

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 798**

51 Int. Cl.:
C07D 301/12 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08778059 .9**
96 Fecha de presentación: **04.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2173731**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **MÉTODO PARA PRODUCIR ÓXIDO DE PROPILENO.**

30 Prioridad:
10.07.2007 JP 2007180644

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.01.2012

73 Titular/es:
SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
27-1, SHINKAWA 2-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8260, JP

72 Inventor/es:
MIZUNO, Masahiko y
NARAHARA, Hideo

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

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

ES 2 371 798 T3

DESCRIPCIÓN

Método para producir óxido de propileno.

La presente invención se refiere a un método para producir óxido de propileno mediante reacción de peróxido de hidrógeno y propileno en un disolvente de acetonitrilo, en presencia de un catalizador de titanosilicato.

- 5 Se conoce un método para utilizar una mezcla de acetonitrilo-agua como un disolvente en la producción de óxido de propileno a partir de peróxido de hidrógeno y propileno, descrito en "FY2001 Report of Development of Non-halogen Chemical Process Technology, páginas 168 a 210; Development of Next-Generation Chemical Process Technology" y la Publicación de Solicitud de Patente No examinada Japonesa No. 285055/2004 (Tokukai 2004-285055; publicada el 14 de octubre, 2004). Adicionalmente, se conoce un método para utilizar una mezcla de acetonitrilo-agua como un
- 10 disolvente, al sintetizar el peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno en un reactor, y hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno con propileno en el mismo reactor, descrito en "FY2002 Report of Development of Non-halogen Chemical Process Technology, páginas 161 y 175; Development of Next-Generation Chemical Process Technology" y Solicitud de Patente Japonesa No. 345450/2006 (Tokugan 2006-345450).

- 15 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método industrialmente eficiente para producir óxido de propileno usando acetonitrilo.

- 20 Un método de la presente invención es producir óxido de propileno, el método incluye las etapas de: hacer reaccionar peróxido de hidrógeno con propileno ya sea en un disolvente de acetonitrilo o en una mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua, en presencia de un catalizador de titanosilicato, con lo cual se obtiene una mezcla de reacción que contiene óxido de propileno; separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa anterior dentro de un gas y un líquido de reacción; y destilar el líquido de reacción obtenido en la etapa de separación, con lo cual se separa el líquido de reacción en un líquido destilado que contiene óxido de propileno, y unos líquidos de fondo que incluyen acetonitrilo o una mezcla de acetonitrilo y agua.

Para una mejor comprensión de la naturaleza y ventajas de la invención, se debe hacer referencia a la siguiente descripción detallada tomada en conjunto con los dibujos acompañantes.

25 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama de flujo de acuerdo con una realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LOS CÓDIGOS

- A: reactor
- B: intercambiador de calor
- 30 C: separador gas- líquido
- D: primera columna de destilación
- E: válvula de control de presión
- F: segunda columna de destilación
- G: compresor
- 35 H, I: bomba

Lo que sigue explica una etapa de reacción. En la etapa de reacción, se produce óxido de propileno mediante reacción de peróxido de hidrógeno con propileno ya sea en un disolvente de acetonitrilo o en una mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua, en presencia de un catalizador de titanosilicato.

- 40 Se produce el propileno mediante termólisis, craqueo catalítico de aceite pesado, o reformación catalítica de metanol. La presente invención permite el uso de ya sea propileno refinado o propileno crudo. El propileno de manera general tiene una pureza del 90% o más por volumen, y preferiblemente del 95% o más por volumen. El

propileno, además de propileno, puede incluir también por ejemplo propano, ciclopropano, metil acetileno, propadieno, butadieno, butanos, butenos, etileno, etano, metano, o hidrógeno.

El propileno que se va a cargar puede ser propileno gaseoso o propileno licuificado; de forma alternativa, propileno licuificado después de ser disuelto en un disolvente. Preferiblemente, se carga el propileno licuificado; opcionalmente después de ser disuelto en un disolvente.

El método para producir peróxido de hidrógeno no está particularmente limitado; preferiblemente, un proceso o un método de antraquinona que implica el uso de un catalizador de metal noble. El peróxido de hidrógeno se puede diluir mediante un disolvente de dilución. De manera general, ejemplos del disolvente de dilución abarcan agua, una mezcla de agua y acetonitrilo, y una mezcla de agua y alcohol, entre las cuales son preferibles el agua y la mezcla de agua y acetonitrilo. El peróxido de hidrógeno de manera general tiene una concentración en un rango de 0,1% a 80% en peso y preferiblemente en un rango de 10% a 60% en peso. El peróxido de hidrógeno y el disolvente de dilución utilizados para ello pueden incluir un estabilizador tal como un compuesto de fósforo. Adicionalmente, el peróxido de hidrógeno se produce preferiblemente a partir de hidrógeno y oxígeno con el uso de un catalizador de paladio soportado sobre un soporte en un mismo reactor en el cual se produce el óxido de propileno. Una cantidad del peróxido de hidrógeno está de manera general en un rango de 0,005 a 10 mol, preferiblemente en un rango de 0,05 a 5 mol por mol del propileno.

No está particularmente limitada una relación en peso de acetonitrilo a agua de la mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua; por ejemplo, en un rango de (i) 50: 50 a (ii) 100: 0. No está limitada particularmente una cantidad del disolvente de acetonitrilo o la mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua; en razón de la productividad, es de manera general 20 g o menos, preferiblemente 10 g o menos, y más preferiblemente 5 g o menos, para una carga de 1 mmol de propileno.

El acetonitrilo puede ser acetonitrilo purificado o acetonitrilo crudo generado en la producción de acrilonitrilo como un subproducto; preferiblemente, se utiliza el acetonitrilo purificado. El acetonitrilo utilizado en la presente invención de manera general tiene una pureza de 95% o más, y preferiblemente 99% o más; más preferiblemente, 99,9% o más. Adicionalmente, el acetonitrilo utilizado en la presente invención puede incluir agua, acetona, acrilonitrilo, oxazol, alil alcohol, propionitrilo, ácido cianhídrico, amoníaco, cobre, y/o hierro, por ejemplo.

El catalizador de titanosilicato puede ser cualquier silicato poroso con parte de Si del mismo sustituido por Ti; por ejemplo, titanosilicato cristalino, titanosilicato lamelar, o titanosilicato mesoporoso. Ejemplos del titanosilicato cristalino abarca (i) TS-2 que tiene estructura MEL (de acuerdo con el código de estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA); en lo sucesivo aplica la misma), (ii) Ti-ZSM-12 que tiene estructura MTW (ver Zeolites 15, 236-242 (1995)), (iii) Ti-Beta que tiene estructura BEA (ver Journal of Catalysis 199, 41-47 (2001)), (iv) Ti-MWW que tiene estructura MWW (ver Chemistry Letters, 774-775 (2000)), (v) Ti-UTD-1 que tiene estructura DON (ver Zeolites 15, 519-525 (1995)), y (vi) TS-1 que tiene estructura MFI (ver Journal of Catalysis, 130, (1991), 1-8). Ejemplos del titanosilicato lamelar abarca (i) un precursor Ti-MWW (ver Publicación de Solicitud de Patente No Examinada Japonesa No.327425/2003 (Tokukai 2003-327425; publicada en Noviembre 19, 2003)), y (ii) Ti-YNU (ver Angewante Chemie Internacional Edición 43, 236-240 (2004)). Ejemplos del titanosilicato mesoporoso abarcan (i) Ti-MCM-41 (ver Microporous Material 10, 259-271 (1997)), (ii) Ti-MCM-48 (ver Chemical Communications 145-146 (1996)), (iii) Ti-SBA-15 (ver Chemistry of Materials 14, 1657-1664 (2002)), y (iv) Ti-MMM-1 (ver Microporous and Mesoporous Materials 52, 11-18 (2002)). El titanosilicato cristalino y el titanosilicato lamelar preferiblemente tienen un poro de anillo de oxígeno de 12 o más miembros. Ejemplos del titanosilicato cristalino que tiene un poro de anillo de oxígeno de 12 o más miembros abarca el Ti-ZSM-12, el Ti-MWW, y el Ti-UTD-1. Ejemplos del titanosilicato lamelar que tiene un poro de anillo de oxígeno de 12 o más miembros abarca el precursor Ti-MWW y el Ti-YNU; el más preferible de estos es el precursor Ti-MWW y el Ti-MWW.

