador (3). Se puede utilizar cualquier tipo de secador conocido en la técnica anterior que sea adecuado para eliminar agua de la disolución de trabajo de un proceso de la antraquinona.
55

La unidad (2) para fabricar óxido de propeno comprende un reactor de epoxidación (6) y una sección de tratamiento (8).
60

El reactor de epoxidación (6) de la unidad para fabricar óxido de propeno está configurado para hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio. El reactor de epoxidación (6) comprende un conducto de alimentación (7) de peróxido de hidrógeno que está conectado a la unidad de producción de peróxido de hidrógeno, preferiblemente a un tanque de amortiguación como se describe en el párrafo [014], y un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio. El reactor de epoxidación (6) es preferiblemente un reactor de lecho fijo configurado para hacer pasar una mezcla que comprende propeno, peróxido
65

de hidrógeno y metanol sobre un lecho fijo que comprende un catalizador de zeolita de titanio conformado, preferiblemente para hacer pasar la mezcla sobre el lecho fijo del catalizador en flujo descendente en un modo de lecho percolador. Preferiblemente, se utiliza un reactor de haz de tubos que comprende lechos fijos del catalizador de epoxidación dentro de los tubos del haz. Un reactor de haz de tubos de este tipo comprende preferiblemente de 5.000 a 20.000 tubos de reacción paralelos. El reactor de haz de tubos tiene preferiblemente tubos de reacción dispuestos verticalmente, y comprende al menos un distribuidor dispuesto encima de la entrada de los tubos de reacción, que tiene aberturas para suministrar líquido a cada uno de los tubos de reacción. El distribuidor comprende preferiblemente aberturas separadas para suministrar por separado dos líquidos a cada uno de los tubos de reacción, en particular para suministrar por separado una corriente de alimentación de propeno y una corriente de alimentación de peróxido de hidrógeno a cada uno de los tubos de reacción. Se conocen distribuidores adecuados a partir del estado de la técnica, por ejemplo a partir del documento WO 2005/025716. Esta realización del reactor es adecuada para operar el procedimiento de la invención con flujo lento de líquido en el lecho fijo del catalizador. El reactor de epoxidación (6) está equipado preferiblemente con medios de enfriamiento para enfriar con un medio de enfriamiento líquido. Preferiblemente, el reactor de epoxidación (6) es un reactor de haz de tubos con una camisa de enfriamiento que encierra los tubos de reacción. La camisa de enfriamiento tiene preferiblemente un punto de alimentación para el medio de enfriamiento cerca de la entrada de los tubos de reacción, un punto de extracción para el medio de enfriamiento cerca del extremo de los tubos de reacción, y al menos un punto de extracción adicional para el medio de enfriamiento aguas arriba del punto de extracción para el medio de enfriamiento cerca del extremo de los tubos de reacción. Preferiblemente, se utiliza un reactor de haz de tubos como se describe en el documento WO 2017/089076.

La sección de tratamiento (8) de la unidad (2) para fabricar óxido de propeno está configurada para separar el óxido de propeno y opcionalmente disolvente de una mezcla de reacción de epoxidación proporcionada por el reactor de epoxidación. La sección de tratamiento (8) comprende al menos una columna de destilación (14) con un intercambiador de calor (13) que suministra calor a la columna de destilación. La sección de tratamiento (8) comprende preferiblemente unidades para separar y recuperar propeno no reaccionado de la mezcla de reacción de epoxidación, unidades para separar y purificar óxido de propeno, y una unidad para separar el disolvente utilizado en la reacción de epoxidación. La unidad de separación de propeno (27) para separar el propeno no reaccionado de la mezcla de reacción de epoxidación comprende preferiblemente un evaporador instantáneo, y más preferiblemente una serie de evaporadores instantáneos, y compresores correspondientes como se describe en el documento WO 2017/089079 en la página 4, línea 32, hasta la página 6, línea 3. La unidad de separación de propeno (27) comprende además preferiblemente una columna rectificadora de propeno para separar el vapor proporcionado por los evaporadores instantáneos en una corriente de propeno de cabeza líquida, una corriente de fondo que contiene componentes de punto de ebullición más alto, y una corriente gaseosa de cabeza que contiene propeno, oxígeno y nitrógeno añadido para inertización. El rectificador de propeno también está conectado preferiblemente al reactor de epoxidación (6) para recibir una corriente de gas de escape del reactor. La unidad de separación de óxido de propeno (28) comprende preferiblemente una columna de preseparación aguas abajo de la unidad para separar propeno no reaccionado, preferiblemente una columna de preseparación que tiene de 5 a 20 etapas de separación teóricas en la sección de extracción y menos de 3 etapas de separación teóricas en una sección de rectificación. La columna de preseparación recibe la mezcla de reacción empobrecida en propeno proporcionada en la unidad de separación de propeno (27). Si la unidad de separación de propeno (27) comprende un rectificador de propeno, también recibe el producto de fondo del rectificador de propeno. La unidad de separación de óxido de propeno (28) comprende además preferiblemente un separador de propeno que recibe el producto de cabeza de la columna de preseparación y proporciona una corriente de cabeza enriquecida en propeno que, si se utiliza un rectificador de propeno, se hace pasar al rectificador de propeno. El producto de fondo empobrecido en propeno del separador de propeno se hace pasar preferiblemente a una columna de purificación de óxido de propeno que está configurada preferiblemente para purificar la alimentación mediante una destilación extractiva, preferiblemente una destilación extractiva con adición de un compuesto que contiene un grupo NH_2 reactivo al acetaldehído como se describe en los documentos WO 2004/048355 y WO 2017/093204. La unidad para separar el disolvente utilizado en la reacción de epoxidación comprende preferiblemente al menos una columna de destilación (14) configurada para proporcionar un producto de cabeza enriquecido en disolvente. Preferiblemente, la unidad para separar el disolvente comprende dos columnas de destilación integradas térmicamente (14, 29) en serie, cada una con un evaporador de fondos (13, 30), configuradas para operar la segunda columna de destilación (14) a una presión más alta que la primera columna de destilación (29) y para hacer pasar vapor de cabeza desde la segunda columna de destilación (14) como medio de calentamiento al evaporador de fondos (30) de la primera columna de destilación (29). La unidad para separar el disolvente recibe preferiblemente el producto de fondo de una columna de preseparación como la descrita anteriormente. Si la unidad de separación de óxido de propeno (28) comprende una destilación extractiva, la unidad para separar el disolvente preferiblemente también recibe el producto de fondo de la destilación extractiva.

La sección de tratamiento de la unidad para fabricar óxido de propeno comprende también preferiblemente un reactor de hidrogenación (31) aguas abajo de la unidad (28) para separar el óxido de propeno y aguas arriba de la unidad para separar el disolvente. Este reactor de hidrogenación (31) comprende preferiblemente un lecho fijo que contiene un catalizador de hidrogenación heterogéneo, y está configurado preferiblemente para funcionar con flujo descendente de líquido en un modo de flujo lento. Si la unidad de separación de óxido de propeno (28) comprende una columna de preseparación y una destilación extractiva como se describió anteriormente, preferiblemente el producto de fondo de ambas unidades se hace pasar al reactor de hidrogenación (31).

