(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 662 584**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2014 PCT/EP2014/058579**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177507**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2014 E 14719778 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2991970**

(54) Título: **Destilación de corriente parcial**

(30) Prioridad:

29.04.2013 EP 13165819
02.10.2013 EP 13187139

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2018

(73) Titular/es:

BASF SE (50.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)

(72) Inventor/es:

TELES, JOAQUIM HENRIQUE;
RIEDEL, DOMINIC;
SEELIG, BIANCA;
KAMPE, PHILIP;
URBANCZYK, DANIEL;
WEBER, MARKUS;
SCHRÖDER, ALEXANDER;
PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
MÜLLER, ULRICH;
WEIDENBACH, MEINOLF;
WITZL, WERNER y
BÄR, HOLGER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 662 584 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

Destilación de corriente parcial

La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno en una etapa posterior de recuperación del disolvente de acetonitrilo, una corriente S1 que contiene el disolvente acetonitrilo y al menos un componente que tiene un punto de ebullición normal que es más alto que el punto de ebullición normal del acetonitrilo, en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) del al menos un componente B, medido a 25°C, es mayor que cero, se divide en dos corrientes S2 y S3, en las que el peso total de S3 con relación al peso total de S1 está en el rango de 0.01 a 25%. La corriente S3 se somete a un fraccionamiento vapor-líquido y una corriente S4, obtenida a partir del fraccionamiento vapor-líquido y agotada del al menos un componente B, opcionalmente después de un tratamiento posterior, se recicla como corriente de disolvente a la reacción de epoxidación.

Especialmente en procesos continuos a escala industrial para la epoxidación de propeno en acetonitrilo como disolvente, una de las características clave del proceso global es el reciclaje del disolvente de nuevo en la etapa de epoxidación. Un proceso ventajoso que permite reciclar eficazmente el acetonitrilo se describe en el documento WO 2011/006690 A1. Este documento describe un método para la separación del acetonitrilo del agua, método que puede incluirse ventajosamente en un procedimiento continuo para la preparación de óxido de propileno en acetonitrilo como disolvente. Al llevar a cabo este proceso de epoxidación, se encontró que aunque el proceso permite obtener excelentes resultados, en particular con respecto al reciclaje de acetonitrilo, ciertas impurezas, contenidas en al menos uno de los materiales de partida en el acetonitrilo o en el peróxido de hidrógeno empleados para la reacción de epoxidación u obtenidos durante la reacción de epoxidación como subproductos o productos secundarios o formados durante al menos una de las etapas de elaboración que preferiblemente se llevan a cabo corriente abajo de la reacción de epoxidación, pueden tender a acumularse en el reciclaje de acetonitrilo corriente. Estas impurezas pueden además tender a tener una influencia negativa en el rendimiento del catalizador heterogéneo que se emplea preferiblemente en el procedimiento de epoxidación, en particular un catalizador basado en zeolita que tiene estructura de armazón MWW y que contiene Ti. Tal disminución en el rendimiento se puede observar en una disminución en la selectividad y/o en la actividad del catalizador.

Por lo tanto, era un objeto de la presente invención proporcionar un proceso continuo económicamente ventajoso para la preparación de óxido de propileno en acetonitrilo como disolvente que permite esencialmente evitar la acumulación de tales impurezas en la corriente de reciclaje de disolvente de acetonitrilo.

Habitualmente, si tales impurezas se acumulan en una cierta corriente, la corriente se somete a una o más etapas de separación adecuadas tales como etapas de destilación que, si se llevan a cabo en condiciones de destilación adecuadas, pueden dar como resultado una corriente empobrecida de las impurezas. Sin embargo, en particular en procesos a escala industrial, someter una corriente de reciclaje de disolvente a tales etapas de separación implica necesariamente una considerable inversión y consumo de energía, debido a los flujos normalmente altos y a los aparatos grandes así resultantes.

Sorprendentemente, sin embargo, se descubrió que para la separación de impurezas de una corriente de reciclaje de acetonitrilo en un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, estas desventajas se pueden evitar sometiendo solo una fracción de una corriente de reciclaje específica a la separación de impurezas y dejando sin tratar la mayor parte de esta corriente de reciclaje específica. Para las impurezas que se encontraron críticas, se descubrió sorprendentemente que el rendimiento del catalizador puede garantizarse durante un período de tiempo muy largo aunque solo dicha fracción menor de una corriente de reciclaje se somete a separación de impurezas.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende

(a) hacer reaccionar propeno, opcionalmente mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente, obteniendo una corriente S0 que sale del aparato de reacción, conteniendo la S0 óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B , opcionalmente propeno y opcionalmente propano, en donde el punto de ebullición normal de al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal de acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) del al menos un componente B es mayor que cero;

(b) separar óxido de propileno de S0, opcionalmente después de haber separado propeno y opcionalmente propano, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos otro componente B;

(c) dividir S1 en dos corrientes S2 y S3, en donde el peso total de S3 con respecto al peso total de S1 está en el intervalo de 0.01 a 25%;

(d) someter S3 a un fraccionamiento vapor-líquido en una unidad de fraccionamiento, obtener una corriente de fracción de vapor S4 agotada del al menos un componente B, y obtener una corriente de colas líquido S4b agotada de acetonitrilo;

(e) reciclar al menos una porción de S4, opcionalmente después del tratamiento, hasta (a) y reciclar al menos una porción de S2, opcionalmente después del tratamiento, hasta (a).

Etapa (a)

De acuerdo con la etapa (a) de la presente invención, el propeno, opcionalmente mezclado con propano, se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente.

Generalmente, no hay restricciones específicas sobre cómo el propeno, opcionalmente mezclado con propano, se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno, con la condición de que la corriente S0 se obtenga saliendo del aparato de reacción, cuya corriente S0 contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B, y opcionalmente propeno y opcionalmente propano.

En general, es concebible usar un propeno puro o esencialmente puro como material de partida y como corriente sometida a la epoxidación en (a). Preferiblemente, se usa una mezcla de propeno y propano. Si se usa una mezcla de propeno y propano como corriente sometida a la epoxidación en (a), la relación en peso de propeno:propano es preferiblemente al menos 7:3. Por ejemplo, se puede emplear propeno comercialmente disponible que puede ser un propeno de grado polímero o un propeno de grado químico. Típicamente, el propeno de grado polímero tiene un contenido de propeno en el rango de 99 a 99.8% en peso y un contenido de propano en el rango de 0.2 a 1% en peso. El propeno de grado químico típicamente tiene un contenido de propeno en el rango de 92 a 98% en peso y un contenido de propano en el rango de 2 a 8% en peso. Según una realización preferida de la presente invención, se somete a la epoxidación una mezcla de propeno y propano que tiene un contenido de propeno en el intervalo de 99 a 99,8% en peso y un contenido de propano en el intervalo de 0,2 a 1% peso. Por lo tanto, el proceso de la presente invención comprende preferiblemente

(a) hacer reaccionar propeno, mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente, obteniendo una corriente S0 que sale del aparato de reacción, Conteniendo la S0 óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente B adicional, propano y opcionalmente propeno, en donde el punto de ebullición normal del al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) del al menos un componente B es mayor que cero.

Preferiblemente, la reacción de epoxidación en (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador adecuado, preferiblemente en presencia de al menos un catalizador heterogéneo adecuado. Incluso más preferiblemente, el al menos un catalizador adecuado comprende al menos una zeolita que, en particular, contiene Ti. Preferiblemente, la al menos una zeolita que contiene Ti tiene estructura de armazón MWW. Incluso más preferiblemente, esta zeolita que contiene Ti y que tiene una estructura de armazón MWW, referida a continuación como TiMWW, contiene al menos un heteroátomo adicional además de Ti. Entre tales heteroátomos adicionales, Zn es el más preferido. Dicha zeolita que contiene Zn y Ti y que tiene una estructura de armazón MWW se denomina en adelante ZnTiMWW.

Los catalizadores, especialmente preferiblemente los catalizadores de zeolita de titanio y aún más preferiblemente TiMWW o ZnTiMWW, en particular ZnTiMWW, se pueden emplear como polvo, como gránulos, como microesferas, como cuerpos conformados que tienen, por ejemplo, la forma de gránulos, cilindros, ruedas, estrellas, esferas, etc., o como productos extrudidos tales como productos extrudidos que tienen, por ejemplo, una longitud de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 7 y aún más preferiblemente de 1 a 5 mm, y un diámetro de 0.1 a 5, más preferiblemente de 0.2 a 4 y especialmente preferiblemente de 0.5 a 2 mm.

La preparación de tales catalizadores de TiMWW preferidos se describe, por ejemplo, en el documento US 2007043226 A1, en particular en los Ejemplos 3 y 5 del documento US 2007043226 A1.

En lo que respecta al catalizador de ZnTiMWW preferido, todavía es más preferido emplear este catalizador en forma de un micropolvo o en forma de una pieza de moldeo, en la que la pieza de moldeo contiene preferiblemente dicho micropolvo.

Dicho catalizador de ZnTiMWW en forma de un micropolvo se caracteriza preferiblemente por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:

1. Un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor Dv10 de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 2 a 50 nm determinado por porosimetría

de Hg según DIN 66133, y que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material zeolítico exento de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Se entiende que el valor de Dv10 se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 2 de la presente invención.

2. El micropolvo de la realización 1, que tiene un valor Dv10 en el intervalo de 2 a 5.5 micrómetros, preferiblemente de 3 a 5.5 micrómetros.

3. El micropolvo de la realización 1 o 2, que tiene un valor de Dv50 en el intervalo de 7 a 25 micrómetros y un valor de Dv90 en el intervalo de 26 a 85 micrómetros. Se entiende que los valores de Dv50 y Dv90 se determinan de acuerdo con el Ejemplo 2 de referencia de la presente invención.

4. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en donde los mesoporos tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferiblemente de 15 a 40 nm, más preferiblemente de 20 a 30 nm, según lo determinado por porosimetría de Hg según DIN 66133.

5. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro medio de poro (4V/A) en el intervalo de más de 50 nm, teniendo dichos macroporos preferiblemente un diámetro medio de poro en el intervalo de 0.05 a 3 micrómetros, según lo determinado por porosimetría de Hg según DIN 66133.

6. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en donde los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro medio de poro en el intervalo de 1.10 a 1.16 nanómetros determinados por adsorción de nitrógeno según DIN 66135.

7. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99.7% en peso del ZnTiMWW.

8. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en donde el ZnTiMWW contiene zinc en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.9% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.8% en peso, calculado como Zn y basado en el peso del ZnTiMWW.

9. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en donde el ZnTiMWW contiene titanio en una cantidad de 1.0 a 2.0% en peso, preferiblemente de 1.2 a 1.8% en peso, más preferiblemente de 1.4 a 1.6% en peso, calculado como Ti y basado en el peso del ZnTiMWW.

10. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, que tiene una cristalinidad, según se determina por análisis de difracción de rayos X (XRD), de al menos 80%, preferiblemente de al menos 85%.

11. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 10, que comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.001% en peso, preferiblemente menos de 0.0001% en peso de un metal noble, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en oro, plata, platino, paladio, iridio, rutenio, osmio y una mezcla de dos o más de los mismos, más preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en oro, platino, oro y una mezcla de dos o más de los mismos.

12. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 11, que comprende, con base en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos de 0.1% en peso, preferiblemente menos de 0.01% en peso de boro.

13. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 12, que tiene una densidad aparente en el intervalo de 80 a 100 g/ml.

14. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 13, que es un polvo de pulverización, preferiblemente obtenible u obtenido mediante secado por pulverización.

Además, dicho catalizador de ZnTiMWW en forma de un moldeado se caracteriza preferiblemente por las siguientes características y realizaciones, que incluyen las combinaciones de realizaciones de acuerdo con las dependencias dadas:

1. Un moldeado, que comprende un material zeolítico exento de aluminio microporoso de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho moldeo preferiblemente un micropolvo que comprende, con base en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material microporoso zeolítico exento de aluminio de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicho moldeo más preferiblemente el micropolvo según cualquiera de las realizaciones de micropolvo 1 a 14 como se describió anteriormente, comprendiendo además el moldeo al menos un aglutinante, preferiblemente un ligante de sílice.

2. El moldeado de la realización 1, que comprende mesoporos que tienen un diámetro de poro promedio en el intervalo de 4 a 40 nm, preferiblemente de 20 a 30 nm, según se determina mediante porosimetría de Hg según DIN 66133.

3. El moldeado de la realización 1 o 2, que tiene una cristalinidad, según se determina por análisis de XRD, de al menos 55%, preferiblemente en el intervalo de 55 a 75%.

4. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, que comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo de 70 a 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad de 30 a 20% en peso, constituyendo el micropolvo junto con la aglutinante de sílice al menos 99% en peso del moldeado, en donde el moldeado tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si de como máximo 6%, preferiblemente como máximo 3%, según se determina de acuerdo con ^{29}Si MAS RMN . Se entiende que la concentración de los grupos silanol se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 3 de la presente invención.

5. El moldeado de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que es un filamento que tiene una sección transversal circular y un diámetro en el intervalo de 1.5 a 1.7 mm y que tiene una resistencia al aplastamiento de al menos 5 N, preferiblemente en el intervalo de 5 a 20 N, más preferiblemente en el intervalo de 12 a 20 N, determinándose la resistencia al aplastamiento mediante la máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 4 de Referencia de la presente invención.

6. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, comprendiendo el espectro ^{29}Si-RMN de dicha moldura seis picos en la siguiente posición

pico 1 a -98 +/- x ppm,

pico 2 a -104 +/- x ppm,

pico 3 a -110 +/- x ppm,

pico 4 a -113 +/- x ppm,

pico 5 a -115 +/- x ppm,

pico 6 a -118 +/- x ppm,

siendo x en cualquiera de los picos 1.5, preferiblemente 1.0, más preferiblemente 0.5,

en donde Q que se define como

$$Q = 100 * \{ [a_1+a_2] / [a_4+a_5+a_6] \} / a_3$$

es como máximo 1.6, preferiblemente como máximo 1.4 y más preferiblemente como máximo 1.3, siendo $[a_1+a_2]$ la suma de las áreas de los picos 1 y 2, y siendo $[a_4+a_5+a_6]$ la suma de las áreas de los picos de los picos 4, 5 y 6, y a_3 es el área de pico del pico 3. Estas características de ^{29}Si-RMN se entienden como determinadas de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 5 de la presente invención.

7. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que tiene una absorción de agua en el intervalo de 3 a 8% en peso, preferiblemente de 4 a 7% en peso, más preferiblemente de 4.5 a 6.5% en peso. La absorción de agua se entiende como determinada de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 6 de la presente invención.

8. El moldeo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, comprendiendo el espectro infrarrojo de dicha moldura una banda en la región de 3746 cm^{-1} +/- 20 cm^{-1} y una banda en la región de 3678 cm^{-1} +/- 20 cm^{-1}, en donde la relación de intensidad de la banda en la región de 3746 cm^{-1} +/- 20 cm^{-1} con respecto a la banda en la región de 3678 cm^{-1} +/- 20 cm^{-1} es como máximo de 1.5 , preferiblemente a lo sumo 1.4, más preferiblemente a lo sumo 1.3, más preferiblemente inferior a como máximo 1.2. Se entiende que estas características de IR se determinan de acuerdo con el Ejemplo de referencia 7 de la presente invención.

Un procedimiento preferido para la preparación de un catalizador ZnTiMWW preferido y la caracterización respectiva de este catalizador ZnTiMWW se describe en el Ejemplo de referencia 1 de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde en (a), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, comprendiendo dicho catalizador heterogéneo preferiblemente una zeolita, preferiblemente una zeolita de titanio, más preferiblemente una

zeolita de titanio de estructura tipo MWW (TiMWW), más preferiblemente una zeolita de titanio que contiene zinc de estructura tipo MWW (ZnTiMWW).

Por lo tanto, el proceso de la presente invención preferiblemente comprende

(a) hacer reaccionar propeno, mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, comprendiendo dicho catalizador heterogéneo preferiblemente una zeolita, preferiblemente una zeolita de titanio, más preferiblemente una zeolita de titanio de estructura tipo MWW (TiMWW), más preferiblemente una zeolita de titanio que contiene zinc de estructura tipo MWW (ZnTiMWW), en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente, obteniendo una corriente S0 que sale del aparato de reacción, Conteniendo la SO óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B, propano y opcionalmente propeno, en donde el punto de ebullición normal de al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal de acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) del al menos un componente B es mayor que cero.

Generalmente, la reacción en (a) puede llevarse a cabo de cualquier manera apropiada. Por lo tanto, por ejemplo, se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo o en al menos un reactor operado semicontinuamente o en al menos un reactor operado continuamente. Se prefiere el modo de funcionamiento continuo, en donde la reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura en el intervalo de -10 a 120°C, más preferiblemente de 30 a 90°C, más preferiblemente de 30 a 65°C. Preferiblemente, la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción no se mantiene constante durante la reacción sino que se ajusta continuamente o por etapas para permitir una conversión constante de peróxido de hidrógeno como se determina en la corriente S0 que sale del reactor en donde se lleva a cabo la reacción de epoxidación en (a). Preferiblemente, la reacción en (a) se lleva a cabo en al menos un reactor operado continuamente tal como un reactor tubular o un reactor de haz tubular que preferiblemente contiene al menos una camisa de enfriamiento que rodea el al menos un tubo. Si la reacción en (a) se lleva a cabo en un reactor de este tipo que contiene al menos una camisa de refrigeración, el término "temperatura de reacción" como se usa en el presente documento se refiere a la temperatura del medio de refrigeración cuando entra en la camisa de refrigeración. En general, debido a la desactivación del catalizador, la temperatura de la reacción aumenta continuamente o por etapas. Preferiblemente, la temperatura de la reacción aumenta continuamente o paso a paso en 1ºC/d como máximo, más preferiblemente en menos de 1ºC/d. Preferiblemente, la conversión de peróxido de hidrógeno que se mantiene preferiblemente constante es al menos 80%, más preferiblemente al menos 85%, más preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente en el intervalo de 90 a 95%. El principio de una determinación de conversión de peróxido de hidrógeno preferida se describe en el Ejemplo 1, sección 1.1 a) más adelante. Las presiones en al menos un reactor están generalmente en el intervalo de 3 a 100 bar, preferiblemente de 15 a 45 bar. En realizaciones particularmente preferidas del proceso de la presente invención, la reacción se lleva a cabo a temperaturas y presiones a las que la mezcla de reacción es líquida y no está presente fase gaseosa en al menos un reactor en donde pueden existir dos o más fases líquidas. La relación molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno con respecto a los materiales de partida pasados al al menos un reactor en donde se lleva a cabo la epoxidación (a) está preferiblemente en el intervalo de 0.9:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.98:1 a 1.6:1, más preferiblemente de 1.0:1 a 1.5:1. La cantidad de acetonitrilo que pasa al al menos un reactor se ajusta de modo que la concentración de peróxido de hidrógeno de la corriente global pasa al al menos un reactor en donde la epoxidación se lleva a cabo en (a) está preferiblemente en el intervalo de 2 a 20% en peso, más preferiblemente de 5 a 12% en peso, con base en el peso total de la corriente global.

Preferiblemente, la corriente global pasada al al menos un reactor de epoxidación, es decir, la alimentación del reactor, contiene de 50 a 80% en peso, más preferiblemente de 60 a 70% en peso de acetonitrilo, de 7 a 14% en peso, más preferiblemente de 8 a 11% en peso de propeno, de 5 a 12% en peso, más preferiblemente de 6 a 10% en peso de peróxido de hidrógeno, y de 10 a 25% en peso, preferiblemente de 12 a 20% en peso de agua.

Preferiblemente, la reacción en (a) se lleva a cabo en dos o más etapas, preferiblemente en dos o tres etapas, más preferiblemente en dos etapas. Preferiblemente, una reacción en dos etapas comprende:

(a1) hacer reaccionar propeno, opcionalmente mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno, preferiblemente en presencia de un catalizador heterogéneo, comprendiendo dicho catalizador heterogéneo preferiblemente una zeolita, preferiblemente una zeolita de titanio, más preferiblemente una zeolita de titanio de estructura de tipo MWW (TiMWW), más preferiblemente una zeolita de titanio que contiene zinc de estructura tipo MWW (ZnTiMWW), en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente, obteniendo una corriente S0-a1 que sale del aparato de reacción, S0-a1 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, opcionalmente al menos un componente adicional B, opcionalmente propano, opcionalmente propeno, y peróxido de hidrógeno sin reaccionar;

(a2) separar óxido de propileno de S0-a1, obtener una corriente S0-a2-1 enriquecida en óxido de propileno y empobrecida en peróxido de hidrógeno, y una corriente S0-a2-2 agotada de óxido de propileno y que comprende peróxido de hidrógeno sin reaccionar, acetonitrilo, y agua;

(a3) someter la corriente S0-a2-2, preferiblemente después de mezclar con propeno opcionalmente mezclado con propano, a condiciones de reacción de epoxidación, preferiblemente en presencia de un catalizador heterogéneo, dicho catalizador heterogéneo comprende preferiblemente una zeolita, preferiblemente una zeolita de titanio, más preferiblemente una zeolita de titanio de estructura tipo MWW (TiMWW), más preferiblemente una zeolita de titanio que contiene zinc de estructura tipo MWW (ZnTiMWW), en un aparato de reacción que obtiene una corriente S0-a3 que sale del aparato de reacción, S0-a3 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, opcionalmente al menos otro componente B, opcionalmente propano, y opcionalmente propeno;

en donde S0-a1 y/o S0-a3 contienen al menos otro componente B y en donde el punto de ebullición normal de al menos un componente B es más alto que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición agua-octanol (log K_{ow}) del al menos un componente B es mayor que cero.

En una configuración preferida del proceso de la presente invención como se muestra en la Figura 1 a continuación, la corriente (5) es una corriente preferida S0-a1, la corriente (6) es una corriente preferida S0-a2-1, la corriente (7) es una corriente preferida S0-a2-2, y la corriente (9) es una corriente preferida S0-a3. La corriente (8) en la Figura 1 es una corriente preferida de propeno opcionalmente mezclada con propano que se mezcla preferiblemente en (a3).

Preferiblemente, las corrientes S0-a2-1 y S0-a3 juntas constituyen la corriente S0 según la presente invención.

En lo que respecta a las condiciones de reacción de epoxidación preferidas de la etapa (a1), se hace referencia a la reacción de epoxidación preferida como se discutió anteriormente. El peróxido de hidrógeno se puede separar de acuerdo con (a2) mediante cualquier método adecuado. El peróxido de hidrógeno se separa preferiblemente mediante destilación usando una o más torres de destilación, preferiblemente una torre de destilación. Esta torre de destilación se opera preferiblemente en condiciones que permiten obtener una corriente superior que contiene peróxido de hidrógeno en una cantidad de como máximo 100 ppm en peso, con base en el peso total de la corriente superior, que preferiblemente no contiene esencialmente peróxido de hidrógeno. Adicionalmente, esta torre de destilación se opera preferiblemente en condiciones que permiten obtener una corriente superior que contiene al menos 80%, más preferiblemente al menos 90% más preferiblemente al menos 95% del óxido de propileno contenido en la corriente de alimentación S0-a1. Preferiblemente, esta torre de destilación tiene de 15 a 45, preferiblemente de 20 a 40 bandejas teóricas y se hace funcionar a una presión en la parte superior de la torre en un rango de 0.5 a 1.2 bar, preferiblemente de 0.7 a 1.1 bar. La relación de reflujo de esta torre de destilación está preferiblemente en el intervalo de 0.05:1 a 0.5:1, más preferiblemente de 0.1:1 a 0.2:1. La corriente de colas obtenida de la torre de destilación en (a2), que contiene esencialmente todo el peróxido de hidrógeno sin reaccionar de (a1) y que contiene además acetonitrilo, agua, se pasa preferiblemente a la etapa (a3). En lo que respecta a la etapa (a3), se prefiere usar un reactor adiabático, preferiblemente un reactor de eje adiabático. Las condiciones de epoxidación en (a3) se eligen preferiblemente para permitir una conversión de peróxido de hidrógeno en la salida de (a3) de al menos 99%, preferiblemente al menos 99.5%, más preferiblemente al menos 99.9% basado en el peróxido de hidrógeno alimentado a (a1). En (a3), se prefiere usar el mismo catalizador que en (a1). En lo que se refiere al propeno que se introduce preferiblemente en el reactor usado en (a3), se hace referencia al propeno ya discutido anteriormente en el contexto de (a). Por lo tanto, por ejemplo, se puede usar propeno de grado químico o grado de polímero propeno, prefiriéndose el propeno de grado polímero. Si se realizan las etapas (a1) y (a3), los reactores se operan preferiblemente de modo que la conversión total de propeno, teniendo en cuenta la conversión en (a1) y la conversión en (a3), es al menos 65%, más preferiblemente al menos 70 %, más preferiblemente al menos 75%.

Dependiendo de las condiciones de epoxidación específicas en (a), S0 puede contener cualquier cantidad concebible de óxido de propileno, acetonitrilo, agua, el al menos un componente adicional B, opcionalmente propeno y opcionalmente propano. Preferiblemente, de 90 a 97% en peso, más preferiblemente de 92 a 97% en peso, más preferiblemente de 95 a 97% en peso de S0 consisten en acetonitrilo, agua y óxido de propileno, y de 0.01 a 3% en peso, más preferiblemente de 0.015 a 2% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 0.1 ppm en peso de S0 consiste en al menos un componente B. El término "...% en peso de S0 consiste en al menos un componente B" se refiere a la cantidad total de todos los componentes B contenidos en S0. Más preferiblemente, de 90 a 97% en peso, más preferiblemente de 92 a 97% en peso, más preferiblemente de 95 a 97% en peso de S0 consisten en acetonitrilo, agua y óxido de propileno, de 0.05 a 7% en peso, más preferiblemente de 0.1 a 6% en peso, más preferiblemente de 0.15 a 4% en peso consiste en propeno y opcionalmente propano, y en donde de 0.01 a 3% en peso, preferiblemente de 0.015 a 2% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 1 en peso-ppm de S0 consiste en al menos un componente B.

De acuerdo con la presente invención, el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) del al menos un componente B es mayor que cero. El coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) es un parámetro bien conocido por el experto. En aras de la exhaustividad, su definición y su determinación se describen en el Ejemplo de referencia 8 a continuación.

Típicamente, el al menos un componente B contenido en S0 es un subproducto y/o un producto secundario obtenido durante la reacción de epoxidación en (a), y/o es un compuesto que se forma durante al menos una de las etapas de elaboración preferiblemente a continuación de (a) y que se acumula si ciertas corrientes de proceso del proceso

integrado preferido se reciclan en (a), y/o están contenidas como impurezas en al menos uno de los materiales de partida empleado en (a) tal como una impureza en el acetonitrilo o una impureza en el peróxido de hidrógeno.

Preferiblemente, el al menos un componente B es propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 3-metilbutanonitrilo, n-pentanonitrilo, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-butanona, 2-pentanona, 2-hexanona, 4-metil-2-heptanona, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4-heptanona, 4,6-dimetil-2-heptanona, 2,6-dimetil-4,6-heptandiol, 2,4-dimetiloxazolina, 2,5-dimetiloxazolina, cis-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, trans-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a), o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Preferiblemente, el al menos un componente B incluye propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4- heptanona, o una combinación de dos o más de estos compuestos. Más preferiblemente, el al menos un componente B incluye una combinación de tres o más de estos compuestos, más preferiblemente una combinación de cuatro o más de estos compuestos, más preferiblemente una combinación de cinco o más de estos compuestos. Más preferiblemente, el al menos un componente B incluye una combinación de propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol y 2,6-dimetil- 4-heptanona.

