

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 569 537**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 301/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2010 E 10726675 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016 EP 2445893**

54 Título: **Proceso de epoxidación**

30 Prioridad:

26.06.2009 US 459065

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.05.2016

73 Titular/es:

**LYONDELL CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P.
(100.0%)**

**Two Greenville Crossing 4001 Kennett Pike, Suite
220
Greenville, Delaware 19807, US**

72 Inventor/es:

**MILLER, JAY F. y
SPIEDEL, JOHN H., JR.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 569 537 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

Proceso de epoxidación

Antecedentes de la invención

5 El óxido de propileno es un producto químico industrial importante. El óxido de propileno es producido comercialmente mediante la reacción de propileno con un agente oxidante de hidroperóxido orgánico, como hidroperóxido de etilbenceno o hidroperóxido de terc-butilo. Este proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador de molibdeno solubilizado, véase la patente de Estados Unidos No. 3,351,635 u óxido de titanio heterogéneo en un catalizador de sílice, véase patente de Estados Unidos No. 4,367,342.

10 El óxido de propileno puede producirse mediante la epoxidación de propileno utilizando peróxido de hidrógeno. Las patentes de Estados Unidos. No. 4,833,260, 4,859,785, y 4,937,216, por ejemplo, divulgan la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicato de titanio.

15 Se han realizado investigaciones en la epoxidación directa de propileno con oxígeno e hidrógeno. En este proceso, se considera que el oxígeno y el hidrógeno reaccionan in situ para formar un agente oxidante. Se han propuesto muchos catalizadores diferentes para uso en el proceso de epoxidación directa. Típicamente, el catalizador comprende un metal noble y un titanosilicato. Por ejemplo, JP 4-352771 divulga la formación de óxido de propileno de propileno, oxígeno e hidrógeno utilizando un catalizador que contiene un metal del Grupo VIII como paladio en un titanosilicato cristalino. El metal del Grupo VIII promueve la reacción de oxígeno e hidrógeno para formar un agente oxidante in situ de peróxido de hidrógeno. La patente de Estados Unidos. No. 6,498,259 describe una mezcla catalizadora de un zeolito de titanio y un complejo de metal noble en un soporte. El metal noble tiene como soporte un vehículo como
20 óxidos de carbono, óxido de titanio, zircona, óxidos de niobio, sílice, aluminio, sílice y aluminio, tantalio, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, óxido de titanio y sílice, zircona y sílice, niobio y sílice y mezclas de estos. Otros ejemplos de catalizador de epoxidación directa incluyen oro con soporte en titanosilicatos, véase por ejemplo la solicitud internacional PCT WO 98/00413. WO 2004/092150 divulga la formación de óxido de propileno en presencia de alcoholes y zeolita de titanio.

25 El proceso de epoxidación directa puede producirse en la etapa líquida o gaseosa. Cuando se lleva a cabo el proceso en etapa líquida, el medio líquido suele ser una mezcla de alcohol y agua, más típicamente, metanol y agua.

En resumen, se necesitan nuevos métodos para producir óxido de propileno mediante epoxidación de propileno.

Compendio de la invención

30 La presente invención es un proceso para producir óxido de propileno. El proceso comprende, en primer lugar, poner en contacto zeolita de titanio con un alimentador de reacción que comprende propileno, peróxido de hidrógeno, terbutanol y agua para producir un flujo de producto que comprende propileno, óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua. El flujo de producto se destila para producir una primera corriente de tope que comprende propileno y una primera corriente de fondo que comprende óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua. La primera corriente de fondo se destila para producir una segunda corriente de tope que comprende óxido de propileno
35 y una segunda corriente de fondo que comprende propilenglicol, terbutanol y agua. La segunda corriente de fondo se destila para producir una tercera corriente de tope que comprende un azeótropo de terbutanol y agua y una tercera corriente de fondo que comprende propilenglicol y agua.

Descripción detallada de la invención

40 El proceso de la invención comprende epoxidar el propileno para producir óxido de propileno. La etapa de epoxidación del proceso comprende poner en contacto zeolita de titanio con un alimentador de reacción que comprende propileno, peróxido de hidrógeno, terbutanol y agua para producir un flujo de producto que comprende propileno, óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua.