La planta integrada de la presente invención comprende un compresor de aire (9) que es accionado por una turbina de vapor de contrapresión (10). Un conducto (11) conecta una salida del compresor de aire (9) con el oxidante (4) de la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno para suministrar aire como gas que contiene oxígeno al oxidante (4). Otro conducto (12) conecta la salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión (10) con un intercambiador de calor (13) de una columna de destilación (14) de la sección de tratamiento (8) de la unidad (2) para fabricar óxido de propileno, para suministrar calor con el vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión (10). Este conducto (12) está conectado preferiblemente a una entrada de medio de calentamiento de un evaporador de fondos (13) de la columna de destilación (14), preferiblemente un evaporador de fondos de una columna de destilación (14) de una unidad para separar el disolvente utilizado en la reacción de epoxidación. Lo más preferible es que este conducto (12) esté conectado a una entrada de medio de calentamiento de un evaporador de fondos (13) de la segunda columna de destilación (14) de una serie de dos columnas de destilación con integradas térmicamente (14, 29) como se describe más arriba.

El compresor de aire (9) puede ser de cualquier tipo conocido por ser adecuado para comprimir aire desde la presión ambiente hasta una presión de 0,11 a 1,6 MPa. El compresor de aire (9) puede ser un compresor alternante, un compresor de tornillo rotativo, un compresor centrífugo, o un compresor axial, y es preferiblemente un compresor centrífugo. Preferiblemente, se utiliza un compresor multietapa con enfriadores entre las etapas. El compresor de aire (9) es accionado por una turbina de vapor de contrapresión (10) que está conectada preferiblemente de forma directa a un eje de transmisión del compresor de aire (9). A este eje de transmisión también se le puede conectar un accionamiento eléctrico adicional. La planta integrada puede contener uno o más compresores de aire adicionales con salidas conectadas al oxidante para suministrar aire comprimido, y estos compresores de aire adicionales pueden ser accionados eléctricamente o por turbinas de vapor adicionales o por una combinación de ambos.

La planta integrada comprende preferiblemente una válvula de control de presión para ajustar la contrapresión de la turbina de vapor (10), preferiblemente una válvula de control aguas arriba del intercambiador de calor (13) que recibe vapor de la salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión, estando dispuesta la válvula de control en un conducto de vapor que evita la turbina de vapor. La planta integrada comprende preferiblemente también una válvula de control de flujo aguas arriba del intercambiador de calor (13) que recibe vapor de la salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión.

La salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión (10) puede conectarse a otros equipos de la planta integrada además del intercambiador de calor descrito anteriormente, tales como intercambiadores de calor adicionales de columnas de destilación u otros equipos de la sección de tratamiento (8) de la unidad (2) para fabricar óxido de propeno.

En una realización preferida, la planta integrada de la invención comprende una unidad adicional de separación de aire (17), y el compresor de aire (9) accionado por una turbina de contrapresión de vapor (10) comprende dos unidades de compresión en serie, una primera unidad de compresión (15) y una segunda unidad de compresión (16). El conducto (11) que conecta una salida del compresor de aire (9) con el oxidante (4) de la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno se conecta entonces a la primera unidad de compresión (15), y una salida de la segunda unidad de compresión (16) se conecta a una entrada de la unidad de separación de aire adicional (17). Se puede utilizar cualquier unidad que se sepa que es adecuada para separar el aire en un gas pobre en oxígeno y un gas enriquecido en oxígeno para la unidad de separación de aire (17), tal como una unidad de adsorción por oscilación de presión, una unidad de separación de aire por membrana, o preferiblemente una unidad de separación de aire criogénica. La planta integrada comprende entonces preferiblemente al menos un conducto (18) que conecta una salida de la unidad de separación de aire (17) para gas empobrecido en oxígeno con la unidad (2) para fabricar óxido de propeno. El conducto (18) está conectado preferiblemente con un dispositivo de la unidad (2) para fabricar óxido de propeno en la que el propeno se condensa o absorbe en un líquido y el oxígeno puede enriquecerse en una fase gaseosa, tal como una unidad de absorción de propeno (32) para absorber el propeno separado con disolvente recuperado. La planta integrada puede comprender además un conducto (19) que conecta una salida de la unidad de separación de aire (17) para gas enriquecido en oxígeno con una entrada del oxidante (4) de la unidad (1) de producción de peróxido de hidrógeno. Esta realización proporciona el gas inerte necesario para evitar riesgos de explosión en la unidad (2) de fabricación de óxido de propeno con un menor consumo de energía eléctrica que una unidad convencional de producción de gas nitrógeno. Las unidades de compresión (15, 16) pueden ser cada una compresores de una sola etapa o de múltiples etapas.

En otra realización preferida, combinable con las realizaciones anteriormente descritas, la planta integrada de la invención comprende una unidad de reformado con vapor (20) para producir hidrógeno a partir de metano, que comprende un reformador con vapor (21) y un generador de vapor (22) que es calentado por el gas producto que sale del reformador con vapor (21). La unidad de reformado con vapor (20) normalmente también comprende un reactor para convertir monóxido de carbono en dióxido de carbono mediante una reacción de desplazamiento de gas de agua, y una unidad de separación de hidrógeno (33) que separa el hidrógeno del dióxido de carbono. Una salida de hidrógeno de la unidad de reformado con vapor (20) está conectada mediante un conducto (23) con una entrada del hidrogenador (3) de la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno, y una salida de vapor del generador de vapor (22) está

conectada mediante un conducto (24) con una entrada de la turbina de vapor de contrapresión (10). Esta realización permite utilizar la energía generada en el reformador con vapor (21) en la unidad (2) de fabricación de óxido de propeno y reduce con ello el consumo energético de la planta integrada.

5 El procedimiento integrado de la invención para fabricar óxido de propeno, que se lleva a cabo preferiblemente en una planta integrada de la invención como se describe en los párrafos anteriores, comprende las etapas de a) hidrogenar una disolución de trabajo; b) oxidar la disolución de trabajo hidrogenada obtenida en la etapa a); c) extraer peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada obtenida en la etapa b); d) hacer reaccionar el propeno con la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida en la etapa c); y e) separar el óxido de propeno y el disolvente de la mezcla de reacción obtenida en la etapa d).

