

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 982**

51 Int. Cl.:

C07D 301/32 (2006.01)

A61K 31/336 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.06.2011 PCT/US2011/042107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO2012009155**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2011 E 11730822 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2593443**

54 Título: **Procedimiento y ensamblaje para producir óxidos de alquileo y éteres de glicol**

30 Prioridad:

14.07.2010 US 364231 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2017

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es:

**ARWOOD, TINA, L.;
FLICK, DERRICK, W. y
ACKFORD, JOHN, F.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 982 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

Procedimiento y ensamblaje para producir óxidos de alquileo y éteres de glicol

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para manipular la cantidad de un alcohol alquílico en una corriente de producto que comprende un óxido de alquileo y un procedimiento para producir un óxido de alquileo y uno o más éteres de glicol que incorporan el procedimiento. También se proporcionan ensamblajes de fabricación para la producción de un óxido de alquileo y uno o más éteres de glicol.

Antecedentes

10 Se pueden preparar óxidos de alquileo por la reacción de un alquileo y peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, u oxígeno e hidrógeno. De manera general, estas reacciones se llevan a cabo en un disolvente líquido, p.ej., un alcohol alquílico y agua, y en presencia de un catalizador sólido, que contiene metal. Sin embargo, el uso de uno o más alcoholes alquílicos como disolvente puede ser problemático en que la separación del mismo del óxido de alquileo deseado requiere operaciones de destilación intensivas en energía que comprenden un gran número de bandejas, y que funcionan a altas tasas de reflujo. Para reducir la carga económica impuesta por el uso del alcohol alquílico, una mayoría, si no todo, del alcohol alquílico puede ser reciclado típicamente una vez separado del óxido de alquileo.

15 Para reducir adicionalmente esta carga, se han propuesto técnicas de separación alternativas, implicando muchas el uso de destilación extractiva. Sin embargo, las soluciones propuestas introducen a menudo problemas adicionales. Por ejemplo, la adición de un disolvente de extracción aumenta el requerimiento de tamaño de la columna de destilación usada para retirar el alcohol alquílico, debido al volumen añadido del disolvente de extracción.

20 Deseablemente, se desarrollarían métodos para la producción de óxido de alquileo que proporcionarían la separación de un alcohol alquílico de un óxido de alquileo con dificultad y/o carga económica reducidas en comparación con los métodos de destilación convencionales o extractivos. Las solicitudes de patente internacionales WO99/11639 y WO2004/083169 describen procedimientos para la preparación de óxido de alquileo, en presencia de disolvente de metanol, en donde sustancialmente todo el alcohol alquílico se retira por destilación. El documento
25 US2003/0166975 describe un procedimiento para preparar 1-metoxi-2-propanol haciendo reaccionar óxido de propileno con metanol en presencia de un catalizador racémico que comprende un ligando polidentado (tetradentado) asimétrico complejo con un átomo metálico, donde el complejo tiene una geometría aproximadamente plana.

Breve descripción

30 La presente invención proporciona tal procedimiento. Más específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento para manipular la cantidad de un alcohol alquílico en una mezcla, p.ej., tal como una corriente de producto de óxido de alquileo. Más particularmente, y en contraste con procedimientos convencionales en donde sustancialmente todo el alcohol alquílico debe ser separado y deseablemente reciclado, en el presente
35 procedimiento, puede dejarse que quede una cantidad mayor de alcohol alquílico en una corriente de producto de óxido de alquileo parcialmente refinada. El alcohol alquílico residual se hace reaccionar sustancialmente en su totalidad posteriormente para formar uno o más productos corriente abajo, p.ej., uno o más éteres de glicol, que se separan más fácilmente de la corriente de producto de óxido de alquileo. De hecho, la cantidad de alcohol alquílico en la corriente de producto de óxido de alquileo parcialmente refinada puede seleccionarse en base a la producción del uno o más éteres de glicol deseados, si se desea. Ventajosamente, el volumen de alimentación al procedimiento de refinado del óxido de alquileo no es aumentado, como puede ser el caso cuando se utilizan técnicas de destilación extractiva para conseguir un propósito similar. Además, como el uso de destilación extractiva puede ser evitado, los costes de capital y de energía asociados con la misma también son eliminados.

45 En un aspecto, entonces, la presente invención proporciona un procedimiento para manipular la cantidad de un alcohol alquílico en una mezcla, en donde la mezcla comprende de 5 a 15 por ciento en peso de óxido de alquileo, 50 a 85 por ciento en peso de alcohol alquílico y 10 a 25 por ciento en peso de agua. El procedimiento comprende introducir la mezcla en una columna de destilación para producir una corriente refinada que comprende de 70 a 95 por ciento en peso de óxido de alquileo, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua. La corriente refinada se hace reaccionar después con un catalizador que comprende un complejo metal-ligando, un ácido, una base, un alcóxido metálico, o una combinación de cualquier número de estos para
50 formar uno o más éteres de glicol y reducir el contenido de alcohol alquílico en una corriente reaccionada resultante a menos que 1% en peso. Los uno o más éteres de glicol son separados después de la corriente de producto de óxido de alquileo, y la corriente reaccionada se introduce en una segunda columna de destilación para proporcionar una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

55 En un aspecto adicional, la presente invención proporciona por tanto un procedimiento para la preparación de un óxido de alquileo y uno o más éteres de glicol. El procedimiento comprende hacer reaccionar un alquileo con peróxido de hidrógeno, un hidroperóxido, o hidrógeno y oxígeno bajo condiciones suficientes para producir una corriente de producto que comprende el óxido de alquileo deseado. El procedimiento comprende introducir la mezcla en una columna de destilación para producir una corriente refinada que comprende de 70 a 95 por ciento en

5 peso de óxido de alquileo, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua. La corriente de producto refinada se hace reaccionar después con un catalizador que comprende un complejo metal-ligando, un ácido, una base, o una combinación de cualquier número de estos para producir una corriente reaccionada que comprende menos que 1% de alcohol alquílico, de 10 a 90 por ciento en peso de óxido de alquileo y de 10 a 90 por ciento en peso de éteres de glicol. La corriente de producto reaccionada, refinada, se introduce después en una segunda columna de destilación para proporcionar una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

10 Como los presentes procedimientos permiten la presencia de una mayor cantidad de alcohol alquílico en la corriente de óxido de alquileo parcialmente refinada que los procedimientos convencionales, y de hecho, para la manipulación de la misma en base a la producción deseada de éteres de glicol, el uso de técnicas de separación capaces de separar sustancialmente todo el alcohol alquílico de la corriente de producto de óxido de alquileo no se requiere. Y por tanto, el uso de piezas de equipo adicionales puede ser evitado, o el equipo requerido para efectuar cualquier separación y/o purificación adicional requerida puede ser más pequeño y/o más barato de adquirir y/o hacer funcionar. Además, la operación de una segunda etapa de reacción en el procedimiento produce tanto una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo como una corriente sustancialmente pura de éteres de glicol útiles. Y por tanto, en otro aspecto, se proporciona un ensamblaje de fabricación híbrido para la producción de un óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

20 El ensamblaje de fabricación híbrido comprende un reactor apropiado para albergar una reacción para producir una corriente de producto de óxido de alquileo que comprende de 5 a 15 por ciento en peso de óxido de alquileo, 50 a 85 por ciento en peso de alcohol y 10 a 25 por ciento en peso de agua. El ensamblaje comprende además una columna de destilación dispuesta de manera operativa en relación al reactor para recibir la corriente de producto de óxido de alquileo desde el mismo, que comprende menos que 80 etapas teóricas y es apropiada para producir una corriente refinada que comprende de 70 a 95 por ciento en peso de óxido de alquileo, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua. El ensamblaje también comprende un recipiente dispuesto de manera operativa en relación a la columna de destilación para recibir la corriente refinada desde la misma y albergar un catalizador capaz de reaccionar con la corriente refinada para producir una corriente reaccionada que comprende menos que 1% en peso de alcohol alquílico, de 10 a 90 por ciento en peso de óxido de alquileo y de 10 a 90 por ciento en peso de éteres de glicol. Finalmente, el ensamblaje híbrido comprende una segunda columna de destilación dispuesta de manera operativa en relación al recipiente para recibir la corriente reaccionada para producir una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros rasgos, aspectos y ventajas de la presente invención llegarán a ser entendidos mejor cuando la siguiente descripción detallada se lea con referencia a los dibujos acompañantes, en donde:

La FIG. 1 es una ilustración esquemática de un ensamblaje de fabricación según una realización.