45 Las zeolitas de titanio son bien conocidas. Las zeolitas de titanio comprenden la clase de sustancias zeolíticas donde los átomos de titanio están sustituidos por una porción de los átomos de silicio en un entramado de tamiz molecular. Dichas sustancias y su producción son bien conocidas en la técnica. Véase por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 4,410,501 y 4,666,692.

50 Las zeolitas de titanio adecuadas son aquellos materiales cristalinos que tienen una estructura de tamiz molecular poroso con átomos de titanio sustituidos en el marco. Las zeolitas de titanio particularmente preferidas incluyen la clase de tamices moleculares comúnmente denominados silicalitos de titanio, particularmente, "TS-1" (que tienen una topología MFI análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-5), "TS-2" (que tienen una topología MEL análoga a la de las zeolitas de aluminosilicato ZSM-11), "TS-3" (como se describe en la patente de Bélgica No. 1,001,038), y de tipo MWW de titanio (que tiene una topología análoga a la de las zeolitas de tipo MWW de aluminosilicato). Los tamices moleculares que contienen titanio que tienen estructuras marco isomorfas a zeolita beta, mordenita, ZSM-48, ZSM-12, ZSM-22, SBA-15, TUD, HMS, y MCM-41 también son adecuados para uso. Se prefiere particularmente
55 MWW de titanio (Ti-MWW). Ti-MWW y su producción es bien conocida en la técnica. Véase por ejemplo, la patente de Estados Unidos No. 6,759,540 y Wu et al., J. Phys. Chem. B, 2001, 105, p. 2897.

Las zeolitas de titanio no contienen elementos diferentes de titanio, sílice, y oxígeno en el marco entramado, aunque puede haber cantidades mínimas de boro, hierro, aluminio, sodio, potasio, cobre y similares.

5 Las zeolitas de titanio preferidas tendrán, generalmente, una composición que corresponde a la siguiente fórmula empírica $x\text{TiO}_2 (1-x)\text{SiO}_2$ donde x oscila entre 0,0001 y 0,5000. Más preferentemente, el valor de x oscila entre 0,01 y 0,125. La relación molar de Si:Ti en el marco entramado de la zeolita oscila ventajosamente entre 9,5:1 y 99:1 (más preferentemente, entre 9,5:1 y 60:1). También es deseable el uso de zeolitas relativamente ricas en titanio.

10 La etapa de epoxidación del proceso comprende poner en contacto propileno, peróxido de hidrógeno, terbutanol (TBA), y agua en presencia del catalizador de zeolita de titanio. El peróxido de hidrógeno puede ser generado antes de su uso en la reacción de epoxidación. El peróxido de hidrógeno preformado puede derivar de cualquier fuente adecuada, que incluye la oxidación de alcoholes secundarios como isopropanol, el proceso de la antriquinona, y de la reacción directa de hidrógeno y oxígeno. La concentración del reactivo de peróxido de hidrógeno agregado a la reacción de epoxidación no es crítica. Las concentraciones típicas de peróxido de hidrógeno oscilan entre 0,1 y 90% en peso de peróxido de hidrógeno en la mezcla de TBA y agua, preferentemente entre un 2 y un 10% en peso.

15 La cantidad de peróxido de hidrógeno en relación con la cantidad de propileno no es crítica pero, más adecuadamente, la relación molar de peróxido de hidrógeno:propileno oscila entre 100:1 y 1:100 y más preferentemente entre 10:1 y 1:10. Teóricamente, es necesario un equivalente de peróxido de hidrógeno para oxidar un equivalente de propileno, pero puede ser deseable emplear un exceso de un reactivo para optimizar la selectividad del óxido de propileno.

20 El peróxido de hidrógeno también puede ser generado in situ mediante la reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble. Aunque cualquier fuente de oxígeno e hidrógeno es adecuada, se prefieren el oxígeno molecular y el hidrógeno molecular.

Por lo tanto, en una realización preferida de la invención, la epoxidación de propileno, hidrógeno, y oxígeno se produce en presencia de una zeolita de titanio (en particular, una zeolita de tipo MWW de titanio) y un metal noble.