15 En la etapa a) del procedimiento integrado de la invención, una disolución de trabajo que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahydroantraquinona o ambas, se hidrogena con hidrógeno en un reactor de hidrogenación para proporcionar una disolución de trabajo hidrogenada que comprende una alquilantraquinona, una alquiltetrahydroantraquinona o ambas. La disolución de trabajo comprende preferiblemente una o más 2-alquilantraquinonas, 2-alquiltetrahydroantraquinonas o mezclas de 2-alquilantraquinonas y 2-alquiltetrahydroantraquinonas, denominadas quinonas en lo sucesivo. La 2-alquilantraquinona es preferiblemente 2-etilantraquinona (EAQ), 2-amilantraquinona (AAQ) o 2-(4-metilpentil)-antraquinona IHAQ, y más preferiblemente una mezcla de EAQ con AAQ y/o IHAQ en la que la fracción molar de quinonas que portan un grupo etilo es de 0,05 a 0,95. La disolución de trabajo comprende preferiblemente tanto 2-alquilantraquinonas como las 2-alquiltetrahydroantraquinonas correspondientes, y la relación de 2-alquiltetrahydroantraquinonas más 2-alquiltetrahydroantraquinonas a 2-alquilantraquinonas más 2-alquilantraquinonas se mantiene preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 ajustando las condiciones de la etapa de hidrogenación y de las etapas de regeneración utilizadas en el proceso de la antraquinona. La disolución de trabajo también comprende al menos un disolvente para disolver la o las quinonas y la o las hidroquinonas. La disolución de trabajo comprende preferiblemente una mezcla de alquilbencenos que tienen 9 o 10 átomos de carbono como disolvente para antraquinonas y al menos un disolvente polar seleccionado de diisobutilcarbinol (DiBC), acetato de metilciclohexilo (MCA), fosfato de triocilo (TOP), tetrabutilurea (TBU) y N-octilcaprolactama como disolvente para antraquinonas. Se prefieren DiBC, MCA, TOP y TBU, siendo TOP el más preferido.

30 En la etapa de hidrogenación a), todas o una parte de las quinonas se convierten en las hidroquinonas correspondientes. La hidrogenación se lleva a cabo normalmente en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo. Como catalizadores en la etapa de hidrogenación se pueden utilizar todos los catalizadores de hidrogenación conocidos en la técnica anterior para el proceso cíclico de la antraquinona. Se prefieren los catalizadores de metales nobles que contienen paladio como componente principal. Los catalizadores se pueden utilizar como un catalizador de lecho fijo o como un catalizador suspendido, y los catalizadores suspendidos pueden ser catalizadores no soportados, tal como negro de paladio, o catalizadores soportados, siendo preferidos los catalizadores soportados suspendidos. Como materiales de soporte para catalizadores de lecho fijo o catalizadores suspendidos soportados se pueden utilizar SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 y óxidos mixtos de los mismos, así como zeolitas, BaSO_4 o polisiloxanos, siendo preferidos Al_2O_3 y silicato de sodio y aluminio. También se pueden utilizar catalizadores en forma de molduras monolíticas o en forma de panal, cuya superficie está recubierta con el metal noble. La hidrogenación puede llevarse a cabo en reactores de columna de burbujeo, reactores de tanque agitado, reactores tubulares, reactores de lecho fijo, reactores de bucle o reactores de elevación de gas, que pueden estar equipados con dispositivos para distribuir gas hidrógeno en la disolución de trabajo, tales como mezcladores estáticos o boquillas de inyección. Preferiblemente, se utiliza una columna de burbujeo con reciclado e inyección de gas hidrógeno en el fondo de la columna, tal como se describe en el documento WO 2010/139728 y en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, edición en línea, entrada "Hydrogen Peroxide", DOI: 10.1002/14356007.a13_443.pub3, páginas 13-14 y Fig. 8. La hidrogenación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 20 a 100 °C, más preferiblemente 45 a 75 °C, y una presión de 0,1 MPa a 1 MPa, más preferiblemente 0,2 MPa a 0,5 MPa. La hidrogenación se realiza preferiblemente de tal manera que la mayor parte del hidrógeno introducido en el reactor de hidrogenación, preferiblemente más del 90 %, se consume en una sola etapa a través del reactor. La relación entre el hidrógeno y la disolución de trabajo alimentada al reactor de hidrogenación se escoge preferiblemente para convertir entre el 30 y el 80 % de las quinonas en las hidroquinonas correspondientes. Si se utiliza una mezcla de 2-alquilantraquinonas y 2-alquiltetrahydroantraquinonas, la relación entre el hidrógeno y la disolución de trabajo se escoge preferiblemente de manera que sólo las 2-alquiltetrahydroantraquinonas se conviertan en hidroquinonas, y las 2-alquilantraquinonas permanezcan en forma de quinona.

60 En la etapa b) del procedimiento integrado de la invención, la disolución de trabajo hidrogenada obtenida en la etapa a) se oxida con un gas que contiene oxígeno en un reactor de oxidación para proporcionar una disolución de trabajo oxidada que comprende peróxido de hidrógeno y una alquilantraquinona, una alquiltetrahydroantraquinona o ambas. El gas que contiene oxígeno es preferiblemente aire o aire enriquecido en oxígeno. Para la oxidación, se pueden utilizar todos los reactores de oxidación conocidos en el estado de la técnica para el proceso de la antraquinona, siendo preferidas las columnas de burbujeo que funcionan a contracorriente. La columna de burbujeo puede estar libre de dispositivos internos, pero preferiblemente contiene dispositivos de distribución en forma de empaquetamientos o placas de tamiz, más preferiblemente placas de tamiz en combinación con enfriadores internos. La oxidación se lleva

a cabo preferiblemente a una temperatura de 30 a 70 °C, más preferiblemente de 40 a 60 °C. La oxidación se realiza preferiblemente con un exceso de oxígeno para convertir más del 90 %, preferiblemente más del 95 %, de las hidroquinonas en la forma de quinona.

5 En la etapa c) del procedimiento integrado de la invención, se extrae peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada obtenida en la etapa b) para proporcionar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. La disolución de trabajo oxidada de la etapa b), que contiene peróxido de hidrógeno disuelto, se extrae con un agente de extracción acuoso para proporcionar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno y una disolución de trabajo oxidada extraída que esencialmente no contiene peróxido de hidrógeno. Para extraer el peróxido de hidrógeno se utiliza preferiblemente
10 agua desionizada, que opcionalmente puede contener aditivos para estabilizar el peróxido de hidrógeno, para ajustar el pH y/o para proteger contra la corrosión. Preferiblemente, se añade ácido fosfórico para ajustar el pH y para proteger contra la corrosión. La extracción se lleva a cabo preferiblemente en una columna de extracción continua a contracorriente, siendo las más preferidas las columnas de placa de tamiz. La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida por extracción también puede purificarse para eliminar los componentes de la disolución de trabajo, preferiblemente mediante lavado con un disolvente, que preferiblemente es un disolvente comprendido en la disolución de trabajo.