El catalizador de titanosilicato puede ser tal que se somete a sililación un grupo silanol de este mediante un agente de sililación. Ejemplos del agente de sililación abarcan 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano, cloruro de trimetilsililo, y cloruro de trietilsililo. El catalizador de titanosilicato se pretrata de manera general con una solución de peróxido de hidrógeno antes de uso. La solución de peróxido de hidrógeno tiene una concentración en un rango de 0,0001% en peso a 50% en peso.

Se puede desarrollar la reacción en la etapa de reacción mediante métodos tales como un proceso por lotes, un proceso de flujo continuo de lecho en suspensión, o un proceso de flujo continuo de lecho fijo; entre los anteriores, son preferibles el proceso de flujo continuo de lecho en suspensión y el proceso de flujo continuo de lecho fijo, en términos de productividad.

De acuerdo con el proceso de flujo continuo de lecho en suspensión, el catalizador de titanosilicato y el catalizador de paladio soportado sobre el soporte se filtran mediante un filtro que se proporciona por dentro o por fuera del reactor, y luego se deja permanecer en el reactor. Posteriormente, parte de los catalizadores contenidos en el reactor se retiran de forma continua o intermitente y luego se someten a tratamiento de regeneración. Después de eso, se puede realizar la reacción mientras que se reabastecen en el reactor los catalizadores regenerados; de

forma alternativa, la reacción se puede realizar mientras que parte de los catalizadores se retiran del sistema, y el catalizador de titanosilicato y el catalizador de paladio soportado sobre el soporte se cargan nuevamente al reactor en una cantidad equivalente a una cantidad de la parte de los catalizadores retirados. El reactor contiene los catalizadores de manera general en una cantidad en un rango de 0,01% a 20% en peso de un líquido de reacción, y preferiblemente en un rango de 0,1% a 10% en peso.

De acuerdo con el proceso de flujo continuo de lecho fijo, la reacción se desarrolla mientras que se repiten la reacción y la regeneración alternativamente. En este caso, los catalizadores se moldean preferiblemente mediante un agente de moldeo o similares.

Una temperatura de reacción está de manera general en un rango de 0° C a 150° C, y preferiblemente en un rango de 20° C a 100° C; más preferiblemente, en un rango de 40° C a 70° C. Una presión de reacción está de manera general en un rango de 0,1 a 20 MPa (presión absoluta), y preferiblemente en un rango de 1 a 10 MPa. En caso de realizar la reacción en el mismo reactor cuando se produce peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno, el hidrógeno, oxígeno, propileno, y el disolvente de acetonitrilo o la mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua están contenidos de forma simultánea en el reactor, y posteriormente se hace reaccionar en presencia del catalizador de titanosilicato y el catalizador de paladio soportado sobre el soporte, con lo cual se produce el óxido de propileno.

Ejemplos del soporte que soporta el paladio de manera general abarcan (i) un óxido tal como sílice, alúmina, titania, zirconia, y niobia, (ii) un hidrato tal como ácido nióbico, ácido zircónico, ácido tungsténico, y ácido titánico, (iii) carbono tal como carbono inactivado, negro de humo, grafito, y nanotubos de carbono, y (iv) titanosilicato. Un soporte preferible es carbono o titanosilicato; y más preferible el carbono activado, el Ti-MWW o el precursor de Ti-MWW.

Se puede impregnar el paladio sobre el soporte después de la preparación de una solución coloidal de paladio; de forma alternativa, la sal de paladio se impregna sobre el soporte después que se disuelve la sal de paladio en un disolvente; de forma alternativa, se disuelve una sal de paladio en un disolvente, con el cual luego se impregna el soporte. Ejemplos de la sal de paladio abarcan cloruro de paladio, nitrato de paladio, sulfato de paladio, acetato de paladio, y cloruro de tetraaminapaladio. En el caso donde el paladio se soporta con el uso de la solución coloide, de manera general, el catalizador de paladio soportado sobre el soporte se calcina preferiblemente bajo una atmósfera de gas inerte. En el caso donde se utiliza la sal de paladio en el soporte del paladio, de manera general, se reduce el catalizador de paladio soportado sobre el soporte mediante un agente de reducción ya sea en una fase líquida o una fase de gas antes de uso. En el caso donde se utiliza el cloruro de tetraaminapaladio, se puede hacer reaccionar el catalizador de paladio soportado sobre el soporte con amoníaco que se genera mediante termólisis de cloruro de tetraaminapaladio, en presencia de un gas inerte.

Una cantidad del paladio que se va a soportar está de manera general en un rango de 0,01% a 20% en peso y preferiblemente en un rango de 0,1% a 5% en peso del catalizador de paladio soportado sobre el soporte. El catalizador de paladio soportado sobre el soporte puede incluir una o más clases de metales nobles diferentes del paladio. Ejemplos del metal noble diferentes del paladio abarcan platino, rutenio, rodio, iridio, osmio, y oro. No se limita particularmente la cantidad del metal noble diferente del paladio que se va a incluir.

Ejemplos generales del oxígeno (en forma molecular) abarcan oxígeno molecular purificado mediante una separación criogénica, oxígeno molecular purificado mediante una adsorción por oscilación de presión (PSA), o aire; preferible entre los anteriores son el oxígeno molecular purificado mediante la separación criogénica y el oxígeno molecular purificado mediante la adsorción por oscilación de presión. Una carga del oxígeno está de manera general en un rango de 0,005 a 10 mol, preferiblemente en un rango de 0,05 a 5 mol por mol del propileno que se va a cargar.

Un método para producir hidrógeno no está limitado particularmente; por ejemplo, reformado con vapor de un hidrocarburo. De manera general, el hidrógeno tiene una pureza de 80% o más por volumen, y preferiblemente 90% por volumen. Una carga de hidrógeno es de manera general de 0,005 a 10 mol, preferiblemente de 0,05 a 5 mol por mol del propileno que se va a cargar.