25 El metal noble se incorpora, preferentemente, en el catalizador apoyando el metal noble en la zeolita de titanio para formar una zeolita de titanio que contiene un metal noble, o alternativamente, el metal noble puede ser soportado, en primer lugar, en un vehículo como un óxido inorgánico, arcilla, carbono, o resinas poliméricas orgánicas, o similares, y posteriormente puede mezclarse físicamente con la zeolita de titanio. No existen restricciones particulares respecto de la elección del compuesto de metal noble utilizado como la fuente del metal noble. Por ejemplo, los compuestos adecuados incluyen los nitratos, sulfatos, haluros (p.ej., cloruros, bromuros), carboxilatos (p.ej., acetato), y complejos amina de metales nobles.

30 Un catalizador preferido útil en el proceso de la invención es una zeolita de titanio que contiene un metal noble, en particular, una zeolita de tipo MWW de titanio que contiene un metal noble. Dichos catalizadores comprenden, típicamente, un metal noble (como paladio, oro, platino, plata, iridio, rutenio, osmio, o combinaciones de estos) soportados en una zeolita de titanio. Las zeolitas de titanio que contienen un metal noble son bien conocidas en la técnica y se describen en, por ejemplo, JP 4-352771 y las patentes de Estados Unidos Nos. 5,859,265 y 6,555,493. Las zeolitas de titanio que contienen metal noble pueden contener una mezcla de metales nobles. Las zeolitas de titanio que contienen metal noble preferidas comprenden paladio y una zeolita de titanio; paladio, oro, y una zeolita de titanio; o paladio, platino y una zeolita de titanio.

35 La cantidad típica de metal noble presente en la zeolita de titanio que contiene metal noble oscilará entre aproximadamente un 0,001% y un 20% en peso, preferentemente entre un 0,005% y un 10% en peso, y particularmente, entre un 0,01% y un 5% en peso.

40 Otro catalizador preferido útil en el proceso de la invención es una mezcla catalizadora que comprende una zeolita de titanio (en particular una zeolita de tipo MWW de titanio) y un catalizador de metal noble soportado. El catalizador de metal noble soportado comprende un metal noble y un vehículo. El vehículo es preferentemente un material poroso. Los vehículos son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, el vehículo puede ser óxidos inorgánicos, arcillas, carbono, y resinas poliméricas orgánicas. Los óxidos inorgánicos preferidos incluyen óxidos de los elementos 2, 3, 4, 5, 6, 13, o 14. Los vehículos de óxido inorgánico particularmente preferidos incluyen sílice, aluminio, sílice y aluminio, óxido de titanio, zircona, óxidos de niobio, óxidos de tantalio, óxidos de molibdeno, óxidos de tungsteno, óxido de titanio y sílice amorfos, zircona y sílice amorfos, niobio y sílice amorfos y similares. El vehículo puede ser una zeolita, pero no es una zeolita de titanio. Las resinas poliméricas orgánicas preferidas incluyen poliestireno, copolímeros de estireno y divinilbenceno, polietileniminas reticuladas y polibencimidazol. Los vehículos adecuados también incluyen resinas poliméricas orgánicas injertadas en vehículos de óxido inorgánico, como polietilenimina y sílice. Los vehículos preferidos también incluyen carbono. Los vehículos particularmente preferidos incluyen carbono, óxido de titanio, zircona, óxido de niobio, sílice, aluminio, sílice y aluminio, óxido de tantalio, óxido de molibdeno, óxidos de tungsteno, óxido de titanio y sílice, zircona y sílice, niobio y sílice y mezclas de estos.

55 Preferentemente, el vehículo tiene un área de superficie que oscila entre aproximadamente 1 y aproximadamente 700 m^2/g , más preferentemente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 500 m^2/g . Preferentemente, el volumen poral del vehículo oscila entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 4,0 ml/g , más preferentemente entre