La disolución de trabajo oxidada extraída normalmente se recicla a la etapa a) para operar un proceso de la antraquinona cíclico. La disolución de trabajo extraída de la etapa c) se seca preferiblemente antes de reciclarse a la etapa de hidrogenación a). El secado de la disolución de trabajo extraída se lleva a cabo preferiblemente evaporando agua de la disolución de trabajo a una temperatura de 30 a 110 °C, preferiblemente 40 a 75 °C, y una presión de 10 a 300 mbar, preferiblemente 20 a 100 mbar. Este secado de la disolución de trabajo extraída a presión reducida se lleva a cabo preferiblemente como se describe en el documento WO 03/070632 en la página 8, línea 24, a la página 8, línea 3.

25 La disolución acuosa de peróxido de hidrógeno proporcionada en la etapa de extracción c) se concentra preferiblemente en una etapa de destilación hasta una concentración de 45 a 90 % en peso de peróxido de hidrógeno, preferiblemente de 50 a 90 % en peso de peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se concentra a presión reducida, preferiblemente a una presión de 60 a 130 mbar, para evitar la formación de vapores explosivos de peróxido de hidrógeno en la destilación.

En la etapa d) del procedimiento integrado de la invención, se hace reaccionar propeno con la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida en la etapa c), opcionalmente concentrada hasta una concentración de 45 a 90 %, en presencia de un catalizador de zeolita de titanio y un disolvente para proporcionar una mezcla de reacción que comprende óxido de propeno. El propeno se utiliza preferiblemente en un exceso molar con respecto al peróxido de hidrógeno, preferiblemente en una relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno de 1,1:1 a 30:1, más preferiblemente 2:1 a 10:1, y lo más preferible 3:1 a 5:1. En una realización preferida, se utiliza propeno en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno durante toda la etapa d). La alimentación de propeno puede contener propano, preferiblemente con una relación molar de propano a propeno de 0,001 a 0,20, y más preferiblemente de 0,08 a 0,12.

El catalizador de zeolita de titanio contiene preferiblemente átomos de titanio en posiciones de la red de silicio. Preferiblemente, se utiliza un catalizador de silicalita de titanio, preferiblemente con una estructura cristalina MFI o MEL. Lo más preferible, se utiliza un catalizador de silicalita de titanio 1 con estructura MFI, como se conoce a partir del documento EP 0 100 119 A1. El catalizador de silicalita de titanio se emplea preferiblemente como un catalizador conformado en forma de gránulos, materiales extrudidos o cuerpos moldeados. El catalizador conformado puede contener 1 a 99 % de un material aglutinante o portador, siendo adecuados todos los aglutinantes y materiales portadores que no reaccionen con peróxido de hidrógeno o con óxido de propeno en las condiciones de reacción empleadas para la epoxidación, prefiriéndose la sílice como aglutinante. Como catalizadores conformados se utilizan preferiblemente materiales extrudidos con un diámetro de 1 a 5 mm. La cantidad de catalizador empleada puede variar dentro de amplios límites y se elige preferiblemente de modo que se logre un consumo de peróxido de hidrógeno de más del 90 %, preferiblemente más del 95 %, en el espacio de un 1 minuto a 5 horas en las condiciones de reacción de epoxidación empleadas.

55 En la etapa d), se puede utilizar cualquier disolvente que no se oxide o se oxide sólo en pequeña medida por el peróxido de hidrógeno en las condiciones de reacción escogidas, y que se disuelva en agua a la temperatura de reacción en una cantidad de más de 10 % en peso. Se prefieren disolventes que sean completamente miscibles con agua. Los disolventes adecuados son alcoholes, tal como metanol, etanol, 2-propanol o el terc-butanol; glicoles, tal como etilenglicol, 1,2-propanodiol o 1,3-propanodiol; éteres cíclicos, tal como tetrahidrofurano, dioxano, u óxido de propileno; éteres de glicol, tal como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, o éteres monometílicos de propilenglicol; cetonas, tal como acetona o 2-butanona; y nitrilos, tal como acetonitrilo y propionitrilo. Preferiblemente, el disolvente es metanol, 2-propanol o acetonitrilo, y lo más preferible el disolvente es un disolvente de metanol. El disolvente de metanol puede ser un metanol de grado técnico, una corriente de disolvente de metanol recuperada en el tratamiento de la mezcla de reacción de epoxidación, o una mezcla de ambos. El disolvente de metanol puede comprender otros disolventes en cantidades menores, tales como etanol,

siendo la cantidad de otros disolventes de este tipo preferiblemente inferior al 2 % en peso. El disolvente se usa preferiblemente en la epoxidación en una relación ponderal de 0,5 a 20 con respecto al peso combinado de agua y peróxido de hidrógeno.

5 La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 20 a 80 °C, más preferiblemente de 25 a 60 °C. La presión es preferiblemente de 1,9 a 5,0 MPa, más preferiblemente 2,1 a 3,6 MPa y, lo más preferible, 2,4 a 2,8 MPa. El propeno se utiliza preferiblemente en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno durante toda la reacción de epoxidación. El uso de un exceso de propeno a alta presión proporciona una alta tasa de reacción y conversión de peróxido de hidrógeno y, al mismo tiempo, una alta selectividad para el
10 óxido de propeno. La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente con adición de amoníaco para mejorar la selectividad del epóxido como se describe en el documento EP 0230949 A2. El amoníaco se añade preferiblemente en una cantidad de 100 a 3000 ppm, basado en el peso de peróxido de hidrógeno.

15 La reacción de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente de forma continua, preferiblemente en un reactor de lecho fijo haciendo pasar una mezcla que comprende propeno, peróxido de hidrógeno y disolvente sobre un lecho fijo que comprende un catalizador de zeolita de titanio conformado. El reactor de lecho fijo es preferiblemente un reactor de haz de tubos y el lecho fijo del catalizador está dispuesto dentro de los tubos del reactor. El reactor de lecho fijo está equipado preferiblemente con medios de enfriamiento y se enfría con un medio de enfriamiento líquido. El perfil de temperatura a lo largo de la longitud del lecho fijo del catalizador se ajusta preferiblemente para mantener la
20 temperatura de reacción a lo largo del 70 al 98 %, preferiblemente a lo largo del 80 al 95 %, de la longitud del lecho fijo del catalizador dentro de un intervalo de menos de 5 °C, preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5 a 3 °C. La temperatura del medio de enfriamiento alimentado a los medios de enfriamiento se ajusta preferiblemente a un valor de 3 a 13 °C inferior a la temperatura máxima en el lecho fijo del catalizador. La mezcla de reacción de epoxidación se hace pasar preferiblemente a través del lecho del catalizador en modo de flujo descendente, preferiblemente con
25 una velocidad superficial de 1 a 100 m/h, más preferiblemente de 5 a 50 m/h, lo más preferido de 5 a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación entre el caudal volumétrico y la sección transversal del lecho del catalizador. Además, se prefiere hacer pasar la mezcla de reacción a través del lecho del catalizador con una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente 1,3 a 15 h⁻¹. Se prefiere particularmente mantener el lecho del catalizador en un estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación. Las condiciones adecuadas para mantener el estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación se describen en el documento WO
30 02/085873 en la página 8, línea 23, a la página 9, línea 15. La reacción de epoxidación se lleva a cabo lo más preferiblemente con un lecho fijo de catalizador mantenido en un estado de lecho percolador a una presión cercana a la presión de vapor del propeno a la temperatura de reacción, utilizando un exceso de propeno que proporciona una mezcla de reacción que comprende dos fases líquidas, una fase rica en disolvente y una fase líquida rica en propeno. Se puede hacer funcionar dos o más reactores de lecho fijo en paralelo o en serie con el fin de poder hacer funcionar el procedimiento de epoxidación de forma continua al regenerar el catalizador de epoxidación. La regeneración del catalizador de epoxidación se puede llevar a cabo mediante calcinación, mediante tratamiento con un gas calentado, preferiblemente un gas que contenga oxígeno, o mediante un lavado con disolvente, preferiblemente mediante la regeneración periódica descrita en el documento WO 2005/000827. La regeneración del catalizador de epoxidación se lleva a cabo preferiblemente sin retirarlo del reactor de lecho fijo. Se pueden combinar diferentes métodos de
40 regeneración.