De manera general, una carga de gas para la reacción tiene una composición que está preferiblemente por fuera de un rango explosivo de hidrógeno y propileno, por motivos de seguridad; así, es preferible la inclusión de un gas de dilución para la reacción. Ejemplos del gas de dilución abarcan gas nitrógeno, gas argón, gas metano, gas etano, gas propano, y gas de dióxido de carbono. Entre los anteriores, son preferibles el gas nitrógeno y el gas propano; es particularmente preferible el gas nitrógeno. En el caso donde se controla una concentración de hidrógeno de tal manera que la composición del gas está por fuera del rango explosivo, la concentración de hidrógeno en la carga de gas se requiere de manera general que sea de 3,9% o menos por volumen. En este caso, una concentración del oxígeno solo se requiere que no sea mayor que una concentración de oxígeno limitante del propileno, es decir de manera general, 11,5% o menos por volumen, y preferiblemente 9% o menos por volumen. El gas de dilución se carga de tal manera que se alcanza una composición de la carga de gas. En el caso donde la concentración del

- oxígeno se controla de tal manera que la composición del gas está por fuera del rango explosivo, la concentración del oxígeno en la carga de gas se requiere de manera general que sea de 4,9% o menos por volumen, y preferiblemente 4% o menos por volumen. En este caso, ni la concentración de hidrógeno ni una concentración del propileno se limitan particularmente; de manera general, ambas concentraciones son 10% o menos por volumen. El gas de dilución se carga de tal manera que se alcanza una composición de la carga de gas.
- En el caso de producir el peróxido de hidrógeno a partir de hidrógeno y oxígeno, y hacer reaccionar el peróxido de hidrógeno con el propileno en el mismo reactor, se realiza la producción de óxido de propileno que tiene un mejor rendimiento preferiblemente al agregar (i) una mezcla de una o más clases de compuestos de antraquinona, y (ii) una mezcla de una o más clases de sales de amonio. Se pueden utilizar el compuesto de antraquinona y la sal de amonio ya sea solos o en combinación.
- El compuesto de antraquinona puede ser antraquinona sustituida, antraquinona no sustituida, o similares; preferiblemente, se utiliza la antraquinona no sustituida. Ejemplos de antraquinona sustituida abarcan 2-etilantraquinona, 2-t-butilantraquinona, 2-amilantraquinona, 2-metilantraquinona, 2-butilantraquinona, 2-t-amilantraquinona, 2-isopropilantraquinona, 2-s-butilantraquinona, 2-s-amilantraquinona, 2-hidroxiantraquinona, 1,3-dietilantraquinona, 2, 3-dimetilantraquinona, 1,4-dimetilantraquinona, 2,7-dimetilantraquinona, y 2,6-dihidroxiantraquinona.
- El compuesto de antraquinona de manera general tiene una pureza de 95% o más, y preferiblemente 98% o más. El compuesto de antraquinona puede incluir, además del compuesto de antraquinona, un compuesto antraceno y un compuesto hidroantraquinona, por ejemplo. El compuesto de antraquinona se disuelve de manera general en un disolvente antes de que se cargue en el reactor. Un límite inferior de una carga del compuesto de antraquinona es de manera general 1×10^{-7} mol, preferiblemente 1×10^{-6} mol por mol del propileno que se va a cargar. Un límite superior de la carga del compuesto de antraquinona varía dependiendo de la solubilidad del compuesto de antraquinona en el disolvente; de manera general, es 1 mol, preferiblemente 0,1 mol por mol del propileno que se va a cargar.
- Ejemplos de la sal de amonio abarcan sulfato de amonio, hidrógeno sulfato de amonio, carbonato de amonio, hidrógeno carbonato de amonio, dihidrogenofosfato de amonio, hidrógeno fosfato de de diamonio, fosfato de amonio, hidrógeno pirofosfato de amonio, pirofosfato de amonio, cloruro de amonio, nitrato de amonio, y acetato de amonio. Entre los anteriores, es preferible el dihidrogenofosfato de amonio, hidrógeno fosfato de diamonio, fosfato de amonio.
- La sal de amonio se disuelve de manera general en un disolvente antes de que se cargue en el reactor. Un límite inferior de una carga de la sal de amonio es de manera general 1×10^{-6} mol, preferiblemente 1×10^{-5} mol por mol del propileno que se va a cargar. Un límite superior de la carga de la sal de amonio varía dependiendo de la solubilidad de la sal de amonio en el disolvente; es de manera general 2 mol, preferiblemente 0,2 mol por mol del propileno que se va a cargar.
- En una etapa de separación de gas- líquido, una mezcla de reacción se carga desde el reactor a un separador gas-líquido en formas de un líquido y un gas, y luego se separa en un líquido de reacción y un gas, bajo una presión que es igual a o inferior de la presión de reacción. El líquido de reacción obtenido por la separación incluye un compuesto amida y un compuesto oxazolina, que se generan en la etapa de reacción como un subproducto, así como también acetonitrilo, óxido de propileno, y agua. Ejemplos del compuesto amida derivado del acetonitrilo abarcan acetamida, N-(2-hidroxipropan-1-il) acetamida, y N-(1-hidroxipropan-2-il) acetamida. Ejemplos del compuesto oxazolina abarcan 2,4-dimetiloxazolina y 2,5-dimetiloxazolina.
- Se puede alcanzar la condición estable en una columna de destilación cuando son estables un índice de flujo y la composición del líquido de reacción que se va a cargar en la columna de destilación. Esto permite la producción estable de óxido de propileno sin adición de una energía extra. Con el fin de alcanzar la condición estable en la columna de destilación, es preferible tener un tanque regulador entre la etapa de separación de gas- líquido y una etapa de destilación posterior. Una mayor presión en el interior del tanque regulador requiere que el tanque regulador tenga indeseablemente un espesor muy grande para evitar la explosión del tanque regulador. Por lo tanto, la presión en una etapa de separación gas- líquido es preferiblemente menor que la presión de reacción.
- El líquido de reacción obtenido como se hizo anteriormente luego se carga en una primera columna de destilación; la destilación aquí proporciona (i) óxido de propileno crudo, es decir un líquido destilado que contiene óxido de propileno y (ii) unos líquidos de fondo que contienen acetonitrilo, agua, un compuesto amida, y un compuesto oxazolina. En el caso donde se utiliza el compuesto de antraquinona en la etapa de reacción, los líquidos de fondo adicionalmente contienen el compuesto de antraquinona. El óxido de propileno crudo luego se purifica mediante un método conocido u otro método en conformidad con el mismo.

El número de las bandejas teóricas de la primera columna de destilación está de manera general en un rango de 1 a 200. La destilación se lleva a cabo de manera general bajo las siguientes condiciones: una temperatura en un rango de 0° C a 300° C, una presión en un rango de 0,005 a 10 MPa, y un índice de reflujo en un rango de 0,001 a 10. Los líquidos de fondo, obtenidos por la destilación de la primera columna de destilación, cuyos líquidos principalmente incluyen acetonitrilo, agua, un compuesto amida, y un compuesto oxazolina (más un compuesto de antraquinona, si se utiliza en la reacción), por ejemplo, se puede cargar en una segunda columna de destilación y adicionalmente destilar allí; esto proporciona (i) una mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua en una parte superior de la columna y (ii) unos líquidos de fondo compuestos principalmente de agua, un compuesto amida, y un compuesto oxazolina (más un compuesto de antraquinona, si se utiliza en la reacción). El número de las bandejas teóricas de la segunda columna de destilación está de manera general en un rango de 1 a 100. La segunda columna de destilación se lleva a cabo de manera general bajo las siguientes condiciones: una temperatura en un rango de 0° C a 300° C, una presión en un rango de 0,005 a 10 MPa, y un índice de reflujo en un rango de 0,001 a 10.