- aproximadamente 0,5 y aproximadamente 3,5 mL/g y más preferentemente entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 3,0 mL/g. Preferentemente, la granulometría media del vehículo oscila entre aproximadamente 0,1 μm y aproximadamente 0,5 pulgadas, más preferentemente entre aproximadamente 1 μm y aproximadamente 0,25 pulgadas y más preferentemente entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 1/16 pulgadas. La granulometría preferida depende del tipo de reactor que se utiliza, por ejemplo, se prefieren tamaños de partícula mayores para una reacción en lecho fijo. El diámetro poral medio oscila típicamente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000 Å, preferentemente entre aproximadamente 20 y aproximadamente 500 Å y más preferentemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 350 Å.
- El catalizador de metal noble soportado también contiene un metal noble. Aunque se puede utilizar cualquier metal noble (es decir, oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio), solo o en combinación, se desean particularmente, paladio, platino, oro, una combinación de paladio y platino o una combinación de paladio y oro. El paladio es el metal noble más preferido.
- Típicamente, la cantidad de metal noble presente en el catalizador soportado oscilará entre un 0,01% y un 10% en peso, preferentemente entre un 0,01% y un 4% en peso. No existen restricciones particulares respecto de la elección del compuesto o complejo de metal noble utilizado como la fuente del metal noble en el catalizador soportado. Por ejemplo, los compuestos adecuados incluyen los nitratos, sulfatos, haluros (p.ej., cloruros, bromuros), carboxilatos (p.ej., acetato), óxidos y complejos amina de metales nobles.
- El catalizador útil en el proceso de la invención contiene, preferentemente, plomo, bismuto o renio. El catalizador de la invención contiene, más preferentemente, plomo. Al igual que con el metal noble, el plomo, el bismuto o el renio pueden ser soportados en la zeolita de titanio, o alternativamente, el plomo, bismuto o renio pueden ser soportados, en primer lugar, en un vehículo y posteriormente mezclarse físicamente con zeolita de titanio.
- Preferentemente, el catalizador contendrá entre aproximadamente un 0,001% y un 5% en peso de plomo, bismuto, o renio y entre un 0,01% y un 10% de metal noble. Más preferentemente, el catalizador contiene entre un 0,01% y un 2% en peso de plomo, bismuto y renio. Preferentemente, la relación de peso del metal noble y el plomo (bismuto o renio) en el catalizador oscila entre 0,1 y 10. Aunque la elección del compuesto de plomo, bismuto, o renio utilizado como la fuente de plomo, bismuto o renio no es fundamental, los compuestos adecuados incluyen carboxilatos (p.ej., acetato, citrato), haluros (p.ej., cloruros, bromuros, yoduros), oxihaluros (p.ej., oxiclورو), carbonatos, nitratos, fosfatos, óxidos y sulfuros. Si se utilizan, el plomo, bismuto o renio pueden agregarse a la zeolita de titanio o vehículo antes, durante o después de la adición del metal noble.
- Se puede utilizar todo método adecuado para incorporar el metal noble y el plomo, bismuto o renio opcional en el catalizador. Por ejemplo, el metal noble y el plomo, bismuto o renio opcional pueden ser soportados en la zeolita de titanio o en el vehículo mediante técnicas de impregnación, intercambio iónico, o humedad incipiente con, por ejemplo, cloruro de tetraamina paladio. Si se utiliza plomo, bismuto o renio, el orden de incorporación del metal noble y el plomo, bismuto o renio opcional en la zeolita de titanio o vehículo no se considera crítica. Sin embargo, se prefiere incorporar el compuesto de plomo, bismuto o renio al mismo tiempo que se introduce el metal noble.
- Después de la incorporación del metal noble y del plomo, bismuto o renio opcional, se recupera la zeolita de titanio que contiene metal noble o el catalizador de metal noble soportado. Los métodos de recuperación del catalizador adecuados incluyen filtración y lavado, evaporación rotativa y similares. El catalizador se seca típicamente antes de su uso en epoxidación. La temperatura de secado oscila preferentemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 200°C. El catalizador puede comprender, adicionalmente, un aglutinante o similar y puede moldearse, secarse mediante pulverización, formarse o extruirse en una forma deseada antes del uso en la epoxidación.
- Después de la formación de la zeolita de titanio que contiene metal noble o del catalizador de metal noble soportado, el catalizador puede tratarse térmicamente de manera opcional en un gas como nitrógeno, helio, vacío, hidrógeno, oxígeno, aire o similar. La temperatura del tratamiento térmico oscila preferentemente entre aproximadamente 20°C y aproximadamente 800°C. Se prefiere tratar térmicamente al catalizador en presencia de un gas que contiene oxígeno a una temperatura entre aproximadamente 200°C y 700°C, y opcionalmente reducir el catalizador en presencia de un gas que contiene hidrógeno a una temperatura entre aproximadamente 20°C y 600°C.
- En el proceso de epoxidación de la invención, se puede utilizar el catalizador como un polvo o como un sólido con un tamaño de partícula grande. Si se utiliza una zeolita de titanio que contiene metal noble, la zeolita de titanio que contiene el metal noble podrá utilizarse como un polvo pero se la prefiere secada por pulverización, granulada o extruida antes de su uso en la epoxidación. Si la zeolita de titanio que contiene el metal noble se secó por pulverización, granuló o extruyó, puede comprender, adicionalmente, un aglutinante o similar y puede moldearse, secarse mediante pulverización, formarse o extruirse en una forma deseada antes del uso en la epoxidación. La zeolita de titanio que contiene metal noble puede encapsularse en un polímero como se describe en la patente de Estados Unidos No. 7,030,255, cuyas reivindicaciones se incorporan a la presente a modo de referencia en su totalidad. Si se utiliza una mezcla catalizadora de zeolita de titanio y catalizador de metal noble soportado, la zeolita de titanio y el catalizador soportado podrán granularse o extruirse en conjunto antes del uso en la epoxidación. Si se granulan o extruyen en conjunto, la mezcla catalizadora puede comprender, adicionalmente, un aglutinante o similar y puede moldearse, secarse mediante pulverización, formarse o extruirse en una forma deseada antes del uso en la