En la etapa e) del procedimiento integrado de la invención, el óxido de propeno y el disolvente se separan de la mezcla de reacción obtenida en la etapa d) utilizando al menos una columna de destilación. La separación del óxido de propeno y del disolvente de la mezcla de reacción se puede llevar a cabo mediante métodos conocidos en el estado de la técnica sobre la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno.
45

Preferiblemente, la mezcla de reacción obtenida en la etapa d) se somete a una reducción de presión, y el vapor de propeno formado por la reducción de presión se vuelve a comprimir y se enfría para recuperar el propeno por condensación. La reducción de presión se lleva a cabo preferiblemente en varias etapas como se describe en el documento WO 2017/089079 en la página 4, línea 32, a la página 6, línea 3. El vapor de propeno comprimido se alimenta preferiblemente a una columna de destilación de propeno, y se separa en un producto de cabeza que comprende propeno no reaccionado y un producto de fondo que contiene compuestos que tienen un punto de ebullición más alto que el propeno, tales como óxido de propeno y disolvente. El producto de cabeza que comprende propeno que no ha reaccionado se puede reciclar a la reacción de epoxidación. El producto de fondo se puede combinar con la mezcla líquida restante después de la reducción de presión. La mezcla líquida que queda después de la reducción de presión se separa preferiblemente por destilación en una columna de preseparación para proporcionar un óxido de propeno bruto, que comprende óxido de propeno, disolvente y propeno residual como producto de cabeza, y una mezcla de disolventes que comprende disolvente, agua y peróxidos como producto de fondo. La columna de preseparación se opera preferiblemente para proporcionar un producto de cabeza que comprende de 20 a 60 % del disolvente contenido en la fase líquida de la última etapa de reducción de presión. La columna de preseparación tiene preferiblemente de 5 a 20 etapas de separación teóricas en la sección de extracción y menos de 3 etapas de separación teóricas en una sección de rectificación, y lo más preferible, funciona sin reflujo y sin una sección de rectificación para minimizar el tiempo de residencia del óxido de propeno en la columna de preseparación. La columna de preseparación se opera preferiblemente a una presión de 0,16 a 0,3 MPa. El óxido de
65

propeno y el disolvente se condensan del producto de cabeza de la columna de preseparación, y el propeno se separa preferiblemente del condensado resultante en una columna de separación de propeno que proporciona una corriente de fondo que comprende óxido de propeno y disolvente que está esencialmente libre de propeno.

5 Cuando se utiliza un disolvente metanólico, un óxido de propeno purificado se separa preferiblemente de la corriente de fondo de la columna de extracción de propeno en una destilación extractiva utilizando agua como disolvente de extracción. La destilación extractiva se realiza preferiblemente con alimentación adicional de un compuesto reactivo que contiene un grupo NH₂ no sustituido y capaz de reaccionar con acetaldehído durante la destilación extractiva, como se describe en el documento WO 2004/048335. La destilación extractiva con un compuesto reactivo proporciona
10 un óxido de propeno de alta pureza que contiene menos de 50 ppm de compuestos carbonílicos.

La mezcla de disolventes que comprende disolvente, agua y peróxidos, que se obtiene después de separar el producto de propeno no reaccionado y óxido de propeno, se somete preferiblemente a una hidrogenación catalítica para hidrogenar los peróxidos contenidos en la mezcla de disolventes. La hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente para una conversión de peróxido de hidrógeno que proporciona una mezcla de disolventes hidrogenados que contienen menos del 0,1 % en peso de peróxido de hidrógeno. Las condiciones de reacción de esta hidrogenación catalítica se seleccionan preferiblemente para proporcionar una mezcla de disolventes hidrogenada que comprende de 1 a 1000 mg/kg de acetaldehído. La hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente a una presión parcial de hidrógeno de 0,5 a 30 MPa, más preferiblemente de 1 a 25 MPa y lo más preferiblemente de 1 a 5 MPa. La temperatura se encuentra preferiblemente en el intervalo de 80 a 180 °C, más preferentemente de 90 a 150 °C. La hidrogenación catalítica se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente un catalizador de hidrogenación heterogéneo. El níquel Raney y el cobalto Raney pueden utilizarse como catalizadores de hidrogenación. Preferiblemente, se utiliza un catalizador metálico soportado que comprende uno o más metales seleccionados del grupo que consiste en Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co sobre un soporte de catalizador. El metal es preferiblemente platino, paladio, iridio, rutenio o níquel y lo más preferiblemente rutenio o níquel. El soporte del catalizador puede ser cualquier sólido que sea inerte y no se deteriore en las condiciones de hidrogenación. Como soporte del catalizador son adecuados carbono activado, los óxidos SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃, así como óxidos mixtos que comprenden al menos dos de silicio, aluminio, titanio y zirconio. SiO₂, Al₂O₃ y óxidos mixtos de silicio y aluminio se utilizan preferiblemente como soporte del catalizador para el catalizador metálico soportado. El soporte del catalizador se configura preferiblemente en forma de esferas, nódulos, tabletas, gránulos o materiales extrudidos. Se prefieren extrudidos con un diámetro de 0,5 a 5 mm, especialmente de 1 a 3 mm, y una longitud de 1 a 10 mm. El catalizador metálico soportado comprende preferiblemente de 0,01 % a 60 % en peso de metal. Los catalizadores de metales nobles soportados comprenden preferiblemente de 0,1 a 5 % de metal. Los catalizadores de níquel y cobalto soportados comprenden preferiblemente de 10 a 60 % de metal. El catalizador metálico soportado se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica, preferiblemente impregnando el soporte del catalizador con una sal metálica, seguido de la reducción de la sal metálica al metal catalíticamente activo. Catalizadores metálicos soportados adecuados están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Clariant bajo el nombre comercial NISAT® y de Evonik Industries bajo el nombre comercial Octolyst®.