Los líquidos de fondo de la segunda columna de destilación por ejemplo, se pueden cargar en una tercera columna de destilación, que es evaporadora, de tal manera que se condensan adicionalmente los líquidos de fondo. La tercera columna de destilación se opera de manera general bajo las siguientes condiciones: una temperatura en un rango de 0° C a 300° C, una presión en un rango de 0,005 a 10 MPa, y un índice de reflujo en un rango de 0,001 a 10. Tal condensación provoca que el compuesto de antraquinona se cristalice; esto permite la recuperación del compuesto de antraquinona. El compuesto de antraquinona así recuperado puede incluir uno o más seleccionados del grupo que consiste de agua, acetonitrilo, un compuesto antraceno, un compuesto antrahidroquinona, compuesto de tetrahydroantraquinona, un compuesto amida etilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y polipropilenglicol.

Ejemplos del compuesto antraceno abarcan 2-etilantraceno, 2-t-butilantraceno, 2-amilantraceno, 2-metilantraceno, 2-butilantraceno, 2-t-amilantraceno, 2-isopropilantraceno, 2-s-butilantraceno, 2-s-amilantraceno, 2-hidroxiantraceno, 1,3-dietilantraceno, 2,3-dimetilantraceno, 1,4- dimetilantraceno, 2,7- dimetilantraceno, y 2,6- dihidroxilantraceno.

Ejemplos del compuesto antrahidroquinona abarcan antrahidroquinona, 2-etilantrahidroquinona, 2-t-butilantrahidroquinona, 2-amilantrahidroquinona, 2-metilantrahidroquinona, 2-butilantrahidroquinona, 2-t-amilantrahidroquinona, 2-isopropilantrahidroquinona, 2-s-butilantrahidroquinona, 2-s-amilantrahidroquinona, 2-hidroxiantrahidroquinona, 1,3-dietilantrahidroquinona, 2,3-dimetilantrahidroquinona, 1,4-dimetilantrahidroquinona, 2,7-dimetilantrahidroquinona, y 2,6-dihidroxiantrahidroquinona.

Ejemplos del compuesto de tetrahydroantraquinona abarcan tetrahydroantraquinona, tetrahydro-2-etilantraquinona, tetrahydro-2-t-butilantraquinona, tetrahydro-2-amilantraquinona, tetrahydro-2-metilantraquinona, tetrahydro-2-butilantrahidroquinona, tetrahydro-2-t-amilantraquinona, tetrahydro-2-isopropilantraquinona, tetrahydro-2-s-butilantraquinona, tetrahydro-2-s-amilantraquinona, tetrahydro-2-hidroxiantraquinona, tetrahydro- 1, 3-dietilantraquinona, tetrahydro-2,3-dimetilantraquinona, tetrahydro-1,4-dimetilantraquinona, tetrahydro- 2,7-dimetilantraquinona, y tetrahydro-2,6-dihidroxiantraquinona.

Ejemplos del compuesto amida abarcan acetamida, N-(2-hidroxipropano-1-il) acetamida, y N-(1- hidroxipropano-2-il) acetamida.

Una relación de peso del acetonitrilo y el agua en un tiempo de la cristalización del compuesto de antraquinona puede ser el mismo como en una composición de los líquidos de fondo de ya sea la segunda columna de destilación o la tercera columna de destilación; de manera general, en un rango de 0 a 0,5 (acetonitrilo a agua en relación de peso), y preferiblemente en un rango de 0 a 0,1. Si es necesario, se puede agregar agua a los líquidos de fondo antes de la cristalización de tal manera que se alcanza la relación anterior de acetonitrilo a agua. Un método para la cristalización no se limita particularmente; por ejemplo, cristalización por enfriado o cristalización evaporativa. Un límite superior de una temperatura de cristalización es de manera general 200° C o menos, y preferiblemente 100° C o menos, en consideración de la estabilidad térmica del compuesto de antraquinona. Un límite inferior de la temperatura de cristalización es 0° C, es decir un punto de congelación de agua, o más, y preferiblemente 5° C o más. La presión de cristalización no se limita particularmente.

La eliminación de un cristal del compuesto de antraquinona obtenido como se hizo anteriormente se lleva a cabo típicamente mediante filtración. El método para la filtración no se limita particularmente; por ejemplo, filtración por presión o filtración centrífuga. El cristal se puede lavar con una mezcla de agua y un disolvente orgánico hidrófilo después de la filtración de tal manera que se elimina una impureza contenida en el cristal. Una temperatura de filtración es de manera general la misma que la temperatura de cristalización. La presión de filtración no se limita particularmente.

Se puede reciclar la antraquinona recuperada como se hizo anteriormente (i) para uso en oxidación en una forma de una torta seca después que se seca o un torta húmeda, o (ii) para uso en la mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua después de que se disuelven en ella o en una forma de suspensión después que se mezclan en ella. Preferiblemente, se recicla para uso en la mezcla de disolventes que incluye acetonitrilo y agua después de que se disuelven en ella.

La composición azeotrópica de la mezcla de acetonitrilo-agua, obtenida en la parte superior de la columna de la segunda columna de destilación, varía dependiendo de la presión de la columna de destilación; de manera general, en un rango de (i) 50: 50 a (ii) 100: 0 (acetonitrilo a agua en relación de peso). La mezcla de acetonitrilo-agua obtenida en la parte superior de la columna se puede reciclar en la etapa de reacción.

El método para producir óxido de propileno de acuerdo con la presente invención puede incluir las etapas de (i) provocar que los líquidos de fondo, es decir una mezcla de acetonitrilo y agua, obtenida en la etapa de destilación después de la etapa de separación de gas- líquido, intercambien de calor, a través de un intercambiador de calor, con la mezcla de reacción que contiene el óxido de propileno, obtenida en la etapa de reacción, (ii) precalentar los líquidos de fondo bajo una presión que es tan alta que por lo menos parte de los líquidos de fondo se evaporan a una temperatura menor que la temperatura de reacción de la etapa de reacción, y (iii) destilar de forma azeotrópica los líquidos de fondo así precalentados, mediante lo cual se obtiene una mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua en una parte superior de la columna (en lo sucesivo también denominada como acetonitrilo-agua).

Se puede realizar el intercambio de calor con cualquier dispositivo. En el caso de provocar que un catalizador fluya con la mezcla de reacción para la reacción, se proporciona una bobina dentro del reactor utilizado en la etapa de reacción, mientras que también se proporciona una cubierta por fuera del reactor. Adicionalmente, se proporciona acetonitrilo-agua crudo en la cubierta (en lo sucesivo acetonitrilo-agua crudo se refiere al líquido de reacción obtenido por la separación de gas- líquido, en la etapa de separación de gas- líquido, de la mezcla de reacción obtenida cuando se utiliza la mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua en la etapa de reacción). De forma alternativa, se puede realizar el intercambio de calor al provocar que parte de la mezcla de reacción dentro del reactor, y el acetonitrilo-agua crudo fluya en el intercambiador de calor proporcionado por fuera del reactor. Ejemplos del intercambiador de calor abarcan un intercambiador de calor tipo tubo y cubierta, un intercambiador de calor tipo placa, un intercambiador de calor tipo bloque, y un intercambiador de calor tipo caldera. En el caso de utilizar, por ejemplo, un reactor de lecho fijo similar al intercambiador de calor tipo tubo y cubierta en la etapa de reacción, se puede disponer de tal manera que se carga un tubo del reactor con el catalizador, y se cargan esos materiales para la reacción en el tubo para la reacción. El acetonitrilo-agua crudo luego se hace fluir por fuera del tubo, con lo cual se realiza el intercambio de calor. Por el contrario, se puede realizar el intercambio de calor al provocar que el acetonitrilo-agua crudo fluya por dentro de un tubo y cargar el material para la reacción en un espacio por fuera del tubo cuyo espacio se carga con el catalizador. Otro método que implica el uso del reactor de lecho fijo es como sigue: se disponen un tanque cargado con el catalizador y el intercambiador de calor alternativamente. La mezcla de reacción se hace fluir en un lado en el intercambiador de calor, y el acetonitrilo-agua crudo se hace fluir en otro lado allí. Los materiales para la reacción se hacen fluir en el tanque cargado con el catalizador, con lo cual la reacción provoca un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción. El intercambio de calor después de esto se realiza entre la mezcla de reacción y el acetonitrilo-agua crudo.