epoxidación. La mezcla catalizadora también puede encapsularse en un polímero como se describe en la patente de Estados Unidos Estados Unidos No. 7,030,255.

La etapa de epoxidación del proceso produce un flujo de producto que comprende propileno, óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua. Los componentes del flujo de producto se purifican mediante un proceso de destilación que comprende tres etapas. El flujo de producto puede contener una cierta cantidad de peróxido de hidrógeno residual obtenido de la reacción de epoxidación; sin embargo, si está presente, el peróxido de hidrógeno residual se descompondrá en agua durante las etapas de destilación. En primer lugar, el flujo de producto se destila para producir una primera corriente de tope que comprende propileno y una primera corriente de fondo que comprende óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua. En la primera destilación, preferentemente, al menos un 98% de propileno (más preferentemente, al menos un 99,5%) se coloca a tope.

Si se produce hidrógeno u oxígeno o se deja sin reaccionar de la etapa de epoxidación, el hidrógeno u oxígeno puede removerse preferentemente mediante una etapa de dirección antes de la primera destilación. Alternativamente, se puede remover, preferentemente, una corriente de la abertura de vapor desde la primera destilación para eliminar hidrógeno u oxígeno que se produce o deja sin reaccionar de la epoxidación. La dirección o corriente de abertura de vapor también puede incluir gases inertes utilizados en la etapa de epoxidación, como nitrógeno. La dirección o corriente de abertura de vapor será especialmente útil en el caso en donde se produce la epoxidación utilizando hidrógeno y oxígeno.

La primera destilación se produce, preferentemente, en una torre de destilación donde la parte superior de la torre se encuentra, preferentemente, a 80-200 psig (0,65-1,48 MPa), y más preferentemente a 80-125 psig (0,55-0,86 MPa), y la parte inferior de la torre se encuentra preferentemente, a 85-140 psig (0,58-0,96 MPa), y más preferentemente a 85-130 psig (0,58-0,89 MPa). La temperatura de tope de la torre se mantiene, preferentemente, entre aproximadamente -25°C y 25°C, y más preferentemente a -20°C y 15°C, y la temperatura de fondo se mantiene preferentemente entre aproximadamente 115°C y 170°C y más preferentemente entre 125°C y 140°C. La primera torre de destilación tiene, preferentemente, al menos 10 etapas teóricas, más preferentemente, al menos 20 etapas, con una relación de reflujo (lb de reflujo / lb de destilado) de al menos, preferentemente 0,8 y más preferentemente entre 0,8 y 4,0.