40 Después de la separación del producto de propeno no reaccionado y de óxido de propeno de la mezcla de reacción de la etapa d), y opcionalmente hidrogenar como se describe en el párrafo anterior, la mezcla resultante que contiene disolvente y agua se separa preferiblemente en al menos una etapa de destilación para proporcionar un disolvente recuperado como producto de cabeza. Preferiblemente, la mezcla de disolventes se separa en dos etapas de destilación posteriores proporcionando disolvente recuperado como producto de cabeza de ambas etapas. Las dos etapas de destilación se hacen funcionar preferiblemente con una presión más alta en la segunda etapa y el vapor del producto de cabeza de la segunda etapa se utiliza para calentar el evaporador de productos del fondo de la primera etapa con el fin de ahorrar energía. Se puede añadir un ácido antes o durante las etapas de destilación, para reducir el contenido de aminas orgánicas volátiles en el disolvente recuperado, como se describe en el documento WO 2004/048354 en la página 7, línea 25, a la página 8, línea 22, y en el documento WO 2018/206505 en la página 6, línea 35, a la página 7, línea 29.

En el procedimiento integrado de la invención, el aire se comprime con un compresor de aire que es accionado por una turbina de vapor de contrapresión, una parte o la totalidad del aire comprimido se hace pasar a la etapa b) para proporcionar una parte o la totalidad de dicho gas que contiene oxígeno, y una parte o la totalidad del vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión se utiliza para suministrar calor a una columna de destilación de la etapa e). Se podrá utilizar cualquier compresor de aire descrito anteriormente en el párrafo [020]. El aire se comprime preferiblemente a una presión de 0,11 a 1,6 MPa, más preferiblemente de 0,30 a 0,60 MPa, antes de hacerlo pasar a la etapa b). El aire comprimido se enfría preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 20 °C a 60 °C antes de introducirlo en el reactor de oxidación de la etapa b). El uso de un compresor de aire accionado por una turbina de vapor de contrapresión para proporcionar aire a la etapa de oxidación del proceso de la antraquinona reduce significativamente el consumo de energía eléctrica en el procedimiento integrado en comparación con un proceso de la antraquinona típico que utiliza aire comprimido con un compresor de aire accionado eléctricamente.

El vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión se puede utilizar para suministrar calor a una o varias columnas de destilación utilizadas en las etapas de destilación descritas más arriba en los párrafos [041], [042] y [044].

Preferiblemente, el disolvente utilizado en la etapa d) se selecciona de metanol, 2-propanol y acetonitrilo, y el vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión se utiliza para suministrar calor a una columna de destilación que separa el disolvente como un producto de cabeza, preferiblemente suministrando calor a un recalentador de columna. Una parte del vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión también puede utilizarse en otras etapas del procedimiento integrado, tal como para suministrar calor a una unidad de destilación para concentrar el peróxido de hidrógeno extraído. La turbina de vapor de contrapresión se opera preferiblemente a una contrapresión de 0,6 a 4,0 MPa, para proporcionar vapor que tiene una temperatura en el intervalo de 160 °C a 260 °C.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el compresor de aire es un compresor de dos etapas, el aire comprimido de la primera unidad de compresión se hace pasar como gas que contiene oxígeno a la etapa b), y el aire comprimido de la segunda unidad de compresión se hace pasar a una unidad de separación de aire que proporciona una corriente de gas enriquecida en nitrógeno y una corriente de gas enriquecida en oxígeno. A continuación, toda o una parte de la corriente de gas enriquecida en nitrógeno se hace pasar a la etapa d) o a la etapa e), o a ambas etapas d) y e), para evitar la formación de mezclas de gases inflamables. Preferiblemente, partes de la corriente de gas enriquecida en nitrógeno se introducen en las unidades de procedimiento en las que el propeno se condensa o se absorbe en un líquido y el oxígeno puede enriquecerse en una fase gaseosa.

La corriente de gas enriquecida en oxígeno proporcionada por la unidad de separación de aire puede utilizarse ventajosamente de diferentes maneras. En una primera realización, toda o una parte de la corriente de gas enriquecida en oxígeno se hace pasar a la etapa b) para proporcionar gas que contiene oxígeno, lo que aumenta la productividad de la etapa de oxidación y reduce el tamaño del reactor de oxidación. En una segunda realización, que puede combinarse con la primera realización, se utiliza toda o una parte de la corriente de gas enriquecida en oxígeno para oxidar un gas de escape generado en la etapa d) o en la etapa e), o gases de escape de ambas etapas d) y e). En una tercera realización, que puede combinarse con la primera y/o la segunda realización, la totalidad o una parte de la corriente de gas enriquecida en oxígeno se utiliza para oxidar un agua residual generada en la etapa e). En esta realización, la corriente de gas enriquecida en oxígeno se puede utilizar en un procedimiento de oxidación húmeda llevado a cabo con calentamiento, o se puede utilizar para suministrar oxígeno a una planta de tratamiento de aguas residuales biológica aeróbica.

En otra realización preferida, el procedimiento de la invención comprende las etapas adicionales de f) hacer reaccionar gas natural o metano con agua en presencia de un catalizador de reformado con vapor, y g) separar hidrógeno de la mezcla de reacción proporcionada en la etapa f). En la etapa f) se recupera calor de la mezcla de reacción en un generador de vapor, el vapor generado en la etapa f) se utiliza para accionar la turbina de vapor de contrapresión, y el hidrógeno separado en la etapa g) se hace pasar a la etapa a). La etapa f) normalmente se lleva a cabo con gas natural como fuente de metano. Se conocen en el estado de la técnica catalizadores y dispositivos de reformado con vapor adecuados para el reformado con vapor de metano con recuperación de calor en un generador de vapor. También se conocen en el estado de la técnica métodos y dispositivos adecuados para separar hidrógeno de la mezcla de reacción de un reformador con vapor. La etapa g) comprende preferiblemente purificar hidrógeno mediante adsorción por cambio de presión para eliminar el monóxido de carbono y los compuestos de azufre y proporcionar una calidad de gas hidrógeno adecuada para la etapa de hidrogenación a). Esta realización mejora la eficiencia energética general del procedimiento.

En aún otra realización, el vapor generado en una unidad de deshidrogenación de propano que suministra propeno a la unidad para producir óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno se puede utilizar para accionar la turbina de vapor de contrapresión.