35 Descripción detallada

La presente memoria descriptiva proporciona ciertas definiciones y métodos para definir mejor la presente invención y para guiar a los expertos habituales en la técnica en la práctica de la presente invención. La provisión, o ausencia de la provisión, de una definición para un término o frase particular no pretende implicar ninguna importancia particular, o ausencia de la misma. Por el contrario, y a menos que se indique otra cosa, los términos son para ser entendidos según el uso convencional por los expertos habituales en la técnica relevante.

40 Los términos "primer", "segundo", y similares, como se emplean en la presente memoria, no denotan ningún orden, cantidad o importancia, sino que más bien se usan para distinguir un elemento de otro. También, los términos "un" y "una" no denotan una limitación de cantidad, sino más bien denotan la presencia de al menos uno del elemento referenciado, y los términos "parte delantera", "parte trasera", "parte inferior", y/o "parte superior", a menos que se indique otra cosa, se usan meramente por conveniencia de descripción, y no se limitan a ninguna posición u orientación espacial.

45 Si se describen intervalos, los puntos extremos de todos los intervalos dirigidos al mismo componente o propiedad son inclusivos y combinables independientemente (p.ej., intervalos de "hasta aproximadamente 25% en peso, o, más específicamente, aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 20% en peso", es inclusivo de los puntos extremos y todos los valores intermedios de los intervalos de "aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 25% en peso", etc.). Además, se usan porcentajes en peso para definir muchos de los intervalos en la presente memoria. Aunque se espera que estos intervalos incluyan muchas de las realizaciones de la invención, se calcularon en base a una realización, es decir, la realización en donde el alcohol alquílico es metanol y el óxido de alquileo comprende óxido de propileno. Los expertos habituales en la técnica reconocerán que estos intervalos pueden variar si se utilizan miembros diferentes de estos géneros.

55 El modificador "aproximadamente", usado en conexión con una cantidad, es inclusivo del valor indicado, y tiene el significado dictado por el contexto (p.ej., incluye el grado de error asociado con la medida de la cantidad particular). A menos que se definan de otro modo, todos los porcentajes se proporcionan como porcentajes en peso. El sufijo

"(s) o (es)", como se emplea en la presente memoria, pretende incluir tanto el singular como el plural del término que modifica, incluyendo de este modo uno o más de ese término (p.ej., "el catalizador(es)" puede incluir uno o más catalizadores). La referencia en toda la memoria descriptiva a "una realización", "otra realización", etcétera, significa que un elemento particular (p.ej., rasgo, estructura y/o característica) descrito en conexión con la realización está incluido en al menos una realización descrita en la presente memoria, y puede o no estar presente en otras realizaciones. Además, es de entender que los rasgos inventivos descritos pueden combinarse de cualquier manera adecuada en las diversas realizaciones.

La presente invención proporciona un procedimiento para manipular la cantidad de un alcohol alquílico en una mezcla, p.ej., tal como una corriente de producto de óxido de alquileno parcialmente refinada. Más particularmente, y en contraste con procedimientos convencionales en donde sustancialmente todo el alcohol alquílico debe ser separado y deseablemente reciclado, en el presente procedimiento, puede dejarse que quede una cantidad mayor de alcohol alquílico en una corriente de producto de óxido de alquileno parcialmente refinada. El alcohol alquílico residual se hace reaccionar sustancialmente en su totalidad posteriormente para formar uno o más productos corriente abajo, p.ej., uno o más éteres de glicol, que se separa(n) más fácilmente de la corriente de producto de óxido de alquileno. En tales realizaciones, el rendimiento/especificidad global del procedimiento puede ser aumentado ventajosamente.

La mezcla sometida al presente procedimiento puede ser cualquier mezcla en donde el contenido de alcohol alquílico de la misma es manipulado deseablemente, p.ej., reducido, sin la aplicación de procedimientos de destilación convencional y/o extractiva, que pueden añadir un coste extra al procedimiento en que el disolvente de extracción típicamente debe ser retirado después y recuperado y reciclado opcionalmente. Las mezclas ilustrativas que encuentran un beneficio particular en la aplicación del presente procedimiento incluyen las que comprenden no sólo una cantidad relativamente alta, p.ej., mayor que aproximadamente 50% en peso, o mayor que aproximadamente 60% en peso o mayor que 70% en peso o incluso mayor que aproximadamente 85% en peso, de un alcohol alquílico, sino también cantidades de óxido de alquileno y agua.

Más particularmente, la mezcla a la que puede aplicarse ventajosamente el procedimiento puede comprender de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de óxido de alquileno, aproximadamente 50 a aproximadamente 85 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso de agua, en base al peso total de la mezcla. O, la mezcla puede comprender de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 por ciento en peso de óxido de alquileno, aproximadamente 60 a aproximadamente 80 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso de agua. En algunas realizaciones, el procedimiento descrito en la presente memoria puede aplicarse incluso a mezclas que comprenden de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5 por ciento en peso de óxido de alquileno, aproximadamente 65 a aproximadamente 75 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 15 por ciento en peso de agua.

La mezcla puede comprender cualquier alcohol alquílico separado deseablemente de tal mezcla. Deseablemente, el alcohol alquílico a ser separado será uno presente típicamente en mezclas que también comprenden cantidades de uno o más óxidos de alquileno. Los alcoholes alquílicos presentes típicamente en mezclas que también comprenden uno o más óxidos de alquileno incluyen generalmente metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, alcohol 2-etilhexílico, o combinaciones de cualquiera de estos. En algunos procedimientos para la producción de óxidos de alquileno, puede usarse típicamente metanol como disolvente y por tanto, en algunas realizaciones, el alcohol alquílico puede comprender ventajosamente metanol.

La mezcla también comprende al menos un óxido de alquileno. Puede estar presente cualquier óxido de alquileno, y los óxidos de alquileno típicos se ilustran por, pero no se limitan a, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el (los) óxido(s) de alquileno puede(n) comprender óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o combinaciones de estos. Debido a su importancia comercial y su uso extendido en la producción de éteres de glicol, en algunas realizaciones, el óxido de alquileno puede comprender deseablemente óxido de propileno.

Cualquiera que sea la mezcla deseada, se introduce inicialmente en una columna de destilación para proporcionar una corriente más concentrada de óxido de alquileno. La corriente refinada comprenderá de 70 a 95 por ciento en peso de óxido de alquileno, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua. En algunas realizaciones, p.ej., en donde el alcohol alquílico comprende metanol y el óxido de alquileno comprende óxido de propileno, la corriente refinada puede comprender de 70 a 90% en peso de óxido de alquileno, de 10 por ciento en peso a 30% en peso de alcohol alquílico y de 1 por ciento en peso a 4% en peso de agua.

Hablando en términos generales, la operación de destilación puede comprender menos que 80 etapas teóricas, y puede comprender, p.ej., de aproximadamente 15 a aproximadamente 70 etapas teóricas, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 etapas teóricas. Los procedimientos de destilación convencionales utilizados para separar tales mezclas pueden requerir típicamente la utilización de 80 o más etapas, y por tanto, en virtud de la aplicación de los principios descritos en la presente memoria, las etapas teóricas, y la aportación de energía, requeridas para realizar la separación pueden ser reducidas. Pueden utilizarse una o más columnas que proporcionen el número

total deseado de etapas/platos, y en algunas realizaciones, puede ser suficiente una columna, a la vez que también proporciona espacio, energía y ahorros de capital.

La columna de destilación utilizada para proporcionar la corriente refinada tendrá deseablemente además una temperatura de colas de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C, o de aproximadamente 46°C a aproximadamente 64°C, o de aproximadamente 52°C a aproximadamente 62°C. La destilación puede llevarse a cabo a presiones de aproximadamente 30 kPa (300 mbar) a aproximadamente 100 kPa (1.000 mbar), o de aproximadamente 40 kPa (400 mbar) a aproximadamente 80 kPa (800 mbar), o de aproximadamente 50 kPa (500 mbar) a aproximadamente 70 kPa (700 mbar), medida en la parte superior de la columna. Las combinaciones de temperatura y presión adecuadas para la destilación incluyen de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C y de aproximadamente 30 kPa (300 mbar) a aproximadamente 100 kPa (1.000 mbar), o de aproximadamente 46°C a aproximadamente 64°C y de aproximadamente 40 kPa (400 mbar) a aproximadamente 80 kPa (800 mbar), o de aproximadamente 52°C a aproximadamente 62°C y de aproximadamente 54 kPa (500 mbar) a aproximadamente 70 kPa (700 mbar).