Preferentemente, la primera corriente de tope que comprende propileno se recicla nuevamente en el reactor de epoxidación. Si se toma una corriente de dirección o de abertura de vapor que comprende cantidades mínimas de hidrógeno y oxígeno, la corriente de abertura podrá reciclarse en parte en el reactor.

Con posterioridad a la primera destilación, la primera corriente de fondo se destila para producir una segunda corriente de tope que comprende óxido de propileno y una segunda corriente de fondo que comprende propilenglicol, terbutanol y agua. La segunda corriente de tope que comprende óxido de propileno puede procesarse para purificar el óxido de propileno, de ser necesario.

La segunda destilación se produce, preferentemente, en una torre de destilación donde la parte superior de la torre se encuentra, preferentemente, a 40-70 psig (0,28-0,48 MPa), y más preferentemente a 50-60 psig (0,34-0,41 MPa), y la parte inferior de la torre se encuentra preferentemente, a 50-80 psig (0,34-0,55 MPa), y más preferentemente a 50-70 psig (0,34-0,48 MPa). La temperatura de tope de la torre se mantiene, preferentemente, entre aproximadamente 55°C y 100°C, y más preferentemente entre 65°C y 85°C, y la temperatura de fondo se mantiene preferentemente entre aproximadamente 100°C y 145°C y más preferentemente entre 110°C y 130°C. La segunda torre de destilación tiene, preferentemente, al menos 10 etapas teóricas, más preferentemente, al menos 20 etapas, con una relación de reflujo (lb de reflujo / lb de destilado) de al menos, preferentemente 1 y más preferentemente entre 1 y 20.

Con posterioridad a la segunda destilación, la segunda corriente de fondo se destila en una tercera torre de destilación para producir una tercera corriente de tope que comprende un azeótropo de terbutanol y agua y una tercera corriente de fondo que comprende propilenglicol y agua.

Preferentemente, el azeótropo de terbutanol y agua se recicla nuevamente en la etapa de epoxidación para uso como disolvente.

La tercera destilación se produce, preferentemente, en una torre de destilación donde la parte superior de la torre se encuentra, preferentemente, a 10-50 psig (0,069-0,24 MPa), y más preferentemente a 15-30 psig (0,10-0,20 MPa), y la parte inferior de la torre se encuentra preferentemente, a 15-60 psig (0,10-0,41 MPa), y más preferentemente a 20-30 psig (0,13-0,21 MPa). La temperatura de tope de la torre se mantiene, preferentemente, entre aproximadamente 60°C y 130°C, y más preferentemente entre 70°C y 90°C, y la temperatura de fondo se mantiene preferentemente entre aproximadamente 100°C y 135°C y más preferentemente entre 105°C y 125°C. La tercera torre de destilación tiene, preferentemente, al menos 10 etapas teóricas, más preferentemente, al menos 20 etapas, con una relación de reflujo (lb de reflujo / lb de destilado) de al menos preferentemente 0,5 y más preferentemente entre 0,7 y 1,5.

La tercera corriente de fondo puede desecharse como residuo, pero se destila preferentemente para separar el propilenglicol del agua. En una cuarta destilación opcional, se producen una cuarta corriente de tope que comprende agua y una cuarta corriente de fondo que comprende propilenglicol.