La figura ilustra la invención con una realización que comprende adicionalmente una unidad de reformado con vapor (20) y una unidad de separación de aire (17) integradas en la planta y el procedimiento de la invención. En esta realización, el reactor de epoxidación (6) es un reactor de haz de tubos configurado para operación de flujo lento, y el gas empobrecido en oxígeno de la unidad de separación de aire (17) se hace pasar al reactor de epoxidación (6) para evitar el enriquecimiento de oxígeno en la fase gaseosa presente en el reactor. La realización mostrada en la figura es un procedimiento que utiliza disolvente en la etapa de epoxidación y comprende una unidad de absorción de propeno (32) para absorber el propeno separado en el disolvente recuperado. Una corriente de gas de purga del reactor de epoxidación (6) se hace pasar a la unidad de absorción de propeno (32), y el gas residual que queda después de absorber propeno en el disolvente se purga de la unidad de absorción de propeno (32). El disolvente en el que se ha absorbido el propeno recuperado se recicla al reactor de epoxidación (6).

Ejemplos:

Cálculo comparativo para una planta integrada con y sin un compresor de aire accionado por una turbina de vapor de contrapresión, un conducto que conecta una salida del compresor de aire con el oxidante de la unidad para producir peróxido de hidrógeno, y un conducto que conecta la salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión con un intercambiador de calor de una columna de destilación de la sección de tratamiento de la unidad para fabricar óxido de propeno.

ES 3 029 833 T3

Supuesto básico: Una planta integrada para fabricar óxido de propeno, que comprende una unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno mediante un proceso de la antraquinona, y una unidad (2) para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno, comprendiendo la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno un hidrogenador (3) para hidrogenar una disolución de trabajo, que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas, con hidrógeno, un oxidante (4) para oxidar la disolución de trabajo hidrogenada con un gas que contiene oxígeno, y una columna de extracción (5) para extraer peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada, y comprendiendo la unidad (2) para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno un reactor de epoxidación (6) con un conducto de alimentación (7) para peróxido de hidrógeno conectado a la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno y un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio, y una sección de tratamiento (8) para separar el óxido de propeno y opcionalmente el disolvente de una mezcla de reacción de epoxidación. En la que la unidad (2) para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno requiere una cantidad de 93,8 t/h de vapor, suministrado a 20,5 bar absolutos y 219°C, denominado vapor de presión media (MPS).

Supuesto básico adicional: se dispone de suficiente vapor de alta presión (HPS) a una presión absoluta de 85 bar y 520 °C. Para la inyección, se dispone de suficiente condensado de vapor a una presión absoluta de 1,3 bar y 101 °C.

Caso 1 – Reducción de presión mediante inyección de condensado: La presión del vapor de alta presión (HPS) disponible de la fuente de vapor se reduce a las condiciones de suministro de vapor requeridas de la unidad 1 (MPS) mediante inyección de condensado. Con los supuestos básicos anteriores, se requiere una cantidad de 74,2 t/h de HPS y 19,5 t/h de condensado para alcanzar una cantidad de 93,8 t/h de MPS a 20,5 bar absolutos y 219 °C suministrados a la unidad 1.

Caso 2 – Utilización de vapor a alta presión para accionar un compresor de aire (9): La presión del vapor de alta presión (HPS) disponible procedente de una fuente de vapor se reduce utilizando dicho vapor para accionar la turbina (10) del compresor de aire (9), que está conectado como se reivindica en las reivindicaciones 1 y 7. Suponiendo un coeficiente isentrópico del 60 % y una presión de salida ajustada de 20,5 bar absolutos, se obtiene una potencia generada equivalente "en el eje" de 5,7 MW y una temperatura del vapor de 375 °C a la salida de la turbina. Las condiciones de vapor presentes en la salida de la turbina del compresor se ajustan a las condiciones de suministro de vapor requeridas de la unidad (2) para producir óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno (MPS) mediante inyección de condensado. Con los supuestos básicos resumidos anteriormente, se requiere una cantidad de 81,0 t/h de HPS y 12,8 t/h de condensado para lograr una cantidad de 93,8 t/h de MPS a 20,5 bar absolutos y 219 °C suministrados a la unidad (2) para producir óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno.

Una comparación entre el caso 1 y el caso 2 da como resultado una demanda de vapor HPS 6,8 t/h mayor para el caso 2 en comparación con el caso 1, debido al menor beneficio por inyección de condensado. Sin embargo, el caso 2 da como resultado un consumo de potencia "en el eje" de 5,7 MW y un ahorro correspondiente de energía eléctrica en comparación con el caso 1.

El ahorro de energía eléctrica a costa de un mayor consumo de HPS genera importantes ahorros en una amplia gama de supuestos de costos de vapor y electricidad.

Lista de símbolos de referencia:

- | | | |
|----|----|---|
| 45 | 1 | Unidad para producir peróxido de hidrógeno |
| | 2 | Unidad para fabricar óxido de propeno |
| | 3 | Hidrogenador |
| 50 | 4 | Oxidante |
| | 5 | Columna de extracción |
| 55 | 6 | Reactor de epoxidación |
| | 7 | Conducto de alimentación para peróxido de hidrógeno |
| | 8 | Sección de tratamiento para separar óxido de propeno y opcionalmente disolvente |
| 60 | 9 | Compresor de aire |
| | 10 | Turbina de vapor de contrapresión |
| 65 | 11 | Conducto que conecta el compresor de aire (9) con el oxidante (4) |

ES 3 029 833 T3

12	Conducto que conecta la turbina de vapor de contrapresión (10) con un intercambiador de calor (13)
5	13 Intercambiador de calor de una columna de destilación (14)
	14 Columna de destilación de la sección de tratamiento (8) (segunda columna de destilación)
	15 Primera unidad de compresión
10	16 Segunda unidad de compresión
	17 Unidad de separación de aire
15	18 Conducto que conecta la unidad de separación de aire (17) con la unidad (2) para fabricar óxido de propeno
	19 Conducto que conecta la unidad de separación de aire (17) con el oxidante (4)
	20 Unidad de reformado con vapor
20	21 Reformador con vapor
	22 Generador de vapor
25	23 Conducto que conecta la unidad de reformado con vapor (20) con el hidrogenador (3)
	24 Conducto que conecta el generador de vapor (22) con la turbina de vapor de contrapresión (10)
	25 Unidad de destilación para concentrar disolución acuosa de peróxido de hidrógeno
30	26 Secador
	27 Unidad de separación de propeno
35	28 Unidad de separación de óxido de propeno
	29 Primera columna de destilación
	30 Evaporador de los fondos de la primera columna de destilación (29)
40	31 Reactor de hidrogenación de la sección de tratamiento (8)
	32 Unidad de absorción de propeno
45	33 Unidad de separación de hidrógeno
	34 Gas natural a reformador con vapor (21)
	35 Aire a compresor de aire (9)
50	36 Propeno a reactor de epoxidación (6)
	37 Agua a generador de vapor (22)
55	38 Agua a columna de extracción (5)
	39 Óxido de propeno de la unidad de separación de óxido de propeno (28)
	40 Dióxido de carbono de la unidad de separación de hidrógeno (33)
60	41 Gases de escape del oxidante (4)
	42 Gases de escape de la unidad de absorción de propeno (32)
65	43 Efluente acuoso de la sección de tratamiento (8)