La corriente refinada se hace reaccionar después con un catalizador para reducir el contenido de alcohol alquílico en una corriente reaccionada resultante a menos que 1% en peso. Más particularmente, la corriente reaccionada puede comprender menos que 1% en peso de alcohol alquílico, de aproximadamente 10 a 90% en peso de óxido de alquileno, y de 10 a 90% en peso de éteres de glicol, o menos que 0,8% en peso de alcohol alquílico y de 10% en peso a 90% en peso de óxido de alquileno, y de 10% en peso a 90% en peso de éteres de glicol, o menos que 0,7% en peso de alcohol alquílico y de 50% en peso a 85% en peso de óxido de alquileno, y de 15% en peso a 50% en peso de éteres de glicol.

Los éteres de glicol particulares obtenibles dependerán de la composición particular de la mezcla de partida, es decir, el alcohol alquílico y óxido de alquileno particulares en la mezcla, así como el catalizador particular elegido. Para mezclas que comprenden, p.ej., metanol y óxido de propileno, la corriente de éteres de glicol puede comprender típicamente éter monometílico de dipropilenglicol (DPM) y éteres metílicos de monopropilenglicol (PM). En algunas realizaciones particularmente ventajosas del presente método, el catalizador utilizado para reaccionar con la corriente refinada puede proporcionar un porcentaje mayor del homólogo PM en la corriente de éteres de glicol que DPM, p.ej., la corriente reaccionada puede comprender más que 90%, o más que 95% o incluso más que 98% de PM, y menos que 10%, o incluso menos que 5% o incluso menos que 2% de DPM.

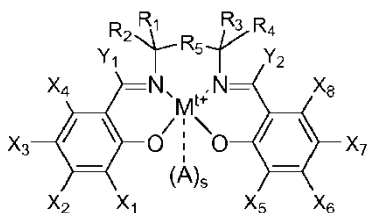
Es ventajoso además el hecho de que el homólogo PM comprende típicamente además más que 95%, o más que 97%, o incluso más que 99% o incluso más que 99,7% de 1-metoxi-2-propanol (PM2) y menos que 5%, o menos que 3%, o menos que 1%, o incluso menos que 0,3% de 2-metoxi-1-propanol (PM1). El PM2 no sólo es separado fácilmente del óxido de propileno con mínimas etapas teóricas, sino que también es proporcionado fácilmente en especificaciones de producto comercializables por lo mismo. Separar PM1 de PM2 hasta los niveles requeridos para proporcionar un producto de PMS comercializable puede ser difícil y costoso, dado que se usa destilación para separar estos materiales de ebullición similar (punto de ebullición del PM2 a 101,3 kPa (1 atm) (p.e.) = 118-119 °C; p.e. del PM1 = 130 °C).

Y, por tanto, el catalizador utilizado es deseablemente uno que exhiba una alta actividad y/o alta selectividad en la alcanolisis de óxido de alquileno. Tales catalizadores incluyen, pero no se limitan a, especies catalíticas ácidas, básicas y neutras, así como complejos metal-ligando. El catalizador puede ser heterogéneo u homogéneo. Se describen catalizadores adecuados, por ejemplo, en K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori "Studied in Surface Science and Catalysis. New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties" 1989, Vol. 51. págs. 1-3. H. Hattori "Heterogeneous Basic Catalysts" Chem. Rev. 1995, 95, 537-558, patentes de EE.UU. Nos. 4.360.698, de Sedon, y 2.807.651, de Britton, siendo incorporadas cada una de estas en la presente memoria por referencia en su totalidad para cualquiera y todos los fines.

Los ejemplos de especies catalíticas ácidas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, triflatos metálicos, tosيلات metálicos, arilboros tris-perfluoronados, ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácidos que contienen flúor, ácidos clóricos, resina de intercambio iónico ácida, alúmina ácida, zeolitas, sílices modificadas con ácidos, alúminas, o sílice-alúminas, óxidos y sulfuros metálicos, ácidos montados sobre sílice, arena de cuarzo, alúmina o tierra de diatomeas, óxidos mixtos, sales metálicas, carbón vegetal tratado con calor, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones en donde el catalizador es deseablemente ácido, puede usarse deseablemente triflato de aluminio.

Los ejemplos de especies catalíticas básicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, óxidos metálicos, imidazoles sustituidos o no sustituidos, aminas sustituidas o no sustituidas, piridinas sustituidas o no sustituidas, alcóxidos metálicos, resinas de intercambio iónico básicas, alúmina básica, zeolitas alcalinas intercambiadas iónicamente, hidrotalcitas, crisotilo, sepiolita, KF soportado en alúmina, imida de lantánidos, nitruro sobre zeolita, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, puede(n) usarse imidazol(es) sustituido(s) o no sustituido(s) y/o hidróxido de potasio y/o hidróxido de sodio, si se desea el uso de un catalizador básico.

Además, los complejos metal-ligando adecuados incluyen, pero no se limitan a, monómeros según la Fórmula I:



en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 comprenden, independientemente unos de otros, sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, hidrocarbilo, hidroxilo, alcoxilo, amino, nitro, amida, fosforilo, fosfonato, fosfina, carbonilo, carboxilo, sililo, éter, tioéter, sulfonilo, selenoéter, cetona, aldehído y éster;

o en donde dos o más de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 forman juntos un anillo seleccionado del grupo que consiste en un anillo carbocíclico y un anillo heterocíclico, teniendo dicho anillo de 4 a 10 átomos en el anillo;

en donde el grupo R_5 se selecciona del grupo que comprende un enlace carbono-carbono, un grupo metileno, un grupo etileno, una amina, un átomo de oxígeno, y un átomo de azufre;

en donde M^{t+} es un metal de los Grupos 2-15 capaz de complejarse con un ligando para efectuar catálisis, en donde t es un número entero entre 2 y 4;

en donde el grupo A se selecciona del grupo que consiste en grupo neutro, grupo aniónico unido, grupo aniónico no unido, y combinaciones de los mismos, en donde s es el número de grupos A asociados con el metal y es un número entero entre 0 y 2.

En algunas realizaciones de la invención, M es cobalto y A comprende carboxilato, sulfonato, haluro, alcóxido, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, hexafluoroantimonato o bis(trialquilil)amida. En una realización particular de la invención, A es 3-nitrobencenosulfonato y $s = 1$.

En algunas realizaciones, uno o más de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 pueden ser capaces de proporcionar una interacción complementaria con un segundo monómero, bien acorde con la fórmula I o bien otro diferente, para formar un componente seleccionado del grupo que consiste en oligómero, polímero y copolímero. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el complejo metal-ligando puede comprender un oligómero que comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 unidades repetitivas del monómero.

En algunas realizaciones, el complejo metal-ligando está unido a un soporte. Los ejemplos de soportes que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, un polímero orgánico, una resina de intercambio iónico, un soporte inorgánico, una estructura orgánica metálica, y carbón. El catalizador puede ser incorporado en o sobre el soporte por cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica, que incluyen, pero no se limitan a, enlace covalente, enlace iónico, enlace de hidrógeno, complejación con metal, encapsulamiento e intercalado.

Los siguientes documentos proporcionan ejemplos de técnicas de soporte, y sus contenidos enteros se incorporan por la presente en esta memoria por referencia para cualquiera y todos los fines: Baleizo, et. al. *Chemical Reviews* 2006, 106(9), 3987-4043; Orejón, et al., *Industrial and Engineering Chemical Research* 2008, 47(21), 8032-8036; Yang, et al., *Journal of Catalysis* 2007, 248, 204-212; Kim, et. al., *Catalysis Today* 2000, 63, 537-547.

Cualquiera de los catalizadores anteriores pueden ser incorporados en estructuras poliméricas utilizando cualquiera de diversos métodos diferentes conocidos por los expertos habituales en la técnica. Los siguientes documentos proporcionan ejemplos de tales técnicas: Hu, et al., *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 101, 2431-2436 Song, et al., *Tetrahedron Letters* 2003, 44, 7081-7085, Kwon, et al., *Catalysis Today* 2003, 87, 145-151, Gill, et al., *Chemistry - A European Journal* 2008, 14, 7306-7313, Zheng, et al., *Chemistry - A European Journal* 2006, 12, 576-583, Zheng, et al., *Advanced Synthesis and Catalysis* 2008, 350, 255-261. Cada uno de estos se incorpora por referencia en la presente memoria en su totalidad para cualquiera y todos los fines.