- La cuarta destilación opcional se produce, preferentemente, en una torre de destilación donde la parte superior de la torre se encuentra, preferentemente, a 0-30 psig (0-0,21 MPa), y más preferentemente a 5-20 psig (0,03-0,14 MPa), y la parte inferior de la torre se encuentra preferentemente, a 5-35 psig (0,03-0,24 MPa), y más preferentemente a 10-25 psig (0,07-0,17 MPa). La temperatura de tope de la torre se mantiene, preferentemente, entre aproximadamente 85°C y 125°C, y más preferentemente entre 95°C y 115°C, y la temperatura de fondo se mantiene preferentemente entre aproximadamente 170°C y 215°C y más preferentemente entre 180°C y 205°C. La cuarta torre de destilación tiene, preferentemente, al menos 5 etapas teóricas, más preferentemente, al menos 10 etapas, con una relación de reflujo (lb de reflujo / lb de destilado) de al menos, preferentemente 0,5 y más preferentemente entre 0,7 y 1,1.
- 5
- 10 En general, el proceso de la invención permite la separación de un flujo de producto purificado de óxido de propileno. El proceso de la invención también produce un flujo que contiene azeótropo de agua y TBA. TBA y agua del azeótropo no necesitan separarse antes de volver a reciclarse en la etapa de epoxidación del proceso.
- Los siguientes ejemplos son meramente ilustrativos de la invención. Los entendidos en la técnica reconocerán muchas variaciones dentro del espíritu de la invención y alcance de las reivindicaciones.
- 15 **Ejemplo 1: Proceso de destilación de tres torres**
- El propileno se epoxida continuamente en una zeolita Ti-MWW en presencia de peróxido de hidrógeno en un disolvente que comprende TBA y agua para producir un flujo de producto de epoxidación, que comprende propileno, óxido de propileno, propilenglicol, TBA y agua.
- 20 El flujo de producto de la epoxidación se purifica mediante un proceso descrito en el sumario de la invención. El flujo de producto de la epoxidación pasa a través de una línea 1 a una primera torre de destilación. La torre 2 contiene 15 etapas ideales, 7 por encima de alimentación y 8 por debajo de la alimentación. La presión es de 120 psig (0,83 MPa) en la parte superior y de 125 psig (0,86 MPa) en el fondo. La temperatura de tope es de 2,8°C y la de fondo es de 138°C. La relación de reflujo es de 3,0 en peso.
- 25 Se remueve una primera corriente de tope de la primera torre de destilación 2 mediante una línea 3. La primera corriente de tope contiene propileno sin reaccionar. La corriente 3 puede reciclarse nuevamente en el reactor de epoxidación de propileno.
- La primera corriente de fondo de la torre de destilación 2 se remueve mediante una línea 4. La primera corriente de fondo comprende óxido de propileno, propilenglicol, TBA, y agua. La primera corriente de fondo pasa a través de una línea 4 hacia una segunda torre de destilación 5.
- 30 La torre de destilación 5 contiene 40 etapas ideales, 25 por encima de alimentación y 15 por debajo de la alimentación. La presión es de 55 psig (0,38 MPa) en la parte superior y de 60 psig (0,40 MPa) en el fondo. La temperatura de tope es de 77°C y la de fondo es de 121°C. La relación de reflujo es de 10. La segunda corriente de fondo de la torre de destilación 5 se remueve mediante una línea 6. La segunda corriente de tope contiene una corriente de óxido de propileno purificado.
- 35 La segunda corriente de fondo se remueve mediante una línea 7. La segunda corriente de fondo comprende propilenglicol, TBA, y agua. La segunda corriente de fondo pasa a través de una línea 7 hacia una tercera torre de destilación 8.
- 40 La torre de destilación 8 contiene 20 etapas ideales, 8 por encima de alimentación y 12 por debajo de la alimentación. La presión es de 20 psig (0,14 MPa) en la parte superior y de 25 psig (0,17 MPa) en el fondo. La temperatura de tope es de 77°C y la de fondo es de 116°C. La relación de reflujo es de 1,1. La tercera corriente de fondo de la torre de destilación 8 se remueve mediante una línea 9. La tercera corriente de tope contiene un azeótropo de TBA y agua. El azeótropo de TBA y agua puede reciclarse nuevamente en el reactor de epoxidación de propileno para uso como una mezcla de disolvente.
- 45 La tercera corriente de fondo de la torre de destilación 8 se remueve mediante una línea 10. La tercera corriente de fondo comprende propilenglicol (PG) y agua. La mezcla de PG y agua puede enviarse a una corriente de residuos o puede destilarse para separar el PG de del agua.
- 50 Si la mezcla de PG y agua removida mediante línea 10 se destila, la columna de agua contendrá 10 etapas ideales, 5 por encima de la alimentación y 5 por debajo de la alimentación. La presión es de 15 psig (0,1 MPa) en la parte superior y de 20 psig (0,14 MPa) en el fondo. La temperatura de tope es de 101°C y la de fondo es de 198°C. La relación de reflujo es de 0,75.
- Los caudales de los componentes de varias corrientes (en libras por hora) aparecen en la Tabla 1.
- Este ejemplo muestra que el uso de un procedimiento de tres destilaciones remueve efectivamente una corriente de óxido de propileno purificado (mediante línea 6) y una corriente de azeótropo de TBA y agua (línea 9) que pueden reciclarse nuevamente en el reactor de epoxidación de propileno sin una posterior separación de TBA y agua.