ES 3 029 833 T3

- 44 Agua de la unidad de destilación (25)
- 45 Condensado de vapor del intercambiador de calor (13)

REIVINDICACIONES

1. Una planta integrada para fabricar óxido de propeno, que comprende una unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno mediante un proceso de la antraquinona y una unidad (2) para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno, comprendiendo la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno
- 5 a) un hidrogenador (3) para hidrogenar una disolución de trabajo, que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas, con hidrógeno,
- 10 b) un oxidante (4) para oxidar una disolución de trabajo hidrogenada con un gas que contiene oxígeno, y
- c) una columna de extracción (5) para extraer peróxido de hidrógeno de una disolución de trabajo oxidada,
- 15 y comprendiendo la unidad (2) para fabricar óxido de propeno a partir de propeno y peróxido de hidrógeno
- d) un reactor de epoxidación (6) con un conducto de alimentación (7) para peróxido de hidrógeno conectado a la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno, y un lecho fijo de un catalizador de epoxidación que comprende una zeolita de titanio, y
- 20 e) una sección de tratamiento (8) para separar óxido de propeno y opcionalmente disolvente de una mezcla de reacción de epoxidación,
- caracterizada por que la planta integrada comprende un compresor de aire (9) accionado por una turbina de vapor de contrapresión (10), un conducto (11) que conecta una salida del compresor de aire (9) con el oxidante (4) de la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno, y un conducto (12) que conecta la salida de vapor de la turbina de vapor de contrapresión (10) con un intercambiador de calor (13) de una columna de destilación (14) de la sección de tratamiento (8) de la unidad (2) para fabricar óxido de propeno.
- 25 2. La planta integrada según la reivindicación 1, en la que el compresor de aire (9) comprende una primera unidad de compresión (15) y una segunda unidad de compresión (16), dicho conducto (11) que conecta una salida del compresor de aire (9) con el oxidante (4) de la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno está conectado a la primera unidad de compresión (15), y una salida de la segunda unidad de compresión (16) está conectada a una entrada de una unidad de separación de aire adicional (17).
- 30 3. La planta integrada según la reivindicación 2, que comprende un conducto (18) que conecta una salida de la unidad de separación de aire (17) para gas empobrecido en oxígeno con la unidad (2) para fabricar óxido de propeno.
- 35 4. La planta integrada según la reivindicación 2 o 3, que comprende un conducto (19) que conecta una salida de la unidad de separación de aire (17) para gas enriquecido en oxígeno con una entrada del oxidante (4) de la unidad (1) de producción de peróxido de hidrógeno.
- 40 5. La planta integrada según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que la unidad de separación de aire (17) comprende una unidad de separación de aire criogénica.
- 45 6. La planta integrada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende además una unidad de reformado con vapor (20) para producir hidrógeno a partir de metano, comprendiendo la unidad de reformado con vapor (20) un reformador con vapor (21) y un generador de vapor (22) calentado por el gas producto que sale del reformador con vapor (21), un conducto (23) que conecta una salida de hidrógeno de la unidad de reformado con vapor (20) con una entrada del hidrogenador (3) de la unidad (1) para producir peróxido de hidrógeno, y un conducto (24) que conecta una salida de vapor del generador de vapor (22) con una entrada de la turbina de vapor de contrapresión (10).
- 50 7. Un procedimiento integrado para fabricar óxido de propeno, que comprende las etapas de
- 55 a) hidrogenar una disolución de trabajo que contiene una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas, con hidrógeno en un reactor de hidrogenación para proporcionar una disolución de trabajo hidrogenada que comprende una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas,
- 60 b) oxidar la disolución de trabajo hidrogenada obtenida en la etapa a) con un gas que contiene oxígeno en un reactor de oxidación para proporcionar una disolución de trabajo oxidada que comprende peróxido de hidrógeno y una alquilantraquinona, una alquiltetrahidroantraquinona o ambas,
- c) extraer peróxido de hidrógeno de la disolución de trabajo oxidada obtenida en la etapa b) para proporcionar una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno,
- 65

d) hacer reaccionar el propeno con la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno obtenida en la etapa c) en presencia de un catalizador de zeolita de titanio y un disolvente para proporcionar una mezcla de reacción que comprende óxido de propeno, y

5 e) separar el óxido de propeno y el disolvente de la mezcla de reacción obtenida en la etapa d) utilizando al menos una columna de destilación,

10 caracterizado por que el aire se comprime con un compresor de aire accionado por una turbina de vapor de contrapresión, una parte o la totalidad del aire comprimido se hace pasar a la etapa b) para proporcionar una parte o la totalidad de dicho gas que contiene oxígeno, y una parte o la totalidad del vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión se utiliza para suministrar calor a una columna de destilación de la etapa e).

15 8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el compresor de aire es un compresor de dos etapas, el aire comprimido de la primera unidad de compresión se hace pasar como gas que contiene oxígeno a la etapa b), el aire comprimido de la segunda unidad de compresión se hace pasar a una unidad de separación de aire que proporciona una corriente de gas enriquecida en nitrógeno y una corriente de gas enriquecida en oxígeno, y la totalidad o una parte de la corriente de gas enriquecida en nitrógeno se hace pasar a la etapa d) o a la etapa e), o a ambas etapas d) y e), para evitar la formación de mezclas de gases inflamables.

20 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que toda o una parte de la corriente de gas enriquecida en oxígeno se hace pasar a la etapa b) para proporcionar gas que contiene oxígeno.

25 10. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que toda o una parte de la corriente de gas enriquecida en oxígeno se utiliza para oxidar un gas de escape generado en la etapa d) o en la etapa e) o gases de escape de ambas etapas d) y e).

11. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que toda o una parte de la corriente de gas enriquecida en oxígeno se utiliza para oxidar un agua residual generada en la etapa e).

30 12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que la turbina de vapor de contrapresión funciona a una contrapresión de 0,6 a 4,0 MPa.

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, que comprende adicionalmente las etapas de

35 f) hacer reaccionar gas natural o metano con agua en presencia de un catalizador de reformado con vapor con recuperación de calor en un generador de vapor, proporcionando una mezcla de reacción que comprende hidrógeno, y

40 g) separar el hidrógeno de la mezcla de reacción de la etapa f),

en el que el vapor generado en la etapa f) se utiliza para accionar dicha turbina de vapor de contrapresión, y el hidrógeno separado en la etapa g) se hace pasar a la etapa a).

45 14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, en el que el disolvente utilizado en la etapa d) se selecciona de metanol, 2-propanol y acetonitrilo, y el vapor que sale de la turbina de vapor de contrapresión se utiliza para suministrar calor a una columna de destilación que separa el disolvente como un producto de cabeza.

Figura