Con respecto a la al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a), esta al menos una impureza es preferiblemente un fosfato de alquilo tal como fosfato de tris-(2-etilhexilo), un alcohol nonílico tal como diisobutilcarbinol, un éster de alquilciclohexanol tal como 2-metil-ciclohexilacetato, una N,N-dialquilcarbonamida tal como N,N-dibutilpropionamida, una N-alquil-N-arilcarbonamida tal como N-etil-N-fenilbenzamida, un N,N-dialquilcarbamato tal como 2-etilhexil-N-butilcarbamato, una tetraalquilurea como tetra-n-butilurea, una cicloalquilurea como dihexil propeneurea, una fenilalquilurea como N,N-dibutil-N'-metil-N'-fenilurea, una N-alquil-2-pirrolidona tal como octil pirrolidona, una N-alquil caprolactama tal como n-octil caprolactama, compuestos alquil C_8-C_{12} aromáticos, dibutilamina, dibutil formamida, 1-butanol, aldehído butírico, 2-etilhexanol, 2-etilantraquinona, 2-etil-5,6,7,8-tetrahidroantra-quinona, o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Es concebible que el propeno de reacción, mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, conteniendo dicho catalizador heterogéneo preferiblemente una zeolita, preferiblemente una zeolita de titanio, más preferiblemente una zeolita de titanio de estructura tipo MWW (TiMWW), más preferiblemente una zeolita de titanio que contiene zinc de estructura tipo MWW (ZnTiMWW), en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente, tal como reacción de propeno en (a1) y/o (a3), se lleva a cabo en presencia de al menos una sal de potasio que se disuelve en las respectivas mezclas que están sometidas a condiciones de epoxidación en (a), tal como en (a1) y/o (a3). Preferiblemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica, al menos una sal de potasio orgánica y combinaciones de al menos una sal de potasio inorgánica y al menos una sal de potasio orgánica, preferiblemente al menos una de las al menos una sal de potasio es una sal de potasio orgánica. Más preferiblemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, haluros de potasio, nitrato de potasio, sulfato de potasio, hidrogenosulfato de potasio, perclorato de potasio, al menos uno sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en sales de potasio de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos que tienen preferiblemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio y una combinación de al menos uno de los al menos una sales de potasio inorgánicas y al menos una de al menos una sales de potasio orgánicas. Más preferiblemente, la al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de potasio inorgánica seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, cloruro de potasio, nitrato de potasio, al menos una sal de potasio orgánica seleccionada del grupo que consiste en formiato de potasio, acetato de potasio, carbonato de potasio e hidrogenocarbonato de potasio, y una combinación de al menos una de al menos una de las sales de potasio inorgánicas y al menos una de al menos una de las sales de potasio orgánicas.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso en donde (a) comprende hacer reaccionar propeno, opcionalmente mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente y en presencia de al menos una sal de potasio disuelta, obteniendo una corriente S0 que sale del aparato de reacción, S0 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente B adicional, opcionalmente propeno y opcionalmente propano, en donde el punto de ebullición normal de al menos un componente B es más alto que el punto de ebullición normal de acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{ow}) del al menos un componente B es mayor que cero.

Etapa (b)

De acuerdo con la etapa (b) del proceso de la presente invención, el óxido de propileno se separa de S0, y se obtiene una corriente S1 que, en comparación con S0, está empobrecida en óxido de propileno y que contiene acetonitrilo, agua y al al menos un componente adicional B. Si S0 contiene adicionalmente propeno y/o propano, se prefiere que el propeno y/o el propano también se separen de S0 para obtener una corriente S1 que, comparada con S0, se agota en óxido de propileno, propeno y/o propano, y que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B. Además, si S0 contiene adicionalmente oxígeno, se prefiere que el oxígeno también se separe de S0, se obtiene una

corriente S1 que, en comparación con S0, está empobrecido en óxido de propileno y oxígeno y que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente B adicional. Preferiblemente, S0 obtenido de acuerdo con el proceso de la presente invención contiene propeno, propano y opcionalmente oxígeno, y aparte de óxido de propileno, propeno, propano y opcionalmente oxígeno se separan de S0 para obtener S1 que, en comparación con S0, se agota en óxido de propileno, propeno y propano y opcionalmente oxígeno, y que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B.

Con respecto a la separación del propeno y/o el propano, y/o el oxígeno de S0, no existen restricciones específicas. En particular, son posibles todas las secuencias imaginables de separación de los componentes individuales y todas las técnicas de separación concebibles tales como la destilación. Por lo tanto, es concebible separar el propeno y/o el propano y opcionalmente el oxígeno junto con óxido de propileno de S0 para obtener S1. La corriente separada enriquecida en propeno y/o propano y opcionalmente oxígeno se somete entonces preferiblemente a etapas de separación y/o etapas de tratamiento adecuadas a partir de las cuales se obtiene una corriente que consiste esencialmente en óxido de propileno como producto valioso. Preferiblemente, la corriente S0 se somete a una primera etapa de separación en la que se separan el propeno y opcionalmente el propano. Si S0 contiene adicionalmente oxígeno, se prefiere que el oxígeno se separe junto con el propeno y/o el propano.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende (b) separar óxido de propileno de S0, después de haber separado propeno y opcionalmente propano, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente B adicional. Además, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende (b) separar óxido de propileno de S0, después de haber separado propeno y propano, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente B adicional. Además, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende (b) separar óxido de propileno de S0, después de haber separado propeno, propano, y opcionalmente oxígeno, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente B adicional. Además, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende (b) separar óxido de propileno de S0, después de haber separado propeno, propano y oxígeno, obtener una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B.

Por lo tanto, se prefiere que la etapa (b) del proceso de la presente invención comprenda una etapa (I) en la que el propeno, opcionalmente junto con el propano, y el oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en S0, se separan de S0 para obtener una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y el al menos un componente B cuya corriente S01 está empobrecida de propeno, opcionalmente propano y oxígeno; y comprende además una etapa (II) en la que el óxido de propileno se separa de S01, obteniendo una corriente S02 enriquecida en acetonitrilo, agua y al menos un componente B cuya corriente S02 está empobrecida en óxido de propileno.

Con respecto a la separación en (I), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de modo que al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de S01 consisten en acetonitrilo, agua, al menos un componente B y óxido de propileno. Preferiblemente, se emplea una unidad de fraccionamiento para la separación en (I). Más preferiblemente, la separación en (I) se lleva a cabo en al menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Desde esta torre de destilación, S01 se obtiene preferiblemente como corriente de colas. Preferiblemente, esta torre de destilación tiene de 10 a 30, más preferiblemente de 15 a 25 bandejas teóricas. La torre de destilación funciona preferiblemente a una presión superior de 0.5 a 1.2 bar, más preferiblemente de 0.7 a 1.1 bar. Con el fin de facilitar dicha tarea de separación, se descubrió que es ventajoso añadir acetonitrilo líquido o una mezcla líquida de acetonitrilo con agua a la parte superior de la columna. Se cree que este reflujo externo sirve como agente de arrastre que, entre otros, evita que el óxido de propileno se separe a través de la parte superior de la torre de destilación. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se usa una porción de la corriente de colas de la torre de destilación preferiblemente empleada en la etapa (II). También es concebible que la corriente TL2 descrita a continuación o una parte de la misma se use como agente de arrastre. La cantidad de TL2 no será suficiente y se agregará otra secuencia. Preferiblemente, la relación en peso de la cantidad de acetonitrilo alimentado como reflujo externo a la parte superior de la torre de destilación con relación al peso de la corriente S0 alimentada a la torre de destilación y a separar en la torre de destilación está en el rango de 1:1 a 4:1 preferiblemente de 1.5:1 a 3:1. La temperatura del reflujo externo generalmente está en el intervalo de 2 a 20°C, preferiblemente en el intervalo de 5 a 15°C. De acuerdo con la presente invención, preferiblemente al menos 85% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen, más preferiblemente al menos 93% en volumen de la corriente superior de la columna de destilación de acuerdo con (I) consisten en propeno, oxígeno, y opcionalmente propano. Dependiendo de su contenido de oxígeno, esta corriente superior se puede pasar a una etapa de tratamiento adicional adecuada en la que el contenido de oxígeno se disminuye adecuadamente para permitir, por ejemplo, reciclar la corriente empobrecida en oxígeno para reciclar a una o más etapas de la presente invención, tal como un material de partida para la etapa (a) del proceso de la invención como etapa (a1) o etapa (a3), o como parte de la corriente P que se describe a continuación. Si se reduce el contenido de oxígeno de dicha corriente superior, se prefiere reducir el oxígeno por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado. Tales catalizadores son, por ejemplo, catalizadores que comprenden estaño y al menos un metal noble como se describe en el documento WO 2007/000396 A1, en particular en el Ejemplo 1 del documento WO 2007/000396 A1. También es concebible usar catalizadores que

comprenden cobre en forma elemental y/u oxídica sobre un soporte, en donde el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso basado en el catalizador completo y calculado como CuO. Tales catalizadores pueden prepararse, por ejemplo, de acuerdo con el ejemplo del documento EP 0 427 062 A2, catalizador 2, página 4, líneas 41 a 50 (correspondiente a US 5.194.675). Para reducir el contenido de oxígeno, también son concebibles otros métodos adecuados. Opcionalmente, dicha corriente superior, antes de ser sometida a hidrogenación, puede comprimirse y condensarse parcialmente en donde se obtiene una corriente de líquido que consiste esencialmente en propeno y opcionalmente propano y acetonitrilo y que contiene cantidades menores de agua. La porción no condensada consiste esencialmente en propeno y opcionalmente propano y oxígeno y contiene una cantidad menor de agua en la que, en comparación con la corriente básica, el contenido de oxígeno se incrementa estando todavía en un rango tal que la mezcla no es inflamable. Esta corriente enriquecida en oxígeno se somete luego a hidrogenación.

Como se menciona anteriormente, antes de usar la corriente S01 como corriente S1 de acuerdo con la presente invención, es especialmente preferido separar óxido de propileno de S01 en (II) para obtener una corriente S02 que está esencialmente libre de óxido de propileno. Con respecto a la separación en (II), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de modo que preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de S02 consisten en acetonitrilo, agua y al menos un componente B. Más preferiblemente, la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua en S02 es mayor que 1:1, preferiblemente en el intervalo de 2:1 a 10:1, más preferiblemente de 2.5:1 a 5:1. Preferiblemente, se emplea una unidad de fraccionamiento para la separación en (II). Más preferiblemente, la separación en (II) se lleva a cabo en al menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Preferiblemente, esta torre tiene de 50 a 80, más preferiblemente de 60 a 70 bandejas teóricas. La torre de destilación se hace funcionar preferiblemente a una presión superior de 0.2 a 2 bar, más preferiblemente de 0.4 a 1 bar. Opcionalmente, se puede añadir al menos un disolvente polar adecuado o una mezcla de dos o más disolventes polares, preferiblemente agua, en la parte superior de la columna como agente de extracción. De acuerdo con una realización del proceso de la presente invención, la separación según la etapa (III) puede llevarse a cabo mediante

• introducir S01 en una columna de destilación extractiva;

• introducir adicionalmente un disolvente de extracción polar o una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, en dicha columna de destilación extractiva;

• destilar sobrecarga de óxido de propileno desde dicha columna de destilación extractiva como corriente superior, en donde la corriente superior comprende solo cantidades menores de acetonitrilo tal como 500 ppm o menos;

• comprimir dicha corriente superior obtenida por cabeza en la etapa previa por medio de al menos un compresor para dar un vapor comprimido;

• condensar el vapor comprimido obtenido en la etapa anterior y devolver al menos una porción del calor de condensación a al menos un calentador vesiculado empleado en la columna de destilación extractiva.

De esta torre de destilación de acuerdo con (II), se obtiene una corriente superior que contiene al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de óxido de propileno. Además, de esta torre de destilación, S02 se obtiene preferiblemente como una corriente de colas que preferiblemente contiene 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, y más preferiblemente 60 ppm en peso como máximo de óxido de propileno, con base en el peso de S02.

Dependiendo de los requisitos sobre la calidad del óxido de propileno, es concebible usar esta fracción de óxido de propileno sin ninguna purificación adicional. Sin embargo, también es concebible purificar adicionalmente dicha fracción de óxido de propileno, por ejemplo en al menos una etapa de destilación adicional.

Desde la torre de destilación de acuerdo con (II) u opcionalmente desde la etapa de destilación adicional, se obtiene una corriente de óxido de propileno en la que al menos 99.5% en peso, más preferiblemente al menos 99.9% en peso, más preferiblemente al menos 99.999% en peso % de dicha corriente consiste en óxido de propileno.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferiblemente al proceso como se describió anteriormente, en donde (b) comprende

(I) separar propeno, opcionalmente junto con propano, y oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en S0, a partir de S0, obteniendo una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde preferiblemente al menos el 99% en peso de S01 consiste en acetonitrilo, agua, el al menos un componente B y óxido de propileno; en donde para la separación, preferiblemente se usa una unidad de fraccionamiento, en donde preferiblemente, en la parte superior de la unidad de fraccionamiento, se agrega acetonitrilo líquido, opcionalmente mezclado con agua líquida, como agente de arrastre;

(II) separar óxido de propileno de S01, obtener una corriente S02 enriquecida en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde preferiblemente al menos 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, y en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1.