El precalentamiento del acetonitrilo-agua crudo como se describió anteriormente que se realiza antes de la destilación de esta en la columna de destilación disminuye una cantidad de calor necesaria en el fondo de la columna. El precalentamiento de la mezcla de reacción no requiere necesariamente estar acompañado por evaporación de la misma; sin embargo, el acompañamiento de tal evaporación reduce un aumento en la temperatura de la mezcla de reacción por cantidad de calor intercambiada. Esto facilita de forma ventajosa el uso de calor de reacción en una etapa de epoxidación. La mezcla de reacción, que es en parte líquida y en parte vapor debido a la evaporación provocada por el precalentamiento, se puede cargar en la columna de destilación después de ser separada en una fase de gas y una fase líquida; de forma alternativa, se puede cargar en la fase mezclada de gas-líquido como se establece.

El precalentamiento se realiza bajo la presión que es tan alta que los líquidos de fondo se evaporan a una temperatura menor que la temperatura de reacción en la etapa de reacción. Se lleva a cabo el precalentamiento con el intercambiador de calor acoplado con los aparatos de destilación de la etapa de destilación azeotrópica descrita adelante, a través de una válvula y/o una placa con orificios, por ejemplo. La presión en el precalentamiento se mantiene por ser igual a o menor que la destilación azeotrópica. La presión está de manera general en un rango de 5 kPa a 120 kPa, y preferiblemente en un rango de 30 kPa a 100 kPa. La presión alta en el rango permite la evaporación de por lo menos parte del acetonitrilo-agua crudo a temperatura menor que la temperatura de reacción en la etapa de reacción.

Se realiza la etapa de destilación azeotrópica después que se carga el acetonitrilo-agua crudo, por lo menos parte de la cual es vapor, en la segunda columna de destilación. La segunda columna de destilación puede ser un sistema integrado de calor, en el que se combinan múltiples columnas de destilación. La etapa de destilación azeotrópica proporciona la mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua en la parte superior de la columna, y un líquido que contiene agua (más el compuesto de antraquinona, si se utiliza en la reacción) en el fondo de la columna. La composición de la mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua en la parte superior de la columna varía dependiendo de la presión de la segunda columna de destilación. La presión de la misma está de manera general en el rango de 5 kPa a 10 MPa, y preferiblemente en un rango de 20 kPa a 5 MPa. La composición azeotrópica está, por ejemplo: en un rango de (i) 95: 5 a (ii) 50: 50 (acetonitrilo a agua en relación de peso) cuando la presión de la segunda columna de destilación está en el rango de 5 kPa a 10 MPa; y en un rango de (iii) 90: 10 a (iv) 60: 40 (acetonitrilo a agua en relación de

peso) cuando la presión de la segunda columna de destilación está en el rango de 20 kPa a 5 Mpa. La mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua obtenida como se hizo anteriormente se recicla para uso en la etapa de reacción.

Cuando los líquidos de fondo que se van a cargar en la segunda columna de destilación tienen una relación de peso (acetonitrilo a agua) que es mayor que la relación de peso de la mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua, se destila toda el agua hacia la parte superior de la columna. En este caso, los líquidos de fondo de la segunda columna de destilación se componen principalmente del acetonitrilo. El acetonitrilo no es un disolvente de cristalización debido a la solubilidad del compuesto de antraquinona que es mayor en el acetonitrilo. Así, en este caso, la cristalización se realiza preferiblemente después que se agrega agua al líquido del fondo de la columna como un pobre disolvente. Se puede agregar agua previamente en la etapa de reacción, en la etapa de separación de gas- líquido, o en la etapa de destilación. Es preferible que parte o toda el agua producida en la reacción sea utilizada como un agua agregada previamente; de forma alternativa, se puede utilizar un filtrado obtenido por la filtración del compuesto de antraquinona como un agua agregada previamente.

La presión de la segunda columna de destilación se ajusta preferiblemente de tal manera que la relación peso (acetonitrilo a agua) de la mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua sea menor que una relación de peso (acetonitrilo a agua) del acetonitrilo-agua crudo que se va a cargar en la segunda columna de destilación. Por ejemplo, cuando la relación peso (acetonitrilo a agua) del acetonitrilo-agua crudo que se va a cargar en la segunda columna de destilación es 95: 5, la presión de la segunda columna de destilación es preferiblemente 5 kPa o menos. Cuando la relación peso es 90: 10, la presión es preferiblemente 20 kPa o menos. Cuando la relación peso es 80: 20, la presión es preferiblemente 100 kPa o menos. Cuando la relación peso es 70: 30, la presión es preferiblemente 1 MPa o menos. Cuando la relación peso es 60: 40, la presión es preferiblemente 5 MPa o menos. Cuando la relación peso es 50: 50, la presión es preferiblemente 10 MPa. Los líquidos de fondo de la segunda columna de destilación preferiblemente tienen una relación de peso (acetonitrilo a agua) en el rango de 0 a 0,5, y preferiblemente en el rango de 0 a 0,1. Por lo menos parte del agua generada en la etapa de reacción se puede retirar mediante eliminación de los líquidos de fondo.

Se puede reciclar la mezcla de acetonitrilo-agua así obtenida en la etapa de reacción. La mezcla de acetonitrilo-agua que se va a reciclar se utiliza preferiblemente para disolución del compuesto de antraquinona y/o la sal de amonio. En el caso de provocar que el catalizador fluya con la mezcla de reacción para la reacción, el catalizador se carga preferiblemente en la etapa de reacción después de que se suspende en la mezcla de acetonitrilo-agua. Se puede ajustar una temperatura de la mezcla de acetonitrilo-agua que se va a reciclar a una temperatura predeterminada. También se puede reciclar la mezcla de acetonitrilo-agua en la disolución de un gas que resulta de la recuperación de por lo menos parte de un objeto deseado tal como el óxido de propileno, a partir de un gas descargado en la etapa de separación de gas- líquido y en la etapa de destilación.