Si se desea, puede usarse un cocatalizador en el procedimiento. De manera general, los cocatalizadores adecuados comprenden ácido(s) de Lewis. Los ejemplos de ácidos de Lewis que se pueden usar, si se desea, incluyen, pero no se limitan a, triflato metálico, tosilato metálico, arilboro tris-perfluoronado, haluros metálicos, y combinaciones de los mismos. Un ejemplo no limitante de un triflato metálico que puede usarse es el triflato de aluminio. Cuando se usa un cocatalizador, la relación molar del catalizador (y en aquellas realizaciones en donde el catalizador es el monómero anterior, la relación molar de la unidad monomérica) al cocatalizador está generalmente en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

La corriente refinada se hace reaccionar con el catalizador deseado bajo condiciones de reacción apropiadas, dada la composición de la corriente refinada y el catalizador elegido. Hablando en términos generales, las condiciones de reacción adecuadas pueden comprender una temperatura en el intervalo de aproximadamente -10°C a aproximadamente 200°C , o de aproximadamente 0°C a aproximadamente 150°C , o de aproximadamente 10°C a

aproximadamente 100°C, o de aproximadamente 15°C a aproximadamente 60°C. La reacción puede tener lugar en cualquier recipiente o zona adecuados, que incluyen un lecho fijo, un lecho fluidizado, un reactor de tanque agitado continuo (CSTR), tipos discontinuos, semidiscontinuos, continuos o combinaciones de los mismos. El recipiente deseado puede ser operado isotérmicamente, adiabáticamente, o una combinación de los mismos.

- 5 En algunas realizaciones, la corriente reaccionada puede ser proporcionada a una segunda columna de destilación para proporcionar una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol. En algunas realizaciones, el óxido de alquileo puede ser óxido de propileno, y la corriente de éteres de glicol puede comprender sustancialmente PM2.

10 Los expertos habituales en la técnica serán capaces de determinar las condiciones de destilación capaces de producir una corriente de óxido de alquileo sustancialmente puro y una corriente de éteres de glicol a partir de la corriente reaccionada, descrita anteriormente, siendo los parámetros de destilación bien conocidos en la técnica. Pueden utilizarse una o más columnas que proporcionen el número total deseado de etapas/platos, y por tanto, la separación deseada, y en algunas realizaciones, puede ser suficiente una columna, a la vez de proporcionar también un ahorro de espacio, energía y capital.

15 Utilizando el presente procedimiento, el volumen de alimentación en un procedimiento para la producción de óxido de alquileo no es aumentado, en contraste con los métodos que se basan en, p.ej., destilación extractiva para conseguir un propósito similar. Además, dado que no se añade volumen en el presente procedimiento, no necesita ser separado más tarde de la corriente de producto deseado, como se requiere con procedimientos convencionales que pueden emplear, p.ej., destilación extractiva. Como el uso de destilación extractiva puede ser evitado, los costes de capital y de energía asociados con la misma también son eliminados. Adicionalmente, el presente procedimiento proporciona un método flexible para convertir una parte del óxido de propileno en un producto de éter de glicol de mayor valor. Y, para mezclas que comprenden, p.ej., metanol y óxido de propileno, la corriente de éteres de glicol puede comprender típicamente más que 90%, o más que 95% o incluso más que 98% de éteres metílicos de monopropilenglicol (PM), y menos que 10%, o incluso menos que 5% o incluso menos que 2% de éter monometílico de dipropilenglicol (DPM). Ventajosamente, el homólogo PM comprende típicamente además más que 95%, o más que 97%, o incluso más que 99% o incluso más que 99,7% de 1-metoxi-2-propanol (PM2) y menos que 5%, o menos que 3%, o menos que 1%, o incluso menos que 0,3% de 2-metoxi-1-propanol (PM2). Como resultado, el presente procedimiento puede ser incorporado ventajosamente en un procedimiento para la producción de un óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

30 El procedimiento proporcionado comprenderá generalmente hacer reaccionar un alquileo con peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, o hidrógeno y oxígeno bajo condiciones suficientes para producir una corriente de producto que comprende el óxido de alquileo deseado. En algunas realizaciones, la reacción dará como resultado una corriente de producto que comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 50 a aproximadamente 85 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso de agua, en base al peso total de la mezcla. O, la corriente de producto puede comprender de aproximadamente 6 a aproximadamente 12 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 60 a aproximadamente 80 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso de agua. En algunas realizaciones, la corriente de producto puede comprender incluso de aproximadamente 8 a aproximadamente 10,5 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 65 a aproximadamente 75 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 15 por ciento en peso de agua.

45 Puede hacerse reaccionar cualquier alquileo con el peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, u oxígeno e hidrógeno, y puede seleccionarse el mismo en base al óxido de alquileo producido deseablemente. Los alquileos adecuados incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el óxido de alquileo comprende óxido de propileno.

50 El término "hidroperóxido" se refiere a un compuesto de la fórmula ROOH, en donde R es cualquier alquilo C₁-C₁₅, arilo o arilalquilo sustituidos o no sustituidos. Los ejemplos de hidroperóxidos adecuados para el uso en los presentes procedimientos incluyen, pero no se limitan a, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de etilbenceno, hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de metilciclohexilo, hidroperóxido de tetrahidronaftaleno, hidroperóxido de isobutilbenceno, hidroperóxido de etilnaftaleno, y perácidos tales como ácido peracético. También pueden usarse mezclas de dos o más hidroperóxidos. En algunas realizaciones, se hace reaccionar peróxido de hidrógeno con el alquileo deseado. En tales realizaciones, el peróxido de hidrógeno se proporciona deseablemente como una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. Tal disolución puede comprender peróxido de hidrógeno en una concentración de aproximadamente 1 a aproximadamente 90% en peso, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 70% en peso, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 50% en peso, en base al peso total de la disolución.

60 La reacción del alquileo deseado y el peróxido de hidrógeno, hidroperóxido u oxígeno e hidrógeno puede llevarse a cabo deseablemente en presencia de uno o más catalizadores. Los catalizadores adecuados para las reacciones de epoxidación incluyen, pero no se limitan a, zeolitas, y en particular, zeolitas que comprenden titanio, p.ej., silicalitas de titanio. Además de titanio y sílice, los materiales de zeolita pueden comprender elementos adicionales, tales

como, p.ej., aluminio, circonio, estaño, hierro, cobalto, níquel, galio, boro o flúor. También pueden usarse zeolitas que comprendan otros elementos en lugar de titanio. Por ejemplo, pueden usarse zeolitas en donde el titanio está parcialmente o completamente reemplazado por vanadio, circonio, niobio o mezclas de estos.

5 En algunas realizaciones, el catalizador de zeolita comprende al menos uno de titanio, germanio, telurio, vanadio, cromo, niobio, circonio o combinaciones de estos. En algunas realizaciones, teniendo los catalizadores de zeolita una estructura de pentasil-zeolita. Cuando el catalizador de zeolita comprende titanio tales estructuras pueden incluir las asignadas a los tipos estructurales ITQ-4, ITQ-9, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1, CIT-5, ZSM-48, ZSM-12, MFI, MEL, MWW, BEA, TS-1, TS-2, TS3, o se pueden usar estructuras mixtas de cualquiera de estos, como pueden serlo las zeolitas que presentan una estructura que es amorfa para zeolita beta.

10 La corriente de producto producida por la reacción del alquileo deseado con el peróxido de hidrógeno, hidroperóxido, o hidrógeno y oxígeno en presencia de un catalizador, si se desea, se introduce después en una columna de destilación para producir una corriente refinada. Deseablemente, la corriente de producto refinada comprenderá de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 0 a aproximadamente 5 por ciento en peso de agua. En algunas realizaciones, p.ej., en donde el alcohol alquílico comprende metanol y el óxido de alquileo comprende óxido de propileno, la corriente refinada puede comprender 15 65 a aproximadamente 99 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 35 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 0 a aproximadamente 5 por ciento en peso de agua. En tales realizaciones, la corriente refinada puede comprender de aproximadamente 70 por ciento en peso a 20 aproximadamente 95% en peso de óxido de alquileo, de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 30% en peso de alcohol alquílico y de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 4,9% en peso de agua. O, la corriente refinada puede comprender de aproximadamente 70 por ciento en peso a aproximadamente 90% en peso de óxido de alquileo, de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 30% en peso de alcohol alquílico y de aproximadamente 1 por ciento en peso a 25 aproximadamente 4% en peso de agua.