Preferiblemente, S02 obtenido de la etapa (b), preferiblemente de la etapa (II) comprendida en (a), se somete a la etapa (c) como la corriente S1.

Preferiblemente, de 90 a 99.9% en peso, más preferiblemente de 95 a 99.8% en peso, más preferiblemente de 99 a 99.7% en peso de S1 consisten en acetonitrilo y agua, y preferiblemente de 0.01 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.015 a 3% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 2% en peso de S1 consisten en al menos un componente B.

Opcionalmente, al menos una porción de S02 se desvía y se usa como agente de arrastre en la unidad de fraccionamiento de acuerdo con (I) como se describió anteriormente. Preferiblemente, si se usa como agente de arrastre, se desvían de 15 a 35%, más preferiblemente de 20 a 35% de S02 y preferiblemente se agregan en la parte superior de la unidad de fraccionamiento usada en (I).

Pasos adicionales opcionales comprendidos en (b)

Dependiendo de las condiciones específicas durante las etapas corriente arriba del proceso de la presente invención, concretamente las etapas (a), (I) y (II), la corriente de colas obtenida de la torre de destilación de acuerdo con (II) también puede contener ciertas cantidades de hidroperóxidos tales como ciertas cantidades de peróxido de hidrógeno y/o ciertas cantidades de hidroperóxidos orgánicos, por ejemplo, 1-hidroperoxipropanol-2 y/o 2-hidroperoxipropanol-1. Preferiblemente, la corriente de colas obtenida de la torre de destilación de acuerdo con (III) puede contener como máximo 2% en peso, más preferiblemente como máximo 1% en peso de estos hidroperóxidos en total, Con base en el peso de la corriente de cola. Con el fin de reducir el contenido de hidroperóxido y, por lo tanto, evitar la acumulación de los hidroperóxidos que posiblemente tengan una influencia perjudicial en la formación de subproductos indeseables y aspectos de seguridad basados en la descomposición de los hidroperóxidos en cuestión, es concebible someter dicha corriente de colas obtenida de la torre de destilación de acuerdo con (II) a al menos una etapa de proceso adicional. Dicha acumulación ocurre especialmente si se realiza el proceso altamente integrado e inventivo. Aunque es concebible cada método adecuado para eliminar al menos parcialmente estos hidroperóxidos, se prefiere especialmente reducir catalíticamente, preferiblemente hidrogenar catalíticamente los hidroperóxidos. Como catalizador adecuado, se puede mencionar un catalizador que se describe en el documento US 2004068128 A1, en particular en los párrafos [0053] a [0076]. Los catalizadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en catalizadores heterogéneos que comprenden Ru, Ni, Pd, Pt, individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos, como metal activo en un material de soporte adecuado. Un catalizador especialmente adecuado, concretamente un catalizador soportado que comprende 5% en peso de Pd sobre carbón activado, se describe en el Ejemplo E2 del documento US 2004068128 A1. La presión durante la hidrogenación está típicamente en el rango de 1 a 100 bar(abs), preferiblemente de 1 a 10 bar(abs), y la temperatura durante la hidrogenación está típicamente en el rango de 0 a 180°C, preferiblemente de 25 a 120°C, más preferiblemente de 65 a 85°C. La presión parcial de hidrógeno durante la hidrogenación está preferiblemente en el intervalo de más de 1 a 20 bar, más preferiblemente de 2 a 15 bar, más preferiblemente de 3 a 13 bar. Si la hidrogenación se lleva a cabo en un lecho fijo, que se prefiere, el tiempo de residencia del líquido que pasa a través del reactor de hidrogenación está generalmente en el intervalo de 1 segundo a 1 hora(h), preferiblemente de 10 s a 20 min (minutos), en particular de 30 segundos a 5 minutos. Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas para reducir, preferiblemente hidrogenar la corriente de colas obtenida de la torre de destilación de acuerdo con (II), puede ser necesario separar la corriente resultante del catalizador, preferiblemente catalizador de hidrogenación y/o agente reductor no reaccionado, preferiblemente hidrógeno y/o subproductos de la hidrogenación, preferiblemente CO y/o metano. En particular, la corriente resultante de la reducción, preferiblemente hidrogenación, contiene al menos 95% en peso de acetonitrilo y agua, con base en el peso total de la corriente de colas, en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es preferiblemente mayor que 1:1. Generalmente, es concebible usar esta corriente obtenida a partir de la hidrogenación y preferentemente la separación del catalizador como la corriente S1 de la presente invención.

Dependiendo de las condiciones específicas durante las etapas corriente arriba de la presente invención, es decir, las etapas (a), (I) y (II), y la reducción, preferiblemente la etapa de hidrogenación, la corriente obtenida a partir de la reducción, preferiblemente hidrogenación, puede contener ciertas cantidades de acetaldehído y opcionalmente compuestos de bajo punto de ebullición tales como, por ejemplo, propionaldehído y acetona. Típicamente, esta corriente puede contener hasta 2000 ppm en peso, preferiblemente hasta 1000 ppm en peso, más preferiblemente hasta 300 ppm en peso de acetaldehído y otras bajas en total, con base en el peso total de esta corriente. Con el fin de reducir el contenido de acetaldehído y opcionalmente el contenido con respecto a los otros productos de bajo punto de ebullición y, por lo tanto, evitar la acumulación de estos compuestos que ocurre especialmente si se realiza el proceso altamente integrado inventivo, se prefiere someter este flujo a al menos una etapa de proceso adicional. Aunque es concebible cada método adecuado para eliminar al menos parcialmente el acetaldehído, se prefiere especialmente separar el acetaldehído de la corriente mediante destilación. La separación según esta etapa se lleva a cabo preferiblemente en al menos una torre de destilación, más preferiblemente en una torre de destilación. Preferiblemente, esta torre tiene de 15 a 40, más preferiblemente de 20 a 35 bandejas teóricas. La torre de destilación

se hace funcionar preferiblemente a una presión superior en el intervalo de 0.7 a 2 bar, más preferiblemente de 1.1 a 2 bar.

Desde esta torre de destilación, se obtiene una corriente de colas que preferiblemente contiene 200 ppm en peso como máximo, preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 50 ppm en peso como máximo de acetaldehído y otras calderas bajas en total, con base en el peso de la corriente de las colas. Preferiblemente, al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 98.5% en peso, más preferiblemente al menos 98.7% en peso de la corriente de cola consisten en acetonitrilo, agua y al menos un componente B. Preferiblemente, al menos 98% en peso, más preferiblemente al menos 98.5% en peso, más preferiblemente al menos 98.7% en peso de la corriente de colas consisten en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, y en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1. En general, es concebible usar esta corriente de colas como corriente S1 en el proceso de la presente invención. De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, no se realiza tal etapa de destilación.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde (b) además comprende

(IIIa) someter S02 obtenido de (II) a hidrogenación; y/o

(IIIb) someter la corriente obtenida de (II) o (IIIa) a destilación para obtener una corriente de colas,

en donde la corriente hidrogenada obtenida de (Ilia) o la corriente de colas obtenida de (IIIb) se somete a (c) como S1.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde (b) además comprende

(IIIa) someter la corriente obtenida desde (II) a hidrogenación, obteniendo la corriente S1 y sometiendo a S1 a la etapa (c).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describe anteriormente, en donde (b) comprende adicionalmente

(IIIb) someter la corriente obtenida desde (II) a una etapa de destilación, preferiblemente llevada a cabo en una columna de destilación operada a una presión superior de 0.7 a 2 bar, más preferiblemente de 1.1 a 2 bar, para obtener la corriente S1 y someter S1 al paso (c).

Además, la presente invención se refiere al proceso como se describe anteriormente, en donde (b) comprende adicionalmente

(IIIa) someter la corriente S02 obtenida de (II) a una etapa de hidrogenación, preferiblemente a una etapa de hidrogenación catalítica, siendo el catalizador preferiblemente catalizadores heterogéneos que comprenden Ru, Ni, Pd, Pt, individualmente o como una mezcla de dos o más del mismo, como metal activo sobre un material de soporte adecuado, en particular Pd sobre carbón activado; dicha hidrogenación se realiza preferiblemente a una presión durante la hidrogenación en el intervalo de 1 a 100 bar(abs), preferiblemente de 1 a 10 bar(abs), y una temperatura durante la hidrogenación en el intervalo de 0 a 180°C, preferiblemente de 25 a 120°C, más preferiblemente de 65 a 85°C;

(IIIb) someter la corriente obtenida de (Ilia) a una etapa de destilación, preferiblemente llevada a cabo en una columna de destilación operada a una presión superior de 0.7 a 2 bar, más preferiblemente de 1.1 a 2 bar, a la corriente S1 obtenida y sometiendo S1 al paso (c).

Como se menciona anteriormente, se prefiere que la etapa (b) del proceso de la presente invención no comprenda (IIIa) ni (IIIb).

Etapa (c)

De acuerdo con la etapa (c) del proceso de la presente invención, la corriente S1 se divide en dos corrientes S2 y S3 en donde la corriente S3 se somete, como corriente parcial de la presente invención, a la etapa (d) como se describe a continuación. El término "se divide en dos corrientes" como se usa en este contexto de la presente invención generalmente abarca realizaciones según las cuales la corriente S1 se divide en más de dos corrientes, con la condición de que se obtengan las corrientes S2 y S3 como se definen aquí. No existen restricciones específicas sobre qué parte de S1 se separa como S3. Preferiblemente, el peso total de S3 con relación al peso total de S1 es menor que 50%, más preferiblemente menor que 40%, más preferiblemente menor que 30%. Más preferiblemente, el peso

total de S3 con relación al peso total de S1 es al menos 0.01%. Más preferiblemente, el peso total de S3 con relación al peso total de S1 está en el intervalo de 0,01 a 25%. Más preferiblemente, el peso total de S3 con respecto al peso total de S1 está en el intervalo de 0.05 a 20%, preferiblemente de 0,1 a 15%, más preferiblemente de 0,2 a 10%, más preferiblemente de 0.5 a 5%. Los rangos concebibles preferidos son de 0.5 a 1.5% o de 1.0 a 2.0% o de 1.5 a 2.5% o de 2.0 a 3.0% o de 2.5 a 3.5% de 3.0 a 4.0% o de 3.5 a 4.5% o de 4.0 a 5.0 %

Etapa(d)

Según la etapa (d) del proceso de la presente invención, la corriente S3 se somete a un fraccionamiento de vapor-líquido en una unidad de fraccionamiento, obteniéndose una corriente de fracción de vapor S4 agotada de al menos un componente B, y obteniéndose una corriente de colas líquidas S4b agotada de acetonitrilo.

Generalmente, no existen restricciones específicas con respecto a la etapa (d), con la condición de que se obtenga una corriente de vapor S4 que se haya agotado de al menos un componente B y que pueda retroalimentarse en el proceso de la presente invención. Sorprendentemente, sin embargo, se descubrió que es especialmente preferido si la concentración de acetonitrilo de S4b está en un intervalo específico. Se encontró que este rango específico permite mantener la concentración de acetonitrilo en la corriente de colas líquidas S4b lo más baja posible, evitando así una pérdida demasiado alta de acetonitrilo, y simultáneamente separando una cantidad muy alta del al menos un componente B a través del líquido corriente de colas S4b. Este intervalo específico de la concentración del acetonitrilo en la corriente de colas líquidas S4b obtenida en (d) puede ser de 1 a 50% en peso, de 2 a 45% en peso, o de 5 a 40% en peso. Preferiblemente, en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de manera que del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 10 al 25% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consiste en acetonitrilo. Más preferiblemente, en (d), el fraccionamiento de vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de manera que de 10 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consiste en acetonitrilo y de 0.1 a 10% en peso, preferiblemente de 0.25 a 5% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consisten en al menos un componente adicional B.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferiblemente al proceso descrito anteriormente, en donde en (c), el peso total de S3 con relación al peso total de S1 está en el intervalo de 0.5 a 5% y en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de modo que del 10 al 25% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consiste en acetonitrilo. Más preferiblemente, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde en (c), el peso total de S3 con relación al peso total de S1 está en el intervalo de 0.5 a 5% y en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de manera que del 10 al 25% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consiste en acetonitrilo y del 0.1 al 10% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consiste en al menos un componente adicional B.

Generalmente, no existen restricciones específicas sobre cómo se lleva a cabo el fraccionamiento vapor-líquido en la unidad de fraccionamiento, siempre que se alcance la concentración de acetonitrilo mencionada anteriormente en la corriente de colas líquidas S4b. En particular, la presión y/o la temperatura y/o el número de las bandejas teóricas de la unidad de fraccionamiento y/o la relación de reflujo serán ajustados adecuadamente por la persona experta.

Preferiblemente, en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento a una presión absoluta en el intervalo de 0.1 a 10 bar, más preferiblemente de 0.5 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 2 bar.

Preferiblemente, en (d), el número de bandejas teóricas de la unidad de fraccionamiento está en el intervalo de 1 a 100, más preferiblemente de 2 a 25, más preferiblemente de 3 a 10.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la unidad de fraccionamiento en (d) funciona con reflujo. Aunque generalmente es posible usar cualquier corriente adecuada como reflujo, se prefiere usar una porción de S4, preferiblemente después de la condensación, como reflujo. Preferiblemente, la relación de reflujo está en el intervalo de 0.01:1 a 10:1, más preferiblemente de 0.1:1 a 5:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 2:1. El término "relación de reflujo" como se usa en este contexto se define como la relación del corriente de reflujo con respecto a S4 y es una medida de cuánto del material que sube por la parte superior de la unidad de fraccionamiento se devuelve a la unidad de fraccionamiento como reflujo. De acuerdo con esta realización, se prefiere alimentar la corriente S3 a la unidad de fraccionamiento entre la sección de extracción y la sección de rectificación de la unidad de fraccionamiento.