Ejemplos

La presente invención se describe adelante con referencia a los ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Ejemplo de Referencia 1

En un autoclave de 500 cc, se cargan (i) 131 g de disolvente de agua-acetonitrilo (agua:acetonitrilo = 20:80 en relación de peso), (ii) 0,66 g de un catalizador Ti-MWW, y (iii) 0,075 g de un catalizador de carbono activado que soporta 0,96% de paladio. Luego, se mantiene una presión en el autoclave a 0,8 MPa (presión absoluta) con nitrógeno, mientras que se mantiene una temperatura dentro del autoclave a 60° C al hacer circular agua caliente en una cubierta del autoclave. Posteriormente, se cargan de forma continua (i) 19,3 NI/h de una mezcla de gases que contiene: 10,5% por volumen de hidrógeno; 3,8% por volumen de oxígeno; 81,5% por volumen de nitrógeno; y 4,3% por volumen de propileno que contiene 0,44% por volumen de propano, y (ii) 89 g/h de disolvente de acetonitrilo-agua (agua:acetonitrilo = 20:80 en relación de peso) que contiene 0,7 mmol/kg de antraquinona y 0,7 mmol/kg de dihidrógeno fosfato de amonio, en el autoclave. Se mantienen la temperatura y la presión a 60° C y 0,8 MPa respectivamente durante la reacción. El catalizador Ti-MWW y el catalizador de carbono activado que soporta paladio, que está en una fase sólida, se filtran con el uso de un filtro sinterizado. Se separan un líquido y un gas descargados del reactor en una forma mezclada en un tanque de separación de gas- líquido enfriado por una cubierta a -5° C. Después se fija de nuevo la presión a una presión atmosférica, el gas y el líquido se retiran en forma separada en una manera continua. Partiendo de 4,5 horas después, el líquido se retira durante 25,5 horas, con lo cual se obtiene 1,382 g de tal líquido. Una composición del mismo es como sigue: 0,68% en peso de óxido de propileno, 0,06% en peso de propilenglicol, y 78% en peso de acetonitrilo.

Ejemplo 1

La destilación por lotes de 1,338 g fuera de 1,382 g del líquido obtenido en el Ejemplo de Referencia 1, en una columna de destilación de 20 etapas bajo una presión atmosférica, resulta en 18,42 g de óxido de propileno crudo en

una parte superior de la columna. La destilación continuada después de esto proporciona 320 g de una mezcla líquida compuesta principalmente de acetonitrilo en la parte superior de la columna. Luego, se realiza destilación simple después de la adición de 50,6 g de agua de intercambio iónico, con lo cual se obtiene 931 g del líquido destilado. Aunque se precipita un sólido tras esta etapa, el líquido que permanece en el tanque se enfría por debajo de 5° C para precipitación adicional. Posteriormente, se filtra el líquido, con lo cual se obtiene torta de antraquinona. La torta pesa 0.13 g después que se seca bajo presión reducida. Un análisis cromatográfico líquido del mismo muestra 99,3% por método de porcentaje de área (columna: columna L ODS, 4,6 mmΦ x 15 cm; fase móvil: líquido A (agua:acetonitrilo=9:1), líquido B (acetonitrilo); temperatura de columna: 40° C; cambio de composición en fase móvil: el contenido del líquido B es inicialmente 10% durante 10 minutos, luego se cambia gradualmente a 90% durante 40 minutos, y luego se mantiene durante 10 minutos; detector: UV 254 nm; índice de flujo de las fases móviles: 1 ml/min).

Ejemplo de Referencia 2

En un autoclave de 300 cc, (i) se cargan 131 g de disolvente de acetonitrilo-agua (acetonitrilo:agua = 80:20 en relación de peso), (ii) 2.28 g de un catalizador Ti-MWW, y (iii) 1,06 g de un catalizador de carbono activado que soporta 1% de paladio. Luego, se mantiene una presión en el autoclave a 4 MPa (presión absoluta) bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que se mantiene una temperatura dentro del autoclave a 50° C al hacer circular agua caliente en una cubierta del autoclave. Posteriormente, se cargan de forma continua (i) 154,8 NI/h de una mezcla de gases que contiene: 3,1% por volumen de hidrógeno; 8,3% por volumen de oxígeno; y 88,6% por volumen de nitrógeno, (ii) 87,4 g/h de disolvente de acetonitrilo-agua (acetonitrilo:agua = 80:20 en relación de peso) que contiene 0,7 mmol/kg de antraquinona y 0,7 mmol/kg de dihidrógeno fosfato de amonio, y (iii) 32,6 g/h de propileno líquido que contiene 0,4% por volumen de propano, en el autoclave. Se mantienen la temperatura y la presión a 50° C y 4 MPa respectivamente durante la reacción. El catalizador Ti-MWW y el catalizador de carbono activado que soporta paladio, que está en una fase sólida, se filtran con el uso de un filtro sinterizado. Se retira de forma continua un líquido y un gas a partir de la reacción a una tasa de 115,5 g/h y 215,7 g/h respectivamente. Se retira de forma simultánea un líquido y un gas de la reacción. Después se fija de nuevo la presión a una presión atmosférica, el líquido y el gas descargados del reactor en una forma mezclada se separan en un líquido y un gas. Se analiza una composición de cada líquido y gas mediante cromatografía de gas. Un resultado del análisis muestra que la reacción genera 3,77 g/h de óxido de propileno, 0,0080 g/h de acetamida, 0,0044 g/h de una mezcla de N-(2-hidroxipropano-1-il) acetamida y N-(1-hidroxipropano-2-il) acetamida, y 0,0065 g/h de una mezcla de 2,4-dimetiloxazolina y 2,5-dimetiloxazolina, y que 27,8 g/h de propileno, 1,75 nl/h de hidrógeno, y 10,8 nl/h del oxígeno permaneces sin reaccionar.

Ejemplo 2

Se realiza simulación de separación de gas –líquido sobre el líquido y el gas, se retira del reactor, que se obtiene en el Ejemplo de Referencia 2 a 50° C y 0,1 MPa. El líquido de reacción tiene una composición mostrada en la Tabla 1 adelante. El líquido que tiene tal una composición se carga en una etapa 60 de la primera columna de destilación, de la cual el número de bandeja teórico es 100, y se destila a 2 MPa, a un índice de reflujo de 3, y a un índice de destilación de 3 g/h. La Tabla 2 muestra una composición de un líquido en una parte superior de la columna y en una parte inferior de la primera columna de destilación. Luego, el líquido de fondo de la columna de la primera columna de destilación se carga en una etapa 15 de la segunda columna de destilación, de la cual el número de bandeja teórico es 30, y se destila a 0,1 MPa, a un índice de reflujo de 3, y a un índice de destilación de 51 g/h. La Tabla 3 muestra una composición de un líquido en una parte superior de la columna y en una parte inferior de la segunda columna de destilación. Adicionalmente, el líquido de fondo de la columna de la segunda columna de destilación se carga en una etapa 21 de la tercera columna de destilación, de la cual el número de bandeja teórico es 40, y se destila a 0,1 MPa, a un índice de reflujo de 3, y a un índice de destilación de 29 g/h. La Tabla 4 muestra una composición de un líquido en una parte superior de la columna y en una parte inferior de la tercera columna de destilación.