Hablando en términos generales, la columna de destilación utilizada para proporcionar la corriente refinada puede comprender menos que 80 etapas teóricas, y puede comprender, p.ej., de aproximadamente 15 a aproximadamente 70 etapas teóricas, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 etapas teóricas. La columna de destilación 30 utilizada para proporcionar la corriente refinada tendrá deseablemente además una temperatura de colas de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C, o de aproximadamente 46°C a aproximadamente 64°C, o de aproximadamente 52°C a aproximadamente 62°C. La destilación puede llevarse a cabo a presiones de aproximadamente 30 kPa (300 mbar) a aproximadamente 100 kPa (1.000 mbar), o de aproximadamente 40 kPa (400 mbar) a aproximadamente 80 kPa (800 mbar), o de aproximadamente 50 kPa (500 mbar) a aproximadamente 70 kPa (700 mbar), medida en la parte superior de la columna.

35 La corriente de producto refinada se hace reaccionar después con un catalizador que comprende un complejo metal-ligando, un ácido, una base, o una combinación de cualquier número de estos. Tales catalizadores se describen anteriormente. La corriente reaccionada resultante comprende menos que 1% en peso de alcohol alquílico, de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 98 por ciento en peso de óxido de alquileo y de aproximadamente 2 a aproximadamente 99 por ciento en peso de éteres de glicol.

40 Los éteres de glicol particulares obtenibles dependerán de la composición particular de la mezcla de partida, es decir, del alcohol alquílico y el óxido de alquileo particulares en la mezcla, así como del catalizador particular elegido. Para mezclas ilustrativas que comprenden, p.ej., metanol y óxido de propileno, la corriente de éteres de glicol puede comprender típicamente más que 50%, o más que 80% o incluso más que 95% de éteres metílicos de monopropilenglicol (PM), y menos que 50%, o incluso menos que 25% o incluso menos que 5% de éter 45 monometílico de dipropilenglicol (DPM). El homólogo PM comprende típicamente además más que 95%, o más que 97%, o incluso más que 99% o incluso más que 99,7% de 1-metoxi-2-propanol (PM2) y menos que 5%, o menos que 3%, o menos que 1%, o incluso menos que 0,3% de 2-metoxi-1-propanol (PM1).

En algunas realizaciones, la corriente reaccionada se introduce después en una segunda columna de destilación para proporcionar una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol. En la 50 realización ilustrativa, esta segunda columna de destilación puede ser ventajosamente relativamente sencilla, y estar bien dentro del alcance del conocimiento de los expertos habituales en la técnica. Como se espera que el uso del presente procedimiento sea útil en el procedimiento para la producción de óxido de alquileo para reducir, o reemplazar, cualquier cantidad de disolvente de extracción que pueda añadirse de lo contrario, y además, para proporcionar una corriente de éteres de glicol, la cantidad de los cuales es capaz de ser ajustada en base a la 55 cantidad de alcohol alquílico que se deja que quede en la corriente de producto de óxido de alquileo parcialmente refinada, se espera que el equipo de fabricación necesario para llevar a cabo el mismo se simplifica, en comparación con el equipo de fabricación utilizado para llevar a cabo los procedimientos mencionados anteriormente. Además, el procedimiento produce una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente sustancialmente pura de éteres de glicol. Y por tanto, en otro aspecto, se proporciona un ensamblaje de fabricación híbrido para la 60 producción de un óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

Tal ensamblaje se muestra en la Fig. 1. Más particularmente, el ensamblaje 100 de la FIG. 1 comprende un reactor 102, una primera columna 104 de destilación, un recipiente 106 y una segunda columna 108 de destilación. Más particularmente, el reactor 102 puede comprender cualquier reactor adecuado para albergar la reacción para producir un óxido de alquileo, p.ej., como la reacción de un alquileo con peróxido de hidrógeno en un disolvente de alcohol alquílico. Por ejemplo, el reactor 102 puede ser un reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado, o de tanque agitado continuo (CSTR), o un reactor discontinuo, semidiscontinuo o continuo, o combinaciones de los mismos. El reactor 102 puede ser configurado para funcionar isotérmicamente, adiabáticamente, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el reactor 102 comprende un catalizador soportado.

El reactor 102 está dispuesto de manera operativa en relación a la primera columna 104 de destilación para que la corriente de producto producida en el mismo pueda ser recibida por la columna 104 de destilación. La columna 104 de destilación está configurada además para recibir una corriente de producto que comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 50 a aproximadamente 85 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 10 a aproximadamente 25 por ciento en peso de agua, en base al peso total de la corriente de producto, y para producir una corriente refinada a partir de la misma que comprende de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 0 a aproximadamente 5 por ciento en peso de agua. En algunas realizaciones, p.ej., en donde el alcohol alquílico comprende metanol y el óxido de alquileo comprende óxido de propileno, la corriente refinada puede comprender 65 a aproximadamente 99 por ciento en peso de óxido de alquileo, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 35 por ciento en peso de alcohol alquílico y aproximadamente 0 a aproximadamente 5 por ciento en peso de agua.

Ventajosamente, la primera columna 104 de destilación puede comprender menos que 80 etapas teóricas, y puede comprender, p.ej., de aproximadamente 15 a aproximadamente 70 etapas teóricas, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 etapas teóricas. Como es el caso con el reactor 102, las condiciones particulares a las que la primera columna 104 de destilación es operada deseablemente dependerán de la composición de la corriente de producto recibida por la misma. Para recibir la corriente de producto y proporcionar la corriente refinada definida anteriormente, y en la realización ilustrativa en donde el alcohol alquílico comprende metanol y el óxido de alquileo comprende óxido de propileno, la primera columna 104 de destilación será operada deseablemente a una temperatura de colas de aproximadamente 40°C a aproximadamente 70°C, o de aproximadamente 46°C a aproximadamente 64°C, o de aproximadamente 52°C a aproximadamente 62°C. La destilación puede llevarse a cabo a presiones de aproximadamente 30 kPa (300 mbar) a aproximadamente 100 kPa (1.000 mbar), o de aproximadamente 40 kPa (400 mbar) a aproximadamente 80 kPa (800 mbar), o de aproximadamente 50 kPa (500 mbar) a aproximadamente 70 kPa (700 mbar), medida en la parte superior de la columna.

La primera columna 104 de destilación está dispuesta de manera operativa al recipiente 106, para que el recipiente 106 pueda recibir una corriente refinada desde la misma. El recipiente 106 puede comprender cualquier recipiente o reactor adecuado para albergar la reacción de alcoholisis, y si se desea, el catalizador elegido. Como tal, el reactor 106 puede ser un reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado, o de tanque agitado continuo (CSTR), o un reactor discontinuo, semidiscontinuo o continuo, o combinaciones de estos. El recipiente 106 puede ser configurado para operar isotérmicamente, adiabáticamente, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el recipiente 106 comprende un reactor de lecho fijo, que comprende un catalizador de complejo metal-ligando soportado que típicamente es operado isotérmicamente.

Las condiciones particulares a las que el recipiente 106 es operado dependerán del alcohol alquílico particular retirado deseablemente de la corriente refinada recibida desde la columna 104 de destilación por el recipiente 106 y el catalizador elegido para hacer esto. Para la realización ilustrativa en donde el alcohol alquílico comprende metanol y el catalizador comprende un complejo metal-ligando según la Fórmula I, anteriormente, el recipiente 106 puede ser operado típicamente a temperaturas de aproximadamente -10°C a aproximadamente 130°C, o de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C o de aproximadamente 20°C a aproximadamente 60°C, y presiones de aproximadamente 99,97 kPa (14,5 psig) a aproximadamente 2,07 MPa (300 psig), o de aproximadamente 99,97 kPa (14,5 psig) a aproximadamente 1,04 MPa (150 psig), o de aproximadamente 99,97 kPa (14,5 psig) a aproximadamente 0,52 MPa (75 psig).