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, la unidad de fraccionamiento en (d) funciona sin reflujo. De acuerdo con esta realización, se prefiere alimentar la corriente S3 a la parte superior de la unidad de fraccionamiento. En este caso, generalmente es posible operar la unidad de fraccionamiento como una unidad de arrastre hervida o como una unidad de arrastre no regenerada. Si la unidad de fraccionamiento está diseñada como una unidad de arrastre hervida, se prefiere que al menos un intercambiador de calor esté dispuesto adecuadamente en el fondo de la unidad de fraccionamiento para permitir la evaporación de la corriente de colas de la unidad de fraccionamiento en donde el vapor de arrastre se genera internamente. Si la unidad de fraccionamiento está diseñada como una unidad de separación no regenerada, se prefiere que al menos una corriente de alimentación de vapor

externa se emplee como vapor de separación y para omitir al menos un intercambiador de calor dispuesto en el fondo de la unidad de fraccionamiento. Generalmente, es posible combinar al menos un intercambiador de calor dispuesto en el fondo de la unidad de fraccionamiento y al menos una corriente de alimentación de vapor externa. Preferiblemente, en el caso de que la unidad de fraccionamiento funcione sin reflujo, la unidad de fraccionamiento se hace funcionar como una unidad de arrastre con calentamiento vesiculado.

Preferiblemente, en (d), de 95 a 99.99% en peso, preferiblemente de 97 a 99.9% en peso, más preferiblemente de 98 a 99.9% en peso de S4 consiste en acetonitrilo y agua, y en donde de 0.0001 a 0.2% en peso, preferiblemente de 0.001 a 0.15% en peso, más preferiblemente de 0.005 a 0.1% en peso de S4 consiste en al menos un componente B.

La corriente de colas líquidas S4b obtenida de la unidad de fraccionamiento según (d) generalmente puede someterse a etapas de tratamiento adicionales. Preferiblemente, la corriente de colas líquidas S4b es descartada, y dado que S3 desviada de S2 constituye preferiblemente solo una porción menor de S2, porción menor que sorprendentemente impide de manera efectiva la acumulación de al menos un componente B en el proceso altamente integrado de la presente invención, simplemente descartando S4b sin ningún tratamiento posterior, es económicamente ventajosa.

En general, puede ser concebible emplear más de una unidad de fraccionamiento en (d), tales como dos, tres, cuatro o más unidades de fraccionamiento en (d). Independientemente una de la otra, cada unidad de fraccionamiento se puede operar con o sin reflujo, como se describió anteriormente. En caso de que se empleen más de una unidad de fraccionamiento, es posible separar una corriente S3 de S4 y dividir la corriente S3 así separada en dos o más corrientes S31, S32, y así sucesivamente y pasar cada subcorriente a una unidad de fraccionamiento obteniendo vapor superior corrientes S41, S42, y así sucesivamente que pueden combinarse adecuadamente para obtener la corriente S4. Además en caso de que se empleen más de una unidad de fraccionamiento, es posible separar una corriente S31 de S4, separar una corriente S32 del resto de la corriente S4, y así sucesivamente y pasar cada subcorriente a una unidad de fraccionamiento obteniendo corrientes superiores de vapor S41, S42, etc., que se pueden combinar de manera adecuada para obtener la corriente S4. Además, es concebible usar más de una unidad de fraccionamiento en (d) en donde al menos dos unidades de fraccionamiento están acopladas en serie y en donde la corriente superior o la corriente de colas de una primera unidad de fraccionamiento se pasa como corriente de alimentación a un segundo fraccionamiento unidad acoplada en serie con la primera unidad de fraccionamiento. También puede concebirse emplear más de dos unidades de fraccionamiento en las que al menos dos funcionan en paralelo y al menos dos están acopladas en serie. De acuerdo con el proceso de la presente invención, se prefiere que en (d), se emplee una única unidad de fraccionamiento que se opera preferiblemente como se describió anteriormente.

Etapa (e)

De acuerdo con la etapa (e) del proceso de la presente invención, al menos una porción de S4 se recicla a la etapa (a) del proceso de la presente invención. En general, es posible reciclar S4 o la porción de la misma sin etapas adicionales de tratamiento hasta la etapa (a). Preferiblemente, S4 o la porción de la misma se somete a una etapa de procesamiento posterior antes del reciclado a (a).

De acuerdo con la etapa (e) del proceso de la presente invención, al menos una porción de S2 se recicla a la etapa (a) del proceso de la presente invención. En general, es posible reciclar S2 o la porción de la misma sin etapas de tratamiento adicionales hasta la etapa (a). Preferiblemente, S2 o la porción de la misma se somete a una etapa de procesamiento posterior antes del reciclado a (a). En el caso de que S2 o la porción de la misma se someta a una etapa de tratamiento corriente abajo antes del reciclado a (a), y en caso de que durante esta etapa de tratamiento, la relación en peso de acetonitrilo con respecto al al menos un componente B sea mayor comparada a la relación en peso respectiva de S2, dicha relación en peso después de la etapa de tratamiento es menor que la relación en peso respectiva de S4.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde (e) comprende reciclar al menos una porción de S4, opcionalmente después del tratamiento, a (a), y reciclar al menos una porción de S2, opcionalmente después del procesamiento, a (a).

Preferiblemente, en la etapa de tratamiento con respecto a S4, S4 o la porción de la misma se combina con al menos una porción de S2. Preferiblemente, en la etapa de tratamiento con respecto a S2, S2 o la porción de la misma se combina con al menos una porción de S4. La corriente combinada obtenida respectivamente se recicla, opcionalmente después del tratamiento, a (a). Más preferiblemente, la corriente completa S4, opcionalmente después de haber separado una porción de la misma utilizada como reflujo a la unidad de fraccionamiento empleada en (d), y la corriente completa S2 se combinan adecuadamente y la corriente combinada se recicla, opcionalmente después del tratamiento, a (a). Más preferiblemente, S4 o la porción de la misma se condensa y se combina con la corriente S2 obteniendo una corriente líquida. Preferiblemente, la corriente completa S4, opcionalmente después de haber separado una porción de la misma utilizada como reflujo a la unidad de fraccionamiento empleada en (d), se condensa y se combina con S2 obteniendo una corriente líquida. Preferiblemente, esta corriente líquida se somete a una etapa de tratamiento posterior antes del reciclado a (a).

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en donde (e) comprende combinar al menos una porción de S4 y al menos una porción de S2, y reciclar la corriente combinada, opcionalmente después del tratamiento, a (a).

De acuerdo con la presente invención, dicha etapa de procesamiento corriente abajo con respecto a la corriente combinada comprende preferiblemente una separación de acetonitrilo-agua a partir de la cual se obtiene una corriente enriquecida en acetonitrilo que, opcionalmente después de un tratamiento posterior, se recicla preferiblemente a (a).

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde (e) comprende combinar al menos una porción de S4 y al menos una porción de S2, someter la corriente combinada a una separación de acetonitrilo-agua obteniendo una corriente enriquecida en acetonitrilo, y reciclar la corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de un tratamiento posterior, a (a).

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, en donde (e) comprende el tratamiento S4, dicho tratamiento comprende combinar al menos una porción de S4, preferiblemente después de la condensación, obteniendo S2 un líquido preferiblemente corriente, sometiendo dicha corriente preferiblemente líquida a separación de acetonitrilo-agua obteniendo una corriente enriquecida en acetonitrilo, y reciclando dicha corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de un tratamiento posterior, a (a).

Con respecto a dicha separación de acetonitrilo-agua, no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación de acetonitrilo-agua comprende añadir una corriente P que comprende preferiblemente al menos 95% en peso, con base en el peso total de P, de C3 en donde C3 es propeno opcionalmente mezclado con propano, preferiblemente una corriente líquida P,

• bien a S2, en donde la corriente resultante se combina con al menos la porción de S4 para obtener una corriente preferiblemente líquida S5;

• o al menos a la parte de S4, en donde la corriente resultante se combina con S2 para obtener una corriente preferiblemente líquida S5;

• o, preferiblemente, a una corriente de líquido obtenida de combinar al menos la porción de S2 y al menos la porción de S4.

También es posible añadir una primera porción de la corriente P a al menos la porción de S4 y agregar una segunda porción de la corriente P a S2 y combinar las dos corrientes resultantes para obtener una corriente preferiblemente líquida S5. Preferiblemente, la corriente líquida P comprende preferiblemente al menos 95% en peso, con base en el peso total de P, de C3 en donde C3 es propeno opcionalmente mezclado con propano. Con respecto a C3, se prefiere que la relación de peso mínimo de propeno con respecto al propano sea de 7:3. En el contexto de la presente invención, todas las realizaciones con respecto a la adición de la corriente P descrita anteriormente están abarcadas por el término "someter la corriente combinada a una separación de acetonitrilo-agua obteniendo una corriente enriquecida en acetonitrilo" como se usa en el contexto del paso (e) arriba.

Preferiblemente, al menos 95% en peso de P consiste en propeno o una mezcla de propeno con propano. Si P contiene una mezcla de propeno y propano, la relación en peso de propeno en relación con el propano será de al menos 7:3. Por lo tanto, las corrientes de propeno pueden emplearse como P o C3 que tienen contenidos variables de propano. Por ejemplo, el propeno comercialmente disponible puede emplearse como P o C3 que puede ser un propeno de grado polimérico o un propeno de grado químico. Típicamente, el propeno de grado polímero tendrá un contenido de propeno de 99 a 99.8% en peso y un contenido de propano de 0.2 a 1% en peso. El propeno de calidad química típicamente tendrá un contenido de propeno de 92 a 98% en peso y un contenido de propano de 2 a 8% en peso. Según una realización preferida de la presente invención, se emplea una corriente P, al menos 95% en peso de la misma que consiste en C3, en la que C3 es una mezcla de propeno y propano y el contenido de C3 con respecto al propeno está en el intervalo de 92 a 98% en peso, preferiblemente de 94 a 97% en peso, y el contenido de C3 con respecto al propano está en el intervalo de 2 a 8% en peso, preferiblemente de 3 a 6% en peso.

En lo que respecta a la cantidad de P, se prefiere que se añada P de modo que en S5, la relación en peso de C3 con respecto al acetonitrilo esté en el intervalo de 0.2:1 a 5:1, preferiblemente de 0.5 a 1 a 2:1. Por lo tanto, preferiblemente de 90 a 99.9% en peso, más preferiblemente de 95 a 99.8% en peso, más preferiblemente de 98 a 99.5% en peso de la corriente S5 consisten en acetonitrilo, agua y C3, y preferiblemente de 0.01 a 3% en peso, preferiblemente de 0.015 a 2.5% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 1.5% en peso de la corriente S5 consiste en al menos un componente B, en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es preferiblemente mayor que 1:1 y en donde la relación en peso de C3 con relación al acetonitrilo está preferiblemente en el rango de 0.2:1 a 5:1, más preferiblemente de 0.5 a 1 a 2:1, en donde con respecto a C3, la relación en peso de propeno con respecto al propano es de al menos 7:3.

Preferiblemente, la corriente S5 se somete a una temperatura adecuada y a una presión adecuada mediante la cual se forman dos fases líquidas L1 y L2 de tratamiento de temperatura y presión. Se descubrió que es beneficioso para la ruptura en estas fases L1 y L2 someter la corriente S5 a la temperatura más baja posible con la condición de que la temperatura sea aún adecuada; por ejemplo, la temperatura no debe ser tan baja como para formar una fase sólida como el hielo. Preferiblemente, la fase líquida L1 enriquecida en acetonitrilo se separa adecuadamente de L2 y se recicla a (a), opcionalmente después de un tratamiento adicional. Con respecto al tratamiento de temperatura y presión, no existen restricciones específicas, con la condición de que se formen las dos fases L1 y L2 en las que L1 está enriquecido en acetonitrilo. Preferiblemente, S5 se lleva a una temperatura de 92°C como máximo. De acuerdo con la presente invención, se prefiere llevar a S5 a una temperatura en el intervalo de 5 a 90ºC, preferiblemente de 10 a 80ºC, más preferiblemente de 15 a 70ºC, más preferiblemente de 20 a 60ºC, y más preferiblemente de 25 a 45°C. Preferiblemente, S5 se somete a una presión de al menos 10 bar, de modo que S5 estará presente esencial o completamente en su forma líquida. El término "esencialmente en su forma líquida" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una realización según la cual al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso y más preferiblemente al menos 99.9% en peso de S5 están presentes en forma líquida después de estar sujetos a las temperaturas y presiones mencionadas anteriormente. De acuerdo con la presente invención, se prefiere someter a S5 a una presión de al menos 15 bar, más preferiblemente a una presión en el intervalo de 15 a 50 bar, más preferiblemente de 15 a 40 bar, más preferiblemente de 15 a 30 barra, y más preferiblemente de 15 a 25 bar.

Llevar S5 a la temperatura mencionada anteriormente se puede lograr mediante cualquier método adecuado. De acuerdo con la presente invención, se prefiere usar uno o más medios de transferencia de calor adecuados, por ejemplo agua, en un aparato adecuado, por ejemplo un intercambiador de calor de carcasa y tubo. Someter S5 a la presión mencionada anteriormente puede lograrse mediante cualquier método adecuado. De acuerdo con la presente invención, se prefiere usar una bomba adecuada tal como una bomba centrífuga o una bomba radial.

Preferiblemente, al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L1 consisten en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde el contenido de agua de L1 es menor que 10% en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 5% en peso, con base en el peso total de L1.

Preferiblemente, al menos 98% en peso de L2 consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde el contenido de C3 de L2 es 5% en peso como máximo, con base en el peso total de L2, y el contenido de acetonitrilo de L2 es menor que 45% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, con base en el peso total de L2.