Tabla 1

Composición	Composición de líquido [g/h]
Propileno	4,052
Propano	0,076
Óxido de propileno	2,881
Acetonitrilo	67,02
Agua	20,311
Propilenglicol	0,373

Hidrógeno	0,002
Oxígeno	0,04
Nitrógeno	0,106
Antraquinona	0,012739
Dihidrógeno fosfato de amonio	0,007895
Acetamida	0,008
Mezcla de 2,4-dimetiloxazolina y 2,5-dimetiloxazolina	0,006
Mezcla de N-(2-hidroxiopropan-1-il) acetamida y N-(1-hidroxiopropan-2-il) acetamida	0,004

Tabla 2

Composición	Composición de líquidos de fondo [g/h]	Composición de líquido destilado [g/h]	Gas [g/h]
Propileno	0	3,076	0,976
Propano	0	0,058	0,018
Óxido de propileno	0	2,769	0,112
Acetonitrilo	66,488	0,521	0,011
Agua	19,999	0,306	0,006
Propilenglicol	0,373	0	0
Hidrógeno	0	0	0,001
Oxígeno	0	0,002	0,037
Nitrógeno	0	0.	0,106
Antraquinona	0,012739	0	0
Dihidrógeno fosfato de amonio	0,007895	0	0
Acetamida	0,008	0	0
Mezcla de 2,4-dimetiloxazolina y 2,5-dimetiloxazolina	0,006	0	0
Mezcla de N-(2-hidroxiopropan-1-il) acetamida y N-(1-hidroxiopropan-2-il) acetamida	0,004	0	0

Tabla 3

Composición	Composición de líquidos de fondo [g/h]	Composición de líquido destilado [g/h]
Propileno	0	0
Propano	0	0
Óxido de propileno	0	0
Acetonitrilo	24,355	42,132

Agua	11,132	8,868
Propilenglicol	0,373	0
Hidrógeno	0	0
Oxígeno	0	0
Nitrógeno	0	0
Antraquinona	0,012739	0
Dihidrógeno fosfato de amonio	0,007895	0
Acetamida	0,008	0
Mezcla de 2,4-dimetiloxazolina y 2,5-dimetiloxazolina	0,006	0
Mezcla de N-(2-hidroxiopropan-1-il) acetamida y N-(1-hidroxiopropan-2-il) acetamida	0,004	0

Tabla 4

Composición	Composición de líquido en parte inferior de la columna [g/h]	Composición de líquido en la parte superior de la columna [g/h]
Propileno	0	0
Propano	0	0
Óxido de propileno	0	0
Acetonitrilo	0,067	24,288
Agua	6,02	5,112
Propilenglicol	0,373	0
Hidrógeno	0	0
Oxígeno	0	0
Nitrógeno	0	0
Antraquinona	0,012739	0
Dihidrógeno fosfato de amonio	0,007895	0
Acetamida	0,008	0
Mezcla de 2,4-dimetiloxazolina y 2,5-dimetiloxazolina	0,006	0
Mezcla de N-(2-hidroxiopropan-1-il) acetamida y N-(1-hidroxiopropan-2-il) acetamida	0,004	0

Ejemplo 3

- 5 Lo siguiente explica una serie de etapas de la reacción de acuerdo con la presente invención, con referencia al diagrama de flujo en la Figura. 1 y un ejemplo de un balance de material en la Tabla 5.

La carga en un reactor (A) es: 1,72 T/h de una solución de peróxido de hidrógeno (número de fluido 1); 71,77 T/h de propileno (número de fluido 2); y 10,31 T/h de una mezcla de disolvente de agua y acetonitrilo (números de fluido 3 y 13). El peróxido de hidrógeno y el propileno se hacen reaccionar entre sí a una presión de 1,5 MPa, en presencia de

un catalizador de titanosilicato, con lo cual se genera 1,0 T/h de óxido de propileno. Se elimina el calor generado en la reacción al enfriar parte (número de fluido 5) de una mezcla de reacción al hacer circular tal una parte a través de un intercambiador de calor (B) proporcionado por fuera del reactor, con lo cual se mantiene una temperatura de reacción dentro del reactor a 60° C. En esta etapa, se purga a partir del reactor una pequeña cantidad de un gas inerte (número de fluido 4) tal como oxígeno generado por descomposición del peróxido de hidrógeno. Luego, se cargan 13,78 T/h de la mezcla de reacción (número de fluido 6) obtenida como se hizo anteriormente en un separador gas- líquido (C). La destilación de la mezcla de reacción proporciona 1,04 T/h de un gas (número de fluido 7) compuesto principalmente de propileno en una parte superior de la columna, y 12,74 T/h de una mezcla (número de fluido 8) de óxido de propileno, acetonitrilo, y agua en una parte inferior de la columna. El gas compuesto principalmente de propileno se comprime mediante un compresor (G), y luego se recicla en la etapa de epoxidación en combinación con carga de 0,73 T/h de propileno (número de fluido 2) desde el exterior. La mezcla de óxido de propileno, acetonitrilo, y agua obtenida como se hizo anteriormente se carga en una primera columna de destilación (D). La destilación de la mezcla produce 1,00 T/h de óxido de propileno (número de fluido 9) en una parte superior de la columna, y 11,74 T/h de una mezcla (número de fluido 10) de acetonitrilo y agua en una parte inferior de la columna. La mezcla de acetonitrilo y agua así obtenida se descomprime mediante una válvula de control de presión (E) de tal manera que tenga una presión de 0,033 MPa, y luego se carga en el intercambiador de calor (B). Bajo tal presión, la mezcla de acetonitrilo y agua forman una mezcla azeotrópica que tiene una relación de peso de 85 a 15, y empezaría a evaporarse a una temperatura en el orden de 47° C. La mezcla de reacción de la etapa de epoxidación, que tiene una temperatura de 60° C, se carga en el intercambiador de calor como un fluido a alta temperatura. Posteriormente, se realiza intercambio de calor y la evaporación del acetonitrilo y con lo cual se origina el agua para continuar, con lo cual se obtienen 3,45 T/h de un vapor de mezcla de acetonitrilo y agua y 8,29 T/h de un líquido de mezcla no evaporado. En el intercambiador de calor anterior, se intercambia el equivalente de calor a 757 kW por ton de óxido de propileno (número de fluido 9). El vapor de mezcla de acetonitrilo y agua y el líquido de mezcla no vaporizado así obtenido se cargan en una segunda columna de destilación (F), que tiene en una parte superior de la columna una presión que se mantiene a 0,03 MPa, con lo cual se obtiene 10,30 T/h de una mezcla (número de fluido 13) de acetonitrilo y agua y 1,44 T/h de agua (número de fluido 14), de la cual se ha eliminado el acetonitrilo, respectivamente en una parte superior de la columna y en una parte inferior de la columna. Se condensa la mezcla de acetonitrilo y agua así obtenida mediante un condensador, y se comprime mediante una bomba (I). La mezcla luego se recicla en la etapa de epoxidación en combinación con una pequeña cantidad de carga de acetonitrilo (número de fluido 3) desde el exterior.

|Tabla 5

Número de fluido	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Temperatura (° C)	25	25	25	60	55	60	-23	86	46	83	47	41	46	70
Presión (MPa)	1,60	1,60	1,60	1,50	2,00	1,50	0,19	0,20	0,15.	0,16	0,033	0,033	1,600.	0,031
Índice de Flujo (T/h)	1,72	0,73	0,01	0,02	189,26	13,78	1,04	12,74	1,00	11,74			10,30	1,44
Relación de vapor (% en peso)	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	15,1	29,4	0,0	0,0
Porcentaje en peso* (% en peso)	*composición de fluido completo													
Propileno		100,0		9,4	7,4	7,4	98,0		0,1					
Óxido de propileno					7,4	7,4	2,0	7,8	99,9					
Peróxido de hidrógeno	36,0													
Agua	64,0				21,6	21,6	traza	23,4	traza		25,4		15,0	99,5
Acetonitrilo			100,0		63,5	63,5		68,7	traza		74,6		85,0	10ppm
Propilenglicol								0,1			0,1			0,5
Gas inerte (oxígeno y similares)				90,6										
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		100,0		100,0	100,0