Una segunda columna 108 de destilación está dispuesta de manera operativa en relación al recipiente 106 para recibir una corriente reaccionada desde el mismo. La segunda columna de destilación se configura deseablemente para recibir una corriente reaccionada que comprende menos que 1% en peso de alcohol alquílico, de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 98% en peso de óxido de alquileo, y de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 99% en peso de éteres de glicol, o menos que aproximadamente 0,8% en peso de alcohol alquílico y de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 90% en peso de óxido de alquileo, y de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 90% en peso de éteres de glicol, o menos que aproximadamente 0,7% en peso de alcohol alquílico y de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 85% en peso de óxido de alquileo, y de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 50% en peso de éteres de glicol, y para producir una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol a partir de la misma.

Los siguientes ejemplos se exponen con el fin de ilustrar la invención; pero estos ejemplos no pretenden limitar la invención de ninguna manera. Un experto en la técnica reconocerá diversas sustituciones y modificaciones de los ejemplos que caerán dentro del alcance de la invención.

Ejemplo 1. Procedimiento de purificación de óxido de propileno comparativo

- 5 El propileno se convierte en óxido de propileno haciendo reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de metanol como disolvente y catalizador TS-1 (en un procedimiento de reacción en dos etapas con etapas de separación para retirar las materias primas de la corriente de producto de óxido de propileno bruto.

Después de la separación del propileno sin reaccionar de la corriente efluente, la corriente de óxido bruto (9,49% en peso de óxido de propileno, 72,38% en peso de metanol, 17,60% en peso de agua, 0,43% en peso de éter metílico de propilenglicol, 0,05% en peso de propilenglicol, 0,01% en peso de propileno, 0,03% en peso de acetaldehído, y 0,01% en peso de formaldehído) se separa en una etapa de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 80 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con menos que 0,001% en peso de metanol, y una mezcla de colas con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de óxido bruto de 335.658 kg/h (740.000 lb/h) a la décima etapa desde la parte superior de la torre de destilación (denominada típicamente condensador), la separación del producto de óxido de propileno purificado puede conseguirse con una relación de reflujo de 6,73 en la parte superior de la torre y una relación de ebullición de 0,34 en la parte inferior de la torre (denominada típicamente rehervidor). La carga de calor resultante de la separación es -33,82 Megawatios (MW) en el condensador y 41,41 MW en el rehervidor.

Ejemplo 2.

- 20 El propileno se convierte en óxido de propileno haciendo reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de metanol como disolvente y catalizador TS-1 en un procedimiento de reacción en dos etapas (p.ej., realizadas dentro del reactor 102) con etapas de separación para retirar las materias primas de la corriente de producto de óxido de propileno bruto.

Después de la separación del propileno sin reaccionar de la corriente efluente del reactor 102, la corriente de óxido bruto (9,49% en peso de óxido de propileno, 72,38% en peso de metanol, 17,60% en peso de agua, 0,43% en peso de éter metílico de propilenglicol, 0,05% en peso de propilenglicol, 0,01% en peso de propileno, 0,03% en peso de acetaldehído, y 0,01% en peso de formaldehído) se separa en la columna 104 de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 80 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con 10,0% en peso de metanol, y una mezcla de colas con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de óxido bruto de 335.658 kg/h (740.000 lb/h) a la décima etapa desde la parte superior de la columna 104 de destilación, la separación puede conseguirse con una relación de reflujo de 3,37 en la parte superior de la columna 104 de destilación y una relación de ebullición de 0,262 en la parte inferior de la columna 104 de destilación. La carga de calor resultante de la separación es -24,48 MW en el condensador y 32,05 MW en el rehervidor.

- 35 La mezcla de cabeza de la columna 104 de destilación (33.565 kg/h, 74,448 lb/h) que comprende 89,5% en peso de óxido de propileno y 10,0% en peso de metanol se bombea al recipiente 106 del reactor que contiene el catalizador de complejo metal-ligando. En el recipiente 106 del reactor, el metanol reacciona con el óxido de propileno para formar una mezcla de éteres metílicos de monopropilenglicol 330:1 de 1-metoxi-2-propanol (PM-2) y 2-metoxi-1-propanol (PM-1). En el recipiente 106 de reactor isotérmico, el 99,95% del metanol en la corriente de alimentación al reactor se convierte en éteres de propilenglicol. La reacción exotérmica entre el metanol y el óxido de propileno en el recipiente 106 del reactor requiere una carga de enfriamiento de -1,81 MW para mantener la temperatura de reacción de 60°C.

La corriente efluente del reactor desde el recipiente 106 del reactor, que consiste en 71,4% en peso de óxido de propileno, 28,03% en peso de 1-metoxi-2-propanol (PM-2) y 0,08% en peso de 2-metoxi-1-propanol (PM-1), es separada en la columna 108 de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 25 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con menos que 0,001% en peso de alcoholes que comprenden metanol y éteres metílicos de propilenglicol, y una mezcla de colas que comprende éter metílico de monopropilenglicol con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de 35.583 kg/h (78.448 lb/h) a la columna 108 de destilación, la separación puede conseguirse con una relación de reflujo de 0,15 en la parte superior de la columna 108 de destilación y una relación de ebullición de 2,811 en la parte inferior de la columna 108 de destilación. La carga de calor resultante de la separación es 4,03 MW en el condensador y 3,58 MW en el rehervidor.

- 55 Como se muestra en la Tabla 1, la carga de calor total del procedimiento convencional (75,27 MW) descrito en el Ejemplo Comparativo 1 es mayor que los 66,65 MW requeridos para el procedimiento inventivo, usando incluso una columna 104 de destilación de 80 etapas (Ejemplo 2). La Tabla 1 también muestra que la porción más intensiva en energía del procedimiento de refinado es la primera etapa de separación (en la columna 104 de destilación) donde el óxido de propileno es concentrado del material de alimentación, mayoritariamente metanol. Los resultados en la Tabla 1 muestran que la mayoría de los ahorros de energía se consiguen disminuyendo la pureza del óxido de

propileno en la columna 104 de destilación; se requieren 75,27 MW para 0,001% de metanol (Ejemplo 1) comparado con 56,53 MW para 10% en peso de metanol (Ejemplo 2).

Ejemplo 3.

5 El propileno se convierte en óxido de propileno haciendo reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de metanol como disolvente y catalizador TS-1 dentro del reactor 102 en un procedimiento de reacción en dos etapas con etapas de separación para retirar las materias primas de la corriente de producto de óxido de propileno bruto.

10 Después de la separación del propileno sin reaccionar en la corriente efluente del reactor 102, la corriente de óxido bruto (9,49% en peso de óxido de propileno, 72,38% en peso de metanol, 17,60% en peso de agua, 0,43% en peso de éter metílico de propilenglicol, 0,05% en peso de propilenglicol, 0,01% en peso de propileno, 0,03% en peso de acetaldehído, y 0,01% en peso de formaldehído) se separa dentro de la columna 104 de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 40 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con 10,0% en peso de metanol, y una mezcla de colas con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de óxido bruto de 335.658 kg/h (740.000 lb/h) a la sexta etapa desde la parte superior de la columna 104 de destilación, la separación puede conseguirse con una relación de reflujo de 3,89 en la parte superior de la columna 104 de destilación y una relación de ebullición de 0,286 en la parte inferior de la columna 104 de destilación. La carga de calor resultante de la separación es -27,43 MW en el condensador y 35,00 MW en el rehervidor.

20 La mezcla de cabeza de la columna 104 de destilación (33.565 kg/h, 74.448 lb/h) que comprende 89,5% en peso de óxido de propileno y 10,0% en peso de metanol se bombea al recipiente 106 del reactor que contiene el catalizador de complejo metal-ligando. En el recipiente 106 del reactor, el metanol reacciona con el óxido de propileno para formar una mezcla de éteres metílicos de monopropilenglicol 330:1 de 1-metoxi-2-propanol (PM-2) y 2-metoxi-1-propanol (PM-1). En el reactor isotérmico, el 99,95% del metanol en la corriente de alimentación al reactor se convierte en éteres de propilenglicol. La reacción exotérmica entre el metanol y el óxido de propileno en el recipiente 106 del reactor requiere una carga de enfriamiento de -1,81 MW para mantener la temperatura de reacción de 60°C.