De acuerdo con la presente invención, las temperaturas y presiones como se describen anteriormente permiten la existencia de dos fases líquidas distintas L1 y L2. Preferiblemente, las dos fases líquidas distintas L1 y L2 están adecuadamente separadas entre sí. Generalmente, para esta separación de las dos fases líquidas, se puede aplicar cualquier método concebible. Los posibles aparatos utilizados para la separación de L1 de L2 son, por ejemplo, sedimentadores de gravedad, sedimentadores con ayudas coalescentes tales como vertederos, separadores de placas inclinadas, coalescedores tales como, a (a) por ejemplo, palletes, lechos, capas de sólidos porosos o fibrosos o membranas, equipo de mezclador-decantador por etapas, hidrociclones, centrífugas, columnas adecuadas con o sin aporte de energía. En general, es concebible el modo por lotes o el modo continuo. Preferiblemente, se emplea un sedimentador por gravedad tal como un sedimentador por gravedad vertical u horizontal. Todavía más preferiblemente, se emplea un sedimentador por gravedad horizontal. Se descubrió que debido a la considerable diferencia de densidad y a las bajas viscosidades conseguidas para las fases líquidas L1 y L2 de acuerdo con el método de la invención, se puede emplear el sedimentador por gravedad, uno de los aparatos más simples. De acuerdo con la presente invención, es concebible que se añada al menos un agente mejorador de la separación de fase líquida tal como al menos un agente antiemulsionante, desemulsionante o emulsionante adecuado. En general, es posible añadir dicho agente mejorador de la separación de fase líquida a S4 o a S5 o a S4 y S5. La cantidad de agente mejorador de la separación de fase líquida añadida es preferiblemente como máximo 1% en peso basado en el peso total de S4 y/o S5. Típicamente, la cantidad será menor que 1% en peso tal como por debajo de 0.5% en peso o por debajo de 0.1% en peso. Los agentes adecuados son conocidos por la persona experta. Se hace referencia, por ejemplo, a K.J. Lissant, Making and Breaking Emulsions, Res. Lab., Petrolite Corp., St. Louis, Missouri, EE. UU., en: K.J. Lissant (ed.), Emulsion Technology (1974), capítulo 2, páginas 111-124, Dekker, Nueva York; and a S. E. Taylor, Chem. Ind. (1992), pp 770-773.

Por lo tanto, la etapa (e) del proceso de la presente invención comprende preferiblemente

(i) preparar una corriente preferiblemente líquida S5 añadiendo preferiblemente una corriente de líquido P a S2, o al menos a la porción de S4, o a la corriente de líquido obtenida de la combinación de S2 y al menos la porción de S4,

en donde P comprende al menos 95% en peso de C3, con base en el peso total de P,

en donde C3 es propeno opcionalmente mezclado con propano con una proporción en peso mínima de propeno relativa al propano de 7:3, y

en donde P se añade preferiblemente en una cantidad tal que en S5, la relación en peso de C3 con respecto a acetonitrilo está en el intervalo de 0.2:1 a 5:1, preferiblemente de 0.5:1 a 2:1;

(ii) someter S5 a una temperatura máxima de 92°C y una presión de al menos 10 bar, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 5 a 90°C y una presión en el intervalo de 15 a 50 bar, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 45°C y una presión en el intervalo de 15 a 25 bar, obteniendo una primera fase líquida L1 y una segunda fase líquida L2,

en donde al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L1 consisten en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, siendo el contenido de agua de L1 menor que 10% en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 5% en peso, con base en el peso total de L1, y

en donde al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L2 consisten en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, siendo el contenido de C3 de L2 de 5% en peso como máximo, con base en el peso total de L2, y el contenido de acetonitrilo de L2 es menor que 45% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, con base en el peso total de L2;

(iii) separar L1 de L2, preferiblemente en un sedimentador por gravedad;

(iv) reciclar L1 como la corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de un tratamiento posterior, a (a).

La corriente L2

Preferiblemente, el proceso de la presente invención, se obtiene una fase líquida L2 que consiste esencialmente en agua y acetonitrilo en donde la relación en peso de acetonitrilo: agua en L2 es menor que 1. El término "esencialmente consiste en acetonitrilo y agua" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una fase líquida L2 en la que al menos el 90% en peso de L2 consiste en acetonitrilo y agua. Preferiblemente, al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 97% en peso y aún más preferiblemente al menos 98% en peso de L2 consisten en C3, acetonitrilo y agua, en donde el contenido de C3 de L2 es 5% en peso como máximo, preferiblemente 3% en peso como máximo, y más preferiblemente 2% en peso como máximo Con base en el peso total de L2. En lo que respecta al acetonitrilo, el contenido respectivo de L2 es preferiblemente menor que 45% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 10 a 40% en peso, más preferiblemente de 10 a 35% en peso, con base en el total peso de L2.

Generalmente, la fase líquida L2 se puede usar en cualquier proceso adecuado. Por ejemplo, es concebible que la fase líquida L2 se emplee como una corriente que se pasa a una reacción de oxidación o una etapa de procesamiento corriente abajo de dicha reacción de oxidación en la que se usa acetonitrilo como disolvente y en donde se oxida el propeno, como una epoxidación reacción en la que el acetonitrilo se usa como disolvente y en donde el propeno se oxida con peróxido de hidrógeno para obtener óxido de propileno.

Preferiblemente, la fase líquida L2, antes de emplearse en un proceso adecuado, se somete a al menos una etapa de separación adicional. Un método preferido para dicha separación comprende someter la fase líquida L2 a una etapa de destilación. Preferiblemente, la destilación se lleva a cabo de una manera adecuada de modo que se obtiene una corriente TL2 que contiene de 75 a 95% en peso, preferiblemente de 80 a 85% en peso de acetonitrilo, con base en el peso total de TL2. Generalmente, la destilación de L2 puede llevarse a cabo en una, dos o más torres de destilación. Si esta destilación se lleva a cabo en una torre de destilación, el punto de rocío en la parte superior de dicha torre de destilación es típicamente al menos 40ºC, preferiblemente en el intervalo de 40 a 80ºC, más preferiblemente en el intervalo de 40ºC. a 65°C. Típicamente, el número de bandejas teóricas está en el intervalo de 10 a 25. Las relaciones de reflujo típicas están en el intervalo de 0.5 a 3. Mediante tal proceso, se obtiene la corriente TL2 como corriente superior desde la torre de destilación. La corriente de colas respectiva, BL2, está preferiblemente esencialmente libre de acetonitrilo. En este contexto, el término "esencialmente libre de acetonitrilo" se refiere a una realización según la cual el contenido de acetonitrilo de BL2 es 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 300 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, con base en el peso total de BL2.

Sorprendentemente, se descubrió que es posible someter la fase líquida L2 a una etapa de destilación especialmente diseñada que permite un proceso de destilación altamente integrado al calor. Así, se encontró que la separación de L2 se lleva a cabo ventajosamente usando un proceso de destilación a dos presiones, en donde en una primera torre de destilación, la destilación se lleva a cabo a una presión superior que es mayor que la presión superior de una segunda torre de destilación acoplada con dicho primera torre de destilación, en la que el condensador utilizado para condensar la corriente superior de la primera torre de destilación se usa simultáneamente como el vaporizador de la segunda torre de destilación. De acuerdo con esta realización preferida, la corriente de líquido L2 se introduce preferiblemente en dicha primera torre de destilación a partir de la cual se obtienen una primera corriente de colas y una primera corriente superior. Preferiblemente, dicha primera torre de destilación opera en condiciones que permiten obtener una corriente superior de vapor VTL2 que contiene de 50 a 70% en peso, preferiblemente de 55 a 65% en peso de acetonitrilo, con base en el peso total de VTL2. Típicamente, dicha primera torre de destilación funciona a

presiones en la parte superior de la torre en el intervalo de 10 a 20 bar, preferiblemente de 10 a 15 bar. En general, la primera torre de destilación tiene de 10 a 25, preferiblemente de 15 a 20 bandejas teóricas. Generalmente, la relación de reflujo de dicha primera torre de destilación está en el intervalo de 0.25:1 a 2:1, preferiblemente de 0.25:1 a 1:1. La corriente de colas respectiva obtenida de la primera torre de destilación está preferiblemente esencialmente libre de acetonitrilo. En este contexto, la expresión "esencialmente libre de acetonitrilo" se refiere a una realización según la cual el contenido de acetonitrilo de la corriente de colas de la primera torre de destilación es 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 300 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 100 ppm peso como máximo, con base en el peso total de la corriente de colas de la primera torre de destilación. A continuación, dicha corriente de colas obtenida de dicha primera torre de destilación, opcionalmente mezclada con la corriente de colas obtenida de la segunda torre de destilación como se describe a continuación, se denomina corriente BL2. En el proceso de destilación de dos presiones, al menos una porción de, preferiblemente, todo el VTL2 se condensa adecuadamente, y esta corriente condensada se introduce en la segunda torre de destilación a partir de la cual se obtienen una segunda corriente de colas y una segunda corriente superior. Preferiblemente, dicha segunda torre de destilación opera en condiciones que permiten obtener una corriente superior TL2 que contiene de 75 a 95% en peso, preferiblemente de 80 a 85% en peso de acetonitrilo, con base en el peso total de TL2. Típicamente, dicha segunda torre de destilación funciona a presiones en la parte superior de la torre en el intervalo de 1 a 5 bar, preferiblemente de 1 a 2 bar. Generalmente, la segunda torre de destilación tiene de 8 a 20, preferiblemente de 10 a 15 bandejas teóricas. Generalmente, la relación de reflujo de dicha segunda torre de destilación está en el intervalo de 0.5 a 5, preferiblemente de 1 a 3. La corriente de colas respectiva obtenida de la segunda torre de destilación está preferiblemente esencialmente libre de acetonitrilo. En este contexto, el término "esencialmente libre de acetonitrilo" se refiere a una realización según la cual el contenido de acetonitrilo de la corriente de colas de la segunda torre de destilación es 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 300 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 100 ppm peso como máximo, con base en el peso total de la corriente de colas de la segunda torre de destilación.

Preferiblemente, el TL2 obtenido de la torre de destilación respectiva se recicla al menos parcialmente, preferiblemente de manera completa, en el proceso de la invención. Más preferiblemente, TL2 se combina con S4 y/o con S5 y/o con P, y opcionalmente también se combina con TL1 como se describe a continuación.

Si la corriente S5 contiene al menos un propilenglicol, la corriente BL2 obtenida de dicha destilación contiene preferiblemente al menos un propilenglicol en una cantidad de 1 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 5% en peso, con base en el peso total de BL2, mientras que la corriente TL2 está esencialmente libre de al menos un propilenglicol. En este contexto de la presente invención, el término "TL2 está esencialmente libre de al menos un propilenglicol" se refiere a una realización según la cual el contenido de TL2 en al menos un propilenglicol es de 500 ppm en peso como máximo TL2 está esencialmente libre de al menos un propilenglicol, preferiblemente 200 ppm en peso como máximo. Si BL2 no contiene o esencialmente no contiene propilenglicol, se prefiere pasar BL2 directamente a una planta de tratamiento de aguas residuales adecuada, tal como una planta de tratamiento de aguas residuales biológicas. Se descubrió que no se requiere un tratamiento específico para las aguas residuales producidas por el proceso de la invención, lo que hace que el proceso sea aún más rentable y respetuoso con el medio ambiente. Si BL2 contiene al menos un propilenglicol en cantidades significativas, tal como en una cantidad de 1 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 5% en peso, con base en el peso total de BL2, puede se prefiere pasar el BL2 a una etapa de separación de propilenglicol adecuada en la que el al menos un propilenglicol se separa adecuadamente del agua y/o en donde dos o más propilenglicoles diferentes están separados el uno del otro. Este procedimiento para la separación del al menos un propilenglicol del BL2 se puede llevar a cabo, por ejemplo, evaporando la mezcla en al menos dos, preferiblemente tres etapas de evaporación y/o destilación, preferiblemente tres etapas de evaporación, a presiones operativas decrecientes, preferiblemente en los rangos de 1.5 a 5.5 bar a una temperatura de 111 a 155°C, seguido de 1.3 a 5.0 bar a una temperatura de 107 a 152°C, seguido a su vez de 0.7 a 4.0 bar a una temperatura de 90 a 144°C, obteniendo así la mezcla BL2-a y la mezcla BL2'-b; y separando la mezcla BL2-a en al menos otra etapa de destilación, obteniendo una mezcla BL2-I que comprende al menos 70% en peso de agua y una mezcla BL2-II que comprende menos del 30% en peso de agua. Se prefiere especialmente separar adicionalmente la mezcla BL2-b en una mezcla BL2-la que comprende al menos 90% en peso de agua y una mezcla BL2-lb que comprende menos del 95% en peso de agua por medio de ósmosis inversa. Preferiblemente, el al menos un propilenglicol se separa de la mezcla BL2-II, preferiblemente mezclada con la mezcla BL2-lb, en al menos una etapa de destilación adicional. Más preferiblemente, las mezclas BL2'-b y BL2-I se combinan y se separan adicionalmente en mezcla BL2-la que comprende al menos 90% en peso de agua y mezcla BL2-lb que comprende menos de 95% en peso de agua mediante ósmosis inversa.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método como se describe anteriormente en donde

(aa) L2 se introduce en la primera torre de destilación desde la que se obtiene una corriente superior de vapor VTL2 que contiene de 50 a 70% en peso de acetonitrilo, con base en el peso total de la corriente superior VTL2, la destilación se lleva a cabo preferiblemente a una presión superior de 10 a 20 bar; y

(bb) al menos condensando parcialmente VTL2 obtenido en (aa) e introduciendo la corriente condensada en la segunda torre de destilación en donde TL2 se obtiene como corriente superior, la destilación preferiblemente se lleva a cabo a una presión superior de 1 a 5 bar,

en donde preferiblemente, el condensador usado para condensar VTL2 se usa simultáneamente como vaporizador de la segunda torre de destilación.