Ejemplo de Referencia 3

En un autoclave de 300 cc, se cargan (i) 131 g de disolvente de acetonitrilo-agua (acetonitrilo:agua = 80:20 en relación de peso), (ii) 2,28 g de un catalizador Ti-MWW, y (iii) 1,06 g de un catalizador de carbono activado que soporta 1% de paladio. Luego, se mantiene una presión en el autoclave a 4 MPa (presión absoluta) bajo atmósfera de nitrógeno, mientras que se mantiene una temperatura dentro del autoclave a 50° C al hacer circular agua caliente en una cubierta del autoclave. Posteriormente, se cargan de forma continua (i) 154,8 NI/h de una mezcla de gases que contiene: 3,1% por volumen de hidrógeno; 8,3% por volumen de oxígeno; y 88,6% por volumen de nitrógeno, (ii) 87,4 g/h de disolvente de acetonitrilo-agua (acetonitrilo:agua = 80:20 en relación de peso) que contiene 0,7 mmol/kg de antraquinona y 0,7 mmol/kg de dihidrógeno fosfato de amonio, y (iii) 32,6 g/h de propileno líquido que contiene 0,4% por volumen de propano, en el autoclave. Se mantienen la temperatura y la presión a 50° C y 4 MPa respectivamente durante la reacción. El catalizador Ti-MWW y el catalizador de carbono activado que soporta paladio, que está en fase sólida, se filtran con el uso de un filtro sinterizado. Se retira de forma continua un líquido y un gas de la reacción a una tasa de 108 g/h y 215 g/h respectivamente. Se retiran de forma simultánea el líquido y un gas de la reacción. Después se fija de nuevo la presión a una presión atmosférica, y se separan el líquido y el gas. Se analiza una composición de cada líquido y el gas mediante cromatografía de gases. Un resultado del análisis muestra que la reacción genera 3,77 g/h de óxido de propileno, 0,373 g/h de propilenglicol, y 0,759 g/h de propano, y que 27,8 g/h del propileno, 1,75 nl/h de hidrógeno, y 10,8 nl/h del oxígeno quedan sin reaccionar.

Ejemplo 4

Se realiza simulación de separación gas-líquido al retirar el líquido y el gas del reactor, que se obtiene en el Ejemplo de Referencia 3, a 2 MPa que da como resultado 67 g/h de acetonitrilo licuificado y 20 g/h de agua. Una relación de peso del acetonitrilo al agua es 77 a 23. El líquido que tiene tal una composición se carga en una etapa 15 de una columna de destilación, de la cual el número de bandeja teórico es 30, y se realiza la simulación a 0,1 MPa y a un índice de reflujo de 3. La simulación muestra que se realiza una composición azeotrópica mediante una relación en peso de acetonitrilo a agua de 83 a 17. En una parte superior de la columna, se obtiene 50 g/h de una mezcla de líquido de acetonitrilo-agua que tiene una relación de peso de 83 a 17, mientras que se obtiene 36,9 g/h de una mezcla líquido de acetonitrilo y agua que tiene una relación de peso de 69 a 31 en una parte inferior de la columna.

El método de la presente invención permite la producción industrialmente eficiente de óxido de propileno mediante la recuperación de acetonitrilo o una mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua para uso en la producción de óxido de propileno a partir de peróxido de hidrógeno y propileno.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir óxido de propileno, que comprende las etapas de:

hacer reaccionar peróxido de hidrógeno con propileno ya sea en un disolvente de acetonitrilo o en una mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua, en presencia de un catalizador de titanosilicato, de tal manera que se obtiene una mezcla de reacción que contiene óxido de propileno;

5 separar la mezcla de reacción obtenida en la etapa anterior dentro de un gas y un líquido de reacción;

destilar el líquido de reacción obtenido en la separación, de tal manera que se separa el líquido de reacción en un líquido destilado que contiene óxido de propileno, y unos líquidos de fondo que incluyen acetonitrilo, o una combinación de acetonitrilo y agua, en donde los líquidos de fondo contienen un compuesto amida y un compuesto oxazolina, el compuesto amida y el compuesto oxazolina se generan al reaccionar como subproductos, y

10 destilar los líquidos de fondo que contienen el compuesto amida y el compuesto oxazolina, de tal manera que destilen una mezcla azeotrópica de acetonitrilo-agua en una parte superior de la columna y una fase acuosa que contiene el compuesto amida y el compuesto oxazolina en una parte inferior de la columna.
2. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se produce mediante reacción de oxígeno e hidrógeno, en presencia de un catalizador de paladio soportado sobre un soporte, dentro de un sistema de reacción de la etapa de reacción.
3. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el peróxido de hidrógeno se produce mediante reacción de oxígeno e hidrógeno, en presencia de (i) un catalizador de paladio soportado sobre un soporte y (ii) un compuesto de antraquinona, dentro de un sistema de reacción de la etapa de reacción.
4. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 3, en donde los líquidos de fondo contienen un compuesto de antraquinona.
5. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende adicionalmente las etapas de:

25 destilar los líquidos de fondo de tal manera que se retire el disolvente de acetonitrilo o la mezcla de disolventes que incluyen acetonitrilo y agua; y

cristalizar el compuesto de antraquinona en los líquidos de fondo de tal manera que se separe el compuesto de antraquinona.
6. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde el compuesto amida es acetamida, N-(2-hidroxipropan-1-il) acetamida, o N-(1-hidroxipropan-2-il) acetamida.
7. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el compuesto de oxazolina es 2,4-dimetiloxazolina o 2,5-dimetiloxazolina.
8. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente las etapas de:

35 desarrollar intercambio de calor mediante un intercambiador de calor entre los líquidos de fondo, que es una mezcla de acetonitrilo y agua, obtenidos en la etapa de destilación después de la etapa de separación, y con la mezcla de reacción que contiene el óxido de propileno, obtenido en la etapa de reacción;

precalentar los líquidos de fondo bajo una presión que sea tan alta que por lo menos parte del líquido se evapore a una temperatura menor que una temperatura de reacción en la etapa de reacción; y
9. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 8, en donde se desarrolla el precalentamiento del líquido de fondo de la columna bajo una presión en un rango de 5 kPa a 120 kPa.

10. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 8, en donde se desarrolla el precalentamiento del líquido de fondo de la columna bajo una presión en un rango de 30 kPa a 100 kPa.
11. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde una presión en la etapa de destilación azeotrópica está en un rango de 5 kPa a 10 MPa.
- 5 12. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde una presión en la etapa de destilación azeotrópica está en un rango de 20 kPa a 5 MPa.
13. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, en donde el catalizador de paladio soportado sobre el soporte es un catalizador de titanosilicato que soporta paladio.
- 10 14. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el catalizador de titanosilicato tiene un poro de anillo de oxígeno de 12 o más miembros.
15. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el catalizador de titanosilicato que tiene un poro de anillo de oxígeno de 12 o más miembros es titanosilicato cristalino que tiene estructura MWW o un precursor del mismo.
- 15 16. Un método para producir óxido de propileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, en donde el soporte del catalizador de paladio comprende carbono activado.

FIGURAS

FIG. 1