30 La corriente efluente del reactor desde el recipiente 106 del reactor, que consiste en 71,4% en peso de óxido de propileno, 28,03% en peso de 1-metoxi-2-propanol (PM-2) y 0,08% en peso de 2-metoxi-1-propanol (PM-1), es separada dentro de la columna 108 de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 25 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con menos que 0,001% en peso de alcoholes que comprenden metanol y éteres metílicos de propilenglicol, y una mezcla de colas que comprende éter metílico de monopropilenglicol con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de 35.583 kg/h (78.448 lb/h) a la columna 108 de destilación, la separación puede conseguirse con una relación de reflujo de 0,15 en la parte superior de la columna 108 de destilación y una relación de ebullición de 2,811 en la parte inferior de la columna 108 de destilación. La carga de calor resultante de la separación es 4,03 MW en el condensador y 3,58 MW en el rehervidor.

40 Como se muestra en la Tabla 1, la carga de calor total del procedimiento híbrido con la columna de destilación más pequeña (Ejemplo 3) es menor que el procedimiento convencional (Ejemplo 1), pero mayor que el procedimiento híbrido con la columna de 80 etapas (Ejemplo 2). El número más bajo de bandejas teóricas para la columna 104 de destilación en el Ejemplo 3 para conseguir la separación deseada disminuiría significativamente el coste de capital relativo para el procedimiento.

Ejemplo 4.

45 El propileno se convierte en óxido de propileno haciendo reaccionar propileno con peróxido de hidrógeno en presencia de metanol como disolvente y catalizador TS-1 dentro del reactor 102 en un procedimiento de reacción en dos etapas con etapas de separación para retirar las materias primas de la corriente de producto de óxido de propileno bruto.

50 Después de la separación del propileno sin reaccionar en la corriente efluente del reactor 102, la corriente de óxido bruto (9,49% en peso de óxido de propileno, 72,38% en peso de metanol, 17,60% en peso de agua, 0,43% en peso de éter metílico de propilenglicol, 0,05% en peso de propilenglicol, 0,01% en peso de propileno, 0,03% en peso de acetaldehído, y 0,01% en peso de formaldehído) se separa dentro de la columna 104 de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 40 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con 20,0% en peso de metanol, y una mezcla de colas con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de óxido bruto de 335.658 kg/h (740.000 lb/h) a la sexta etapa desde la parte superior de la columna 104 de destilación, la separación puede conseguirse con una relación de reflujo de 2,75 en la parte superior de la columna 104 de destilación y una relación de ebullición de 0,282 en la parte inferior de la columna 104 de destilación. La carga de calor resultante de la separación es -26,47 MW en el condensador y 34,03 MW en el rehervidor.

La mezcla de cabeza de la columna 104 de destilación (33.565 kg/h, 88.300 lb/h) que comprende 79,5% en peso de óxido de propileno y 20,0% en peso de metanol se bombea al recipiente 106 del reactor que contiene el catalizador

de complejo metal-ligando. En el recipiente 106 del reactor, el metanol reacciona con el óxido de propileno para formar una mezcla de éteres metílicos de monopropilenglicol 330:1 de 1-metoxi-2-propanol (PM-2) y 2-metoxi-1-propanol (PM-1). En el recipiente 106 de reactor isotérmico, el 99,95% del metanol en la corriente de alimentación al reactor se convierte en éteres de propilenglicol. La reacción exotérmica entre el metanol y el óxido de propileno en el recipiente 106 del reactor requiere una carga de enfriamiento de -5,16 MW para mantener la temperatura de reacción de 60°C.

La corriente efluente del reactor desde el recipiente 106 del reactor, que consiste en 43,3% en peso de óxido de propileno, 56,1% en peso de 1-metoxi-2-propanol (PM-2) y 0,16% en peso de 2-metoxi-1-propanol (PM-1), es separada dentro de la columna 108 de destilación a 50 kPa (0,5 bar) con 25 etapas teóricas para obtener una mezcla de cabeza que comprende óxido de propileno con menos que 0,001% en peso de alcoholes que comprenden metanol y éteres metílicos de propilenglicol, y una mezcla de colas que comprende éter metílico de monopropilenglicol con menos que 0,005% en peso de óxido de propileno. Con una corriente de alimentación de 35.583 kg/h (88.300 lb/h) a la columna 108 de destilación, la separación puede conseguirse con una relación de reflujo de 0,318 en la parte superior de la columna 108 de destilación y una relación de ebullición de 0,920 en la parte inferior de la columna 108 de destilación. La carga de calor resultante de la separación es -3,16 MW en el condensador y 3,26 MW en el rehervidor.

Como se muestra en la Tabla 1, la carga de calor total del procedimiento híbrido con la columna de destilación más pequeña con concentración de metanol más alta (Ejemplo 4) es menor que el procedimiento convencional (Ejemplo 1). La carga de calor total para el procedimiento con 20% de metanol en la corriente de cabeza de la columna 104 de destilación 104 (Ejemplo 4) es ligeramente más alta que con 10% de metanol (Ejemplo 3). La carga de calor total para la columna 104 de destilación con 20% de metanol en la corriente de cabeza (Ejemplo 4) es ligeramente más baja que con el mismo sistema con 10% de metanol (Ejemplo 3). Sin embargo, la cantidad más alta de metanol en la corriente de cabeza de la columna 104 de destilación da como resultado una carga de calor más alta para el recipiente 106 del reactor y la columna 108 de destilación.

Tabla 1.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Etapas de la columna 104	80	80	40	40
Carga del condensador de la columna 104 (MW)	-33,82	-24,48	-27,43	-26,47
Carga del rehervidor de la columna 104 (MW)	41,41	32,05	35	34,03
Carga de enfriamiento del reactor 106 (MW)		-1,81	-1,81	-5,16
Carga del condensador de la columna 108 (MW)		-4,03	-4,03	-3,16
Carga del rehervidor de la columna 108 (MW)		3,58	3,58	3,26
Carga de enfriamiento total (MW)	-33,82	-30,32	-33,27	-34,79
Carga de calentamiento total (MW)	41,41	35,63	38,58	37,29
Carga de transferencia de calor total (MW)	75,27	65,95	71,85	72,08

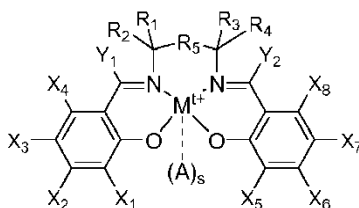
La velocidad de producción total del material de óxido de propileno purificado es más baja con el procedimiento híbrido debido a la conversión del metanol y óxido de propileno en éter metílico de propilenglicol en el recipiente 106 del reactor entre las dos columnas de destilación (104 y 108) en el procedimiento híbrido. Como se muestra en la Tabla 2, la producción de óxido de propileno es 20% más baja que el procedimiento convencional con 10% de metanol en la corriente de cabeza desde la columna 104 de destilación (Ejemplos 2 y 3) y 45% más baja con 20% de metanol (Ejemplo 4). Debido a la conversión de óxido de propileno en éter metílico de propilenglicol en el procedimiento híbrido, la carga de calor total por unidad de óxido de propileno es más alta con el procedimiento híbrido. Sin embargo, la carga de calor total por unidad de producto final (óxido de propileno y éter de propilenglicol) es significativamente más baja con el procedimiento híbrido comparado con el procedimiento convencional (Ejemplo 1).