La corriente L1

De acuerdo con la presente invención, se prefiere que la corriente L1 separada de acuerdo con (iii) se recicle a (a) después de un tratamiento posterior.

Preferiblemente, este trabajo adicional sirve para separar C3, preferiblemente una porción de C3, del acetonitrilo. Un método concebible es, por ejemplo, la evaporación de la fase líquida L1 por descompresión a una presión adecuada. Preferiblemente, la temperatura de la fase líquida se mantiene esencialmente constante durante la descompresión. Mediante esta descompresión, C3 se obtiene en forma gaseosa. A continuación, es posible reciclar al menos una porción de esta corriente gaseosa C3, después de una compresión adecuada para obtener una corriente líquida, por ejemplo como al menos una porción de la corriente P.

Preferiblemente, L1 se somete a fraccionamiento, más preferiblemente a destilación, a partir de la cual se obtiene una corriente que está enriquecida en acetonitrilo y que preferiblemente se recicla a (a), opcionalmente después de un tratamiento. Preferiblemente, dicha corriente enriquecida en acetonitrilo se recicla a (a) sin más tratamiento. Más preferiblemente, esta destilación se lleva a cabo de una manera adecuada de modo que se obtiene una corriente TL1 que contiene al menos 90% en peso, preferiblemente al menos 95% en peso de C3, con base en el peso total de TL1. Preferiblemente de acuerdo con esta destilación, se obtiene una corriente BL1 de la que preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 98% en peso consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B. Más preferiblemente, el contenido de C3 de BL1 está en el intervalo de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, en cada caso basado en el peso total de BL1.

En general, esta destilación de L1 se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier método adecuado. Por ejemplo, se pueden emplear una, dos o más torres de destilación siempre que se obtengan las corrientes TL1 y BL1 mencionadas anteriormente. Preferiblemente, en dicha etapa de destilación, se emplea una torre de destilación. Más preferiblemente, dicha destilación se lleva a cabo en un punto de rocío en la parte superior de dicha torre de destilación de al menos 40ºC, preferiblemente en el intervalo de 40 a 80ºC, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 70ºC. Preferiblemente, el número de bandejas teóricas está en el intervalo de 10 a 20. Las relaciones de reflujo preferidas están en el intervalo de 0.01:1 a 0.2:1 tal como de 0.05:1 a 0.15:1.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso descrito anteriormente, que comprende además procesar L1, dicho tratamiento que comprende someter L1 a una etapa de destilación desde la cual se obtiene una corriente de colas BL1, en la que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de BL1 consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde el contenido de C3 de BL1 está en el rango de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, y reciclando BL1 como la corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de ningún tratamiento adicional, a (a). Preferiblemente, de 0.01 a 5% en peso, más preferiblemente de 0.015 a 3% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 2% en peso de BL1 consiste en al menos un componente B. En particular, la torre de destilación se opera en una de manera adecuada, por ejemplo ajustando la entrada de energía en el reservorio, que conduce a una corriente BL1 que tiene un contenido de propeno que, cuando se retroalimenta a la reacción de epoxidación como corriente de reciclaje, da como resultado una relación molar de propeno con respecto al peróxido de hidrógeno corriente (1) en el intervalo de 0.9:1 a 3.0:1, más preferiblemente de 0.98:1 a 1.6:1, más preferiblemente de 1.0:1 a 1.5:1 tal como de 1.2:1 a 1.4:1.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describe anteriormente, cuyo proceso comprende trabajar L1 que comprende someter L1 a una etapa de destilación desde la cual se obtiene una corriente de colas BL1, en la que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos el 98% en peso de BL1 consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde el contenido de C3 de BL1 está en el intervalo de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, y reciclando BL1 como la corriente enriquecida en acetonitrilo, preferiblemente sin ningún tratamiento posterior, a (a). Preferiblemente, del 0.01 al 5% en peso, más preferiblemente del 0.015 al 3% en peso, más preferiblemente del 0.02 al 2% en peso de BL1, consisten en al menos un componente B.

Además, se descubrió que la combinación de la separación de la invención de L1 de L2 y la separación corriente abajo de TL1 desde BL1 permite un diseño altamente integrado del proceso de la presente invención. Por un lado, la corriente TL1 es especialmente adecuada para ser reciclada en el proceso de la invención como al menos una porción de P. Si, además de al menos una porción de TL1, se agrega C3 adicional a S1, esta fuente adicional de C3 puede ser elegida adecuadamente. Por ejemplo, se puede agregar C3 adicional como propeno fresco, por ejemplo como propeno de grado químico que contiene aproximadamente 95% en peso de propeno y aproximadamente 5% en peso de propano. Se pueden concebir todas las otras fuentes adecuadas de C3 adicional, tal como una corriente C3 obtenida de un proveedor en un sitio conectado o similar. Además, se descubrió que cuanto más C3 se recicla a través de TL1, más eficaz es la separación de fases según (i) a (iii) del proceso de la invención en términos de una separación de S1 lo más completa posible. Por lo tanto, se prefiere que al menos una porción de TL1, preferiblemente toda la TL1 se recicle en (ii).

En general, es concebible que la destilación parcial de vapor pueda disponerse en otra posición en el proceso de epoxidación corriente abajo, preferiblemente en un lugar con acceso a la corriente de disolvente de acetonitrilo. Preferiblemente, dicha ubicación concebible sería una ubicación en la que la corriente de disolvente de acetonitrilo está libre o esencialmente libre de propeno y opcionalmente propano, y/o en donde la corriente de disolvente de acetonitrilo está libre o esencialmente libre de peróxido de hidrógeno.

Más preferiblemente, dicha ubicación concebible sería una ubicación corriente abajo de la etapa de reacción de epoxidación (a) y corriente arriba de la ubicación en la que se mezcla la corriente P, corriente arriba de la separación líquido-líquido en (ii). Más preferiblemente, tal ubicación concebible sería una ubicación corriente abajo de la ubicación en donde se elimina óxido de propileno de la corriente de disolvente de acetonitrilo en la etapa (b) y corriente arriba de la ubicación en la que se mezcla la corriente P, corriente arriba de la separación líquido-líquido en (ii). Lo más preferiblemente, la ubicación de la destilación de corriente parcial es la ubicación como se describió anteriormente en donde S3 como una porción de la corriente S1 se somete a destilación. Además, generalmente es concebible que en más de un lugar en el proceso de epoxidación corriente abajo, se disponga una destilación de corriente parcial según la cual se somete a destilación una porción, preferiblemente una porción menor de la corriente de disolvente de acetonitrilo se somete a destilación, está dispuesta.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Un proceso preferido de acuerdo con la invención - configuración general

En cuanto a las abreviaturas, se hace referencia al esquema según la figura 1, generalmente descrito en la sección "Descripción de la figura" a continuación. Todas las presiones dadas son presiones absolutas.

1.1 Preparación de la corriente S0 (etapa (a))

a) Epoxidación en un reactor principal de epoxidación (unidad de epoxidación A)

El reactor A principal era un reactor de haz tubular montado verticalmente con 5 tubos (longitud de los tubos: 12 m, diámetro interno del tubo: 38 mm), cada tubo estaba equipado con un termopar multipunto colocado axialmente con 10 puntos de medición igualmente espaciados encapsulado en un termopozo adecuado con un diámetro de 18 mm. Cada tubo se cargó con 17.5 kg de las piezas moldeadas de catalizador ZnTiMWW preparadas de acuerdo con el Ejemplo de referencia 1, sección 1.8 (piezas moldeadas tratadas). El espacio libre eventualmente remanente se llenó con esferas de esteatita (diámetro de 3 mm). El calor de reacción se eliminó haciendo circular un medio de transferencia de calor termostatizado (mezcla de agua/glicol) en el lado de la carcasa en corriente paralela a la alimentación. La velocidad de flujo del medio de transferencia de calor se ajustó de modo que la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida no excediera de 1°C. La temperatura de reacción mencionada a continuación se definió como la temperatura del medio de transferencia de calor que entra en la carcasa del reactor. En la salida del reactor, la presión se controló mediante un regulador de presión y se mantuvo constante a 20 bar.

El reactor se alimentó desde abajo con una corriente monofásica líquida (1). La corriente 1 se preparó mezclando tres corrientes (2), (3) y (4). La temperatura de la corriente (1) no se controló activamente, pero generalmente estaba en el rango de 20 a 40°C:

• La corriente (2) tiene un flujo de 85 kg/h. Al menos el 99.5% en peso de la corriente (2) consistió en acetonitrilo, propeno y agua. Esta corriente (2) provino de las colas de la unidad de destilación de reciclaje de acetonitrilo (J).

• La corriente (3) que tiene un flujo de 15 kg/h fue una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tiene una concentración de peróxido de hidrógeno de 40% en peso (grado "crudo/lavado" de Solvay con un TOC en el rango de 100 a 400 mg/kg. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno se suministró desde un tanque de almacenamiento, lo que permitió una alimentación continua, y se alimentó usando una bomba dosificadora adecuada.

• La corriente (4) fue una corriente de relleno de acetonitrilo puro (grado químico, de Ineos, pureza de aproximadamente 99.9%, que contiene entre 70-180 ppm en peso de propionitrilo, 5-20 ppm de acetamida en peso y menos de 100 ppm en peso de agua como impurezas). Se añadió suficiente acetonitrilo fresco para compensar las pérdidas en el proceso. En condiciones normales, se añadió un promedio de 100 a 150 g/h de acetonitrilo de relleno.

• Opcionalmente, se puede usar una corriente adicional, y la corriente 1 se prepara mezclando cuatro corrientes (2), (3), (4) y dicha corriente adicional. La corriente adicional es una corriente acuosa que comprende al menos una sal de potasio disuelta tal como dihidrogenofosfato de potasio. La corriente adicional se puede suministrar desde un tanque de almacenamiento, lo que permite una alimentación continua, y se puede alimentar utilizando una bomba dosificadora

adecuada. Una concentración concebible de la sal de potasio es, por ejemplo, 2.5% en peso, una velocidad de alimentación concebible de la corriente adicional es, por ejemplo, 370 g/h.

La corriente de salida que sale de la unidad de epoxidación A se muestreó cada 20 minutos para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno usando el método de sulfato de titanilo y para calcular la conversión de peróxido de hidrógeno. La conversión de peróxido de hidrógeno se definió como 100 x (1 $m_{salida}/m_{entrada}$) en donde $m_{entrada}$ es la velocidad de flujo molar de H_2O_2 en la alimentación del reactor y m_{salida} es la velocidad de flujo molar de H_2O_2 en la salida del reactor. En base a los valores de conversión de peróxido de hidrógeno obtenidos respectivamente, se ajustó la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor para mantener la conversión del peróxido de hidrógeno esencialmente constante en el intervalo de 90 a 92%. La temperatura de entrada del medio de transferencia de calor se ajustó a 30°C al comienzo de una serie dada con un nuevo lote del catalizador de epoxidación y se aumentó, si fue necesario, para mantener la conversión de peróxido de hidrógeno en el intervalo mencionado. El aumento de temperatura requerido generalmente fue inferior a 1°C/d.

b) Eliminación intermedia de óxido de propileno (unidad de destilación B)

Después de la liberación de presión, el efluente de la unidad de epoxidación A (corriente (5)) se envió a una columna de eliminación de óxido de propileno intermedia (unidad de destilación B) operada a aproximadamente 1.1 bar. La columna tenía 6 m de altura, tenía un diámetro de 200 mm y estaba equipada con 30 bandejas de burbujas, un evaporador y un condensador. La alimentación a la columna ingresada arriba de la bandeja de burbujas 25 (contada desde la parte superior). La corriente superior que abandonaba la columna con aproximadamente 50°C contenía principalmente óxido de propileno, propeno no convertido y pequeñas cantidades de oxígeno formadas como subproducto. Esta corriente se condensó parcialmente (T = 15-25°C), y el líquido condensado sirvió como una corriente interna de reflujo, mientras que la parte gaseosa (corriente (6)) se envió a la columna de separación de livianos (unidad de destilación D).

La temperatura de las colas de la columna intermedia de eliminación de óxido de propileno era aproximadamente 80°C. La corriente de cola (corriente (7)) estaba casi libre de óxido de propileno (<300 ppm en peso) y era una mezcla de acetonitrilo (aproximadamente 78-80% en peso), agua (aproximadamente 18-20% en peso), dióxido de hidrógeno sin convertir y ebulliciones pesadas que tienen un punto de ebullición normal superior a 100°C, siendo la ebullición pesada principal el propenoglicol. Esta corriente (7) de colas se enfrió posteriormente a 35ºC y se bombeó con bomba al reactor de acabado (unidad de epoxidación C, véase la sección c) a continuación) usando una bomba dosificadora adecuada.

c) Epoxidación en un Reactor de Acabado (Unidad de Epoxidación C)

La corriente de alimentación total al reactor de acabado C se obtuvo mezclando la corriente (7) obtenida de acuerdo con la sección b) anterior con una corriente (8) de propeno líquido de grado polímero que contiene propano (pureza ≥ aproximadamente 99.5%, velocidad de alimentación: 0.9 kg/h, a temperatura ambiente). Ambas corrientes (7) y (8) se mezclaron usando un mezclador estático y se alimentaron al fondo del reactor de acabado C.

El reactor de acabado C era un reactor de lecho fijo operado adiabáticamente. En este contexto, el término "adiabático" se refiere a un modo de operación según el cual no se lleva a cabo enfriamiento activo y según el cual el reactor de acabado está adecuadamente aislado para minimizar las pérdidas de calor). El reactor de acabado C tenía una longitud de 4 m y un diámetro de 100 mm. El reactor se llenó con 9 kg del mismo catalizador de epoxidación que se usó en el principal reactor de epoxidación A. El espacio de repuesto se rellenó con esferas de esteatita (diámetro de 3 mm). La presión de funcionamiento del reactor de acabado C fue de 10 bar, que se mantuvo constante mediante un regulador de presión adecuado en la salida del reactor. La salida del reactor de acabado C se muestreó cada 20 minutos para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno usando el método de sulfato de titanilo.