ES 2 569 537 T3

TABLA 1: Caudales del componente de destilación (lb/h)

Corriente #	1	3	4	6	7	9	10
Propileno	55967	55967	0	0	0	0	0
Óxido de propileno	75000	0	75000	75000	0	0	0
Propilenglicol	993	0	993	0	993	0	993
TBA	358866	0	358866	0	358866	358866	0
Agua	117309	0	117309	0	117309	48937	68609
Total	608135	55967	552168	75000	477168	407803	69602

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir óxido de propileno que comprende:
 - 5 (a) poner en contacto zeolita de titanio con un alimentador de reacción que comprende propileno, peróxido de hidrógeno, terbutanol y agua para producir un flujo de producto que comprende propileno, óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua;
 - (b) destilar el flujo de producto para producir una primera corriente de tope que comprende propileno y una primera corriente de fondo que comprende óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua;
 - 10 (c) destilar la primera corriente de fondo para producir una segunda corriente de tope que comprende óxido de propileno y un segundo flujo de producto de fondo que comprende propilenglicol, terbutanol, y agua; y destilar la segunda corriente de fondo para producir una tercera corriente de tope que comprende un azeótropo de terbutanol y una tercera corriente de fondo que comprende propilenglicol y agua.
2. El proceso de la reivindicación 1 donde la zeolita de titanio es una zeolita de tipo MWW de titanio.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde el peróxido de hidrógeno se forma mediante la reacción in situ de hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador de metal noble.
- 15 4. El proceso de la reivindicación 1, que comprende, además, reciclar la tercera corriente de tope nuevamente a la etapa (a).
5. El proceso de la reivindicación 1 que comprende destilar la tercera corriente de fondo para producir una cuarta corriente de tope que comprende agua y una cuarta corriente de fondo que comprende propilenglicol.
6. Un proceso para producir óxido de propileno que comprende:
 - 20 (a) poner en contacto un catalizador que comprende zeolita de tipo MWW de titanio y un metal noble con un alimentador de reacción que comprende propileno, hidrógeno, oxígeno, terbutanol y agua para producir un flujo de producto que comprende propileno, óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua;
 - (b) destilar el flujo de producto para producir una primera corriente de tope que comprende propileno y una primera corriente de fondo que comprende óxido de propileno, propilenglicol, terbutanol y agua;
 - 25 (c) destilar la primera corriente de fondo para producir una segunda corriente de tope que comprende óxido de propileno y una segunda corriente de fondo que comprende propilenglicol, terbutanol y agua; y
 - (d) destilar la segunda corriente de fondo para producir una tercera corriente de tope que comprende un azeótropo de terbutanol y agua y una tercera corriente de fondo que comprende propilenglicol y agua.
7. El proceso de la reivindicación 6 donde el metal noble es paladio.
- 30 8. El proceso de la reivindicación 6 donde el catalizador contiene entre un 0,01% y un 10% en peso de metal noble y entre un 0,001% y un 5% en peso de un metal adicional seleccionado del grupo que consiste de plomo, bismuto y renio.
9. El proceso de la reivindicación 6 donde el catalizador comprende un metal noble soportado en la zeolita de tipo MWW de titanio.
- 35 10. El proceso de la reivindicación 6 donde el metal noble es soportado en un vehículo.
11. El proceso de la reivindicación 10 donde el vehículo se selecciona del grupo que consiste de carbono, óxido de titanio, zircona, óxido de niobio, sílice, aluminio, sílice y aluminio, óxido de tantalio, óxido de molibdeno, óxido de tungsteno, óxido de titanio y sílice, zircona y sílice, niobio y sílice y mezclas de estos.
- 40 12. El proceso de la reivindicación 6, que comprende, además, reciclar la tercera corriente de tope nuevamente a la etapa (a).
13. El proceso de la reivindicación 6 que comprende destilar la tercera corriente de fondo para producir una cuarta corriente de tope que comprende agua y una cuarta corriente de fondo que comprende propilenglicol.