Tabla 2.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Óxido de propileno (mT/h)	32,01	25,57	25,57	17,50
Éter metílico de propilenglicol (mT/h)		10,00	10,00	22,55
Productos finales totales (mT/h)	32,01	35,57	35,57	40,05
Carga de calor total (MW)	75,27	65,95	71,85	72,08
Carga de calor total por tonelada métrica de OP (MW/mT)	2,35	2,58	2,81	4,12
Carga de calor total por tonelada métrica de producto (MW/mT)		1,85	2,02	1,80

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para manipular la cantidad de un alcohol alquílico en una mezcla que comprende de 5 a aproximadamente 15 por ciento en peso de óxido de alquileo, 50 a 85 por ciento en peso de alcohol y 10 a 25 por ciento en peso de agua, que comprende:
- 5 introducir la mezcla en una columna de destilación para producir una corriente refinada que comprende de 70 a 95 por ciento en peso de óxido de alquileo, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua; y
- 10 hacer reaccionar la corriente refinada con un catalizador que comprende un complejo metal-ligando, un ácido, una base, un alcóxido metálico, o una combinación de cualquier número de estos para formar uno o más éteres de glicol y reducir el contenido de alcohol alquílico en una corriente reaccionada resultante hasta menos que 1% en peso, y separar el uno o más éteres de glicol de la corriente de producto de óxido de alquileo, y
- introducir la corriente reaccionada en una segunda columna de destilación para proporcionar una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el óxido de alquileo comprende óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de pentileno, óxido de hexileno, y combinaciones de los mismos.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el alcohol comprende metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, alcohol 2-etilhexílico, y combinaciones de los mismos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el complejo metal-ligando comprende un monómero definido por la fórmula:



- 20 en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 comprenden, independientemente unos de otros, sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenoilo, alquinilo, hidrocarbilo, hidroxilo, alcóxido, amino, nitro, amida, fosforilo, fosfonato, fosfina, carbonilo, carboxilo, sililo, éter, tioéter, sulfonilo, selenoéter, cetona, aldehído y éster;
- 25 o en donde dos o más de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 forman juntos un anillo seleccionado del grupo que consiste en un anillo carbocíclico y un anillo heterocíclico, teniendo dicho anillo de 4 a 10 átomos en el anillo;
- en donde el grupo R_5 se selecciona del grupo que comprende un enlace carbono-carbono, un grupo metileno, un grupo etileno, una amina, un átomo de oxígeno, y un átomo de azufre;
- 30 en donde M^{t+} es un metal de los Grupos 2-15 capaz de complejarse con un ligando para efectuar catálisis, en donde t es un número entero entre 2 y 4;
- en donde el grupo A se selecciona del grupo que consiste en grupo neutro, grupo aniónico unido, grupo aniónico no unido, y combinaciones de los mismos, en donde s es el número de grupos A asociados con el metal y es un número entero entre 0 y 2.
- 35 5. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde A comprende carboxilato, sulfonato, haluro, alcóxido, fenóxido, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, hexafluoroantimonato o bis(trialquilil)amida.
6. El procedimiento de la reivindicación 4, en donde uno o más de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 son capaces de proporcionar una interacción complementaria con un segundo monómero para formar un componente seleccionado del grupo que consiste en oligómero, polímero y copolímero.
- 40 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde el ácido comprende un triflato metálico, tosilato metálico, un arilboro tris-perfluoronado, ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, resina de intercambio iónico ácida, alúmina ácida, zeolitas, sílices modificadas con ácidos, alúminas, o sílice-alúminas, óxidos y sulfuros metálicos, ácidos montados sobre sílice, arena de cuarzo, alúmina o tierra de diatomeas, óxidos mixtos, sales metálicas, carbón vegetal tratado con calor, o combinaciones de los mismos.
- 45 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la base comprende hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, óxidos metálicos, imidazoles sustituidos o no sustituidos, aminas sustituidas o no sustituidas, piridinas sustituidas o

no sustituidas, alcóxidos metálicos, resinas de intercambio iónico básicas, alúmina básica, zeolitas alcalinas intercambiadas iónicamente, hidrotalcitas, crisotilo, sepiolita, KF soportado en alúmina, imida de lantánidos, nitruro sobre zeolita, o combinaciones de los mismos.

5 9. Un procedimiento para la preparación de un óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol, que comprende:

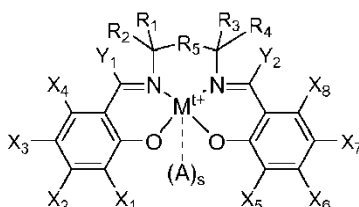
hacer reaccionar un alquileo con peróxido de hidrógeno o hidrógeno y oxígeno bajo condiciones suficientes para producir una corriente de producto que comprende el óxido de alquileo deseado;

10 introducir la corriente de producto en una columna de destilación para producir una corriente de producto refinada que comprende de 70 a 95 por ciento en peso de óxido de alquileo, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua;

hacer reaccionar la corriente de producto refinada con un catalizador que comprende un complejo metal-ligando, un ácido, una base, o una combinación de cualquier número de estos para producir una corriente reaccionada que comprende menos que 1% en peso de alcohol alquílico, de 10 a 90 por ciento en peso de óxido de alquileo y de 10 a 90 por ciento en peso de éteres de glicol; y

15 introducir la corriente reaccionada en una segunda columna de destilación para proporcionar una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

10. El procedimiento de la reivindicación 9, en donde el complejo metal-ligando comprende un monómero según la fórmula I



20 en donde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 comprenden, independientemente unos de otros, sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alquenoilo, alquinilo, hidrocarbilo, hidroxilo, alcoxilo, amino, nitro, amida, fosforilo, fosfonato, fosfina, carbonilo, carboxilo, sililo, éter, tioéter, sulfonilo, selenoéter, cetona, aldehído y éster;

25 o en donde dos o más de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , Y_1 , Y_2 , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 y X_8 forman juntos un anillo seleccionado del grupo que consiste en un anillo carbocíclico y un anillo heterocíclico, teniendo dicho anillo de 4 a 10 átomos en el anillo;

en donde el grupo R_5 se selecciona del grupo que comprende un enlace carbono-carbono, un grupo metileno, un grupo etileno, una amina, un átomo de oxígeno, y un átomo de azufre;

30 en donde M^{t+} es un metal de los Grupos 2-15 capaz de complejarse con un ligando para efectuar catálisis, en donde t es un número entero entre 2 y 4;

en donde el grupo A se selecciona del grupo que consiste en grupo neutro, grupo aniónico unido, grupo aniónico no unido, y combinaciones de los mismos, en donde s es el número de grupos A asociados con el metal y es un número entero entre 0 y 2.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde M es cobalto.

35 12. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde A comprende 3-nitrobenzenosulfonato y s = 1.

13. El procedimiento de la reivindicación 10, en donde dicho complejo metal ligando está soportado en una matriz.

14. Un ensamblaje de fabricación para la producción de un óxido de alquileo y uno o más éteres de glicol, que comprende:

40 un reactor apropiado para albergar una reacción para producir una corriente de producto de óxido de alquileo que comprende de 5 a 15 por ciento en peso de óxido de alquileo, 50 a 85 por ciento en peso de alcohol alquílico y 10 a 25 por ciento en peso de agua;

45 una columna de destilación dispuesta de manera operativa en relación al reactor para recibir la corriente de producto del mismo, que comprende menos que 80 etapas teóricas y es apropiada para producir una corriente refinada que comprende de 70 a 95 por ciento en peso de óxido de alquileo, 1 a 30 por ciento en peso de alcohol alquílico y 0,1 a 4,9 por ciento en peso de agua;

un recipiente dispuesto de manera operativa en relación a la columna de destilación para recibir la corriente refinada desde la misma y albergar un catalizador capaz de reaccionar con la corriente refinada para producir una corriente reaccionada que comprende menos que 1% en peso de alcohol alquílico; y

- 5 una segunda columna de destilación dispuesta de manera operativa en relación al recipiente para recibir la corriente reaccionada para producir una corriente sustancialmente pura de óxido de alquileo y una corriente de éteres de glicol.

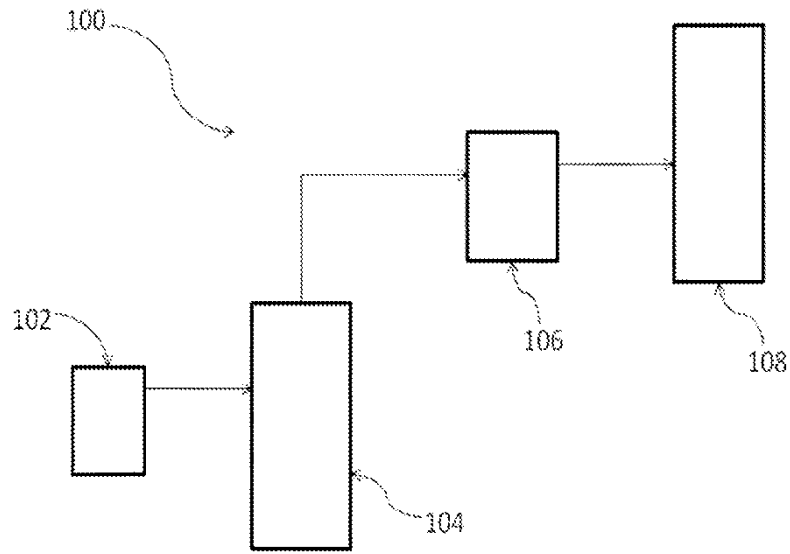


FIG. 1