El efluente del reactor de acabado C, corriente (9), se despresurizó en un tambor de expansión, y tanto el líquido como el gas de este tambor se alimentaron a una columna de separación de ebullición liviana (unidad de destilación D).

La corriente (6) obtenida desde la parte superior de la columna intermedia de eliminación de óxido de propileno (unidad de destilación B) y la corriente (9) obtenida como efluente del reactor de acabado C (unidad de epoxidación C) juntas constituyen la corriente S0 según la presente invención.

Esta corriente S0 tenía en promedio un contenido de acetonitrilo de 69 a 70% en peso, un contenido de óxido de propileno de 9.8% en peso, un contenido de agua de 17% en peso, un contenido de propeno de aproximadamente 3% en peso, un contenido de propano de aproximadamente 0.05% en peso, un contenido de peróxido de hidrógeno de aproximadamente 250 ppm en peso, un contenido de propenoglicol de aproximadamente 0.1% en peso y un contenido de oxígeno de aproximadamente 150 ppm en peso.

1.2 Separación de óxido de propileno de la corriente S0 para obtener la corriente S1 (etapa (b))

a) Separación de ebullición liviana de las corrientes (6) y (9) (corriente S0) para obtener una corriente (11) (corriente S01 según la etapa (I) de la presente invención)

La corriente superior de la columna intermedia de eliminación de óxido de propileno (unidad de destilación B) (corriente (6), véase la sección 1.1 b) anterior) y la corriente de salida despresurizada del reactor de acabado C (corriente (9), véase la sección 1.1 c) anterior) se enviaron a una columna de separación de ebullición liviana (unidad de destilación D) operada a 1.1 bar. La columna de destilación tenía una longitud de 8.5 m, un diámetro de 170 mm, y estaba equipada con 40 bandejas de burbujas, un evaporador en la parte inferior y un condensador en la parte superior. La columna se hizo funcionar como una torre mixta de lavado/destilación. Como agente de lavado, se retiró parte de la corriente de colas de la unidad de destilación E (flujo 14, aproximadamente 20-30 kg/h), se enfrió a 10ºC y se introdujo en la parte superior de la columna. Las columnas de entrada líquida y gaseosa se introdujeron en la columna en diferentes puntos. El punto de alimentación de la corriente de líquido (corriente (6) más la parte líquida de la corriente (9)) estaba como cabeza de la bandeja 37 de burbujas; la corriente gaseosa se introdujo en la columna encima de la bandeja 28 de burbujas (contada desde la parte superior).

La corriente (10) gaseosa que deja los medios de enfriamiento en la parte superior de la columna contenía principalmente propeno, propano (que estaba contenido como impureza en el propeno de grado polímero utilizado), se formó oxígeno como subproducto y pequeñas cantidades de otras ebullición liviana (acetonitrilo (aproximadamente 4.7% en volumen), propionaldehído (aproximadamente 200 ppm en volumen), acetona (aproximadamente 100 ppm en volumen, H_2 (aproximadamente 400 ppm en volumen), CO_2 (aproximadamente 400 ppm en volumen) y acetaldehído (aproximadamente 100 ppm en volumen), y estaba esencialmente libre de óxido de propileno (menos de 300 ppm en volumen). Esta corriente superior se envió a la antorcha para su eliminación.

La corriente de colas de la columna de separación de la ebullición liviana (corriente (11), que es la corriente S01 de la presente invención) que tiene una temperatura de 70ºC, tenía un contenido de propeno de 100 a 200 ppm en peso.

b) Separación de óxido de propileno de la corriente (11) (corriente S01) para obtener una corriente S02 según la etapa (II) de la presente invención

La corriente S01 obtenida de acuerdo con la sección 1.2 a) anterior se introdujo en una columna de destilación (unidad de destilación E) para separar el óxido de propileno de la corriente S01. La columna tenía una altura de 50 m y un diámetro de 220 mm y estaba equipada con una empaquetadora (Sulzer BX64) con una longitud total de empaque de 27.5 m dividida en 8 lechos con una longitud de 3060 mm cada una y dos lechos con una longitud de 1530 mm cada uno. Entre cada lecho se instalaron distribuidores de flujo intermedio. La columna se hizo funcionar a una presión máxima de 750 mbar. El punto de alimentación de la corriente S01 estaba ubicado debajo del cuarto lecho de empaque, contado desde la parte superior.

La corriente superior de la columna se condensó y se devolvió parcialmente a la columna como reflujo (relación de reflujo de aproximadamente 5:1). El resto (corriente (12)), que tiene un flujo de 10.1 kg/h, se tomó como producto de cabeza y consistió esencialmente en óxido de propileno que tenía una pureza de más del 99.9% en peso.

El evaporador de fondo se hizo funcionar de tal manera que la concentración de óxido de propileno en la corriente de colas era inferior a 100 ppm en peso. La temperatura resultante de la corriente de cola era aproximadamente 69°C. La corriente S02 se dividió en dos. La mayor parte de la misma (corriente (13), con un flujo de aproximadamente 85 kg/h) se envió a la siguiente columna de destilación (unidad de destilación F). El resto (corriente (14), 20-30 kg/h) se enfrió y se recirculó a la parte superior de la columna de separación de la ebullición liviana (unidad de destilación D) como agente de lavado como se describe anteriormente en la sección 1.2 a).

Esta corriente S02 tenía un contenido de acetonitrilo de aproximadamente 80% en peso, un contenido de óxido de propileno de menos de 100 ppm en peso, un contenido de agua de aproximadamente 20% en peso, un contenido de propenoglicol de aproximadamente 0.1% en peso y un contenido de hidroxipropanol de aproximadamente 0.1% en peso.

c) Separación de compuestos de ebullición ligera de la corriente (13) (corriente S02) para obtener una corriente (16) (corriente S1 según la etapa (IIIb) de la presente invención)

La corriente S02 obtenida de acuerdo con la sección 1.2 b) anterior se introdujo en una columna de separación de livianos (unidad de destilación F). Esta columna de separación ligera tenía una altura de 8 m y un diámetro nominal de 150 mm y estaba equipada con 35 bandejas de burbujas. La columna se hizo funcionar a una presión superior de 2 bares, y la corriente S02 se introdujo como cabeza de la bandeja de burbujas número 7 (contada desde la parte inferior).

La corriente de cabeza obtenida (flujo (15), velocidad de flujo de aproximadamente 1 kg/h) dejó la columna con una temperatura de 40 a 45ºC y no se condensó ya que la columna se hizo funcionar sin corriente de reflujo interno.

Además de acetonitrilo (6500 vol-ppm), esta corriente superior contenía principalmente nitrógeno que se empleó para mantener la presión operativa de la columna en un valor de 2 bar) y pequeñas cantidades de ebullición liviana (acetaldehído (900 vol-ppm), oxígeno (300 vol-ppm) y propionaldehído (320 vol-ppm). Esta corriente superior se envió a la antorcha para su eliminación.

El evaporador de reservorio se hizo funcionar alimentándolo con una cantidad constante (5 kg/h) de vapor saturado a una presión de 16 bar. La temperatura de las colas de la columna era de 100°C. La corriente de cola, corriente S1 de la presente invención, consistía principalmente en acetonitrilo y agua, siendo el resto de alto punto de ebullición. Esta corriente S1 tenía un contenido de acetonitrilo de aproximadamente 80% en peso y un contenido de agua de aproximadamente 20% en peso.

1.3 División de la corriente S1 en las corrientes S2 y S3 (etapa (c))

Según la presente invención, la etapa (c), la corriente S1, flujo 86 kg/h, obtenida según la sección 1.2 c) anterior, se dividió en dos corrientes, las corrientes S2 (corriente (16a según la figura 1) y S3 (corriente 17 según la figura 1). La corriente S2 tenía un flujo de 84 kg/h y la corriente S3 tenía una velocidad de flujo de 2 kg/h. La corriente S3, el 2.3% de la corriente S1, se sometió a destilación parcial unidad G (columna de destilación de corriente parcial).

1.4 Destilación de la coriente parcial de la corriente S1 (etapa (d))

La columna de destilación de corriente parcial tenía una altura de 9.5 m y un diámetro de 85 mm y estaba equipada con 6.5 metros de empaque Rombopak 9M estructurado con metal instalado en tres lechos idénticos. Debajo del primer lecho de empaque estructurado contado desde la parte superior, se introdujo la corriente S3 en la columna de destilación de corriente parcial. La temperatura de la corriente de alimentación estaba en el rango de 89°C ± 5°C. La columna se hizo funcionar a una presión superior de 1.5 bar y exhibió una caída de presión de menos de 10 mbar. No se aplicó reflujo.

La cantidad de vapor alimentado al evaporador de fondo se controló de tal manera que la concentración de acetonitrilo en las colas estaba en el intervalo de 10 a 25% en peso. A la presión utilizada, esto se tradujo en una temperatura inferior de la columna en el rango de 94 a 98°C. Dependiendo de las cantidades respectivas y la naturaleza química de las ebulliciones pesadas contenidas en la corriente S3, las colas consistían en una o dos fases líquidas. Si está presente, la fase orgánica superior constituye menos del 10% en peso de la cantidad total de la corriente de cola. Desde la parte inferior, se eliminó una corriente constante de 50 g/h y, después de analizarla, se descartó. Esta corriente consistió principalmente en agua (72-85% en peso) y acetonitrilo (10-24% en peso). La suma de todos los componentes de alto punto de ebullición analizados (27 componentes) varió en el rango de 4-10% en peso.

Se aplicó un condensador superior externo para condensar completamente la corriente superior de vapor que sale de la columna de destilación de corriente parcial (corriente S4 de acuerdo con la presente invención). La corriente condensada S4 tenía un contenido de acetonitrilo de aproximadamente 80% en peso y un contenido de agua de aproximadamente 20% en peso.

1.5 Reciclaje de la corriente S4 (etapa (4))

a) Preparación de una corriente de líquido S5 de acuerdo con el paso (i)

La corriente condensada S4, (corriente 18 según la figura 1) se mezcló con la corriente S2 (corriente (16a) según la figura 1). De este modo, la corriente condensada S2 se bombeó nuevamente al proceso en masa de la corriente de disolvente de acetonitrilo. La mezcla tuvo lugar en un punto corriente abajo de donde la corriente S3 se desvió de la corriente S1.

Esta corriente combinada que tiene un flujo de 86 kg/h se mezcló con una corriente de líquido P (referida como corriente (23) en la figura 1) para obtener una corriente S5. La corriente P era una corriente de propeno fresca que contenía propano (calidad del polímero, pureza >96% en peso, licuado bajo presión, velocidad de alimentación: 10 kg/h).

De acuerdo con esta realización específica de la presente invención, para obtener la corriente S5, la corriente combinada de S2 y S4 se mezcló adicionalmente con otras dos corrientes: la primera de estas corrientes es la corriente (19) de acuerdo con la figura 1, dicha corriente se obtiene desde la parte superior de la unidad de destilación I. La segunda de estas corrientes es la corriente (22) de acuerdo con la figura 1, obteniéndose dicha corriente de la unidad de recuperación de acetonitrilo J. Ambas corrientes (19) y (22) se describen en detalle a continuación.

b) Ajustar la temperatura de la corriente S5 y separar las fases líquidas L1 y L2 (etapas (ii) y (iii))

La corriente S5 que tiene una velocidad de flujo de 150 kg/h ± 10 kg/h se alimentó a continuación a una unidad mezcladora-decantadora operada a 18 bar y a una temperatura en el intervalo de 30 ± 5°C. El tanque del sedimentador tenía un volumen de 5.3 litros. Se obtuvieron dos fases líquidas L1 y L2, una fase acuosa L2 y una fase orgánica L1. La fase orgánica superior L1 se eliminó del tanque sedimentador como corriente (20), la fase acuosa inferior L2 se retiró del tanque sedimentador como corriente (21). La corriente (20) tenía un flujo en el rango de 130 kg/h ± 13 kg/h.

La corriente (20) luego se pasó a la unidad de reciclaje de acetonitrilo J, la corriente (21) se pasó a la unidad I de recuperación de acetonitrilo a partir de la cual se obtuvo la corriente (19) mencionada anteriormente.

La corriente (20) así obtenida tenía un contenido de acetonitrilo de aproximadamente 46% en peso, un contenido de propeno de aproximadamente 51% en peso y un contenido de agua de aproximadamente 3 a 4% en peso.

La corriente (21) así obtenida tenía un contenido de acetonitrilo de aproximadamente 21% en peso, un contenido de agua de aproximadamente 79% en peso y un contenido de propeno de menos de 0.5% en peso.

c) Recuperación de acetonitrilo (unidad I de recuperación de acetonitrilo)

Para reciclar la mayor cantidad de disolvente posible, y para minimizar las pérdidas de acetonitrilo, la corriente (21) se introdujo en una columna de destilación a partir de la cual se obtuvo la corriente (19), también denominada corriente TL2, como corriente superior que a su vez se recicló en la corriente de disolvente como se describió anteriormente.

Para este fin, se usó una columna de destilación con una altura de 9.5 m y un diámetro de 100 mm, equipada con 50 bandejas de burbujas. La columna se hizo funcionar a una presión superior de 1.5 bar con una relación de reflujo de 1:4. La corriente (21) se alimentó a la columna encima de la bandeja 26 de burbujas (contada desde la parte inferior).

La temperatura de las colas era aproximadamente 113°C, y el producto de las colas consiste principalmente en agua que contiene subproductos de alto punto de ebullición. Una composición típica de la corriente de colas fue la siguiente (% en peso entre paréntesis): agua (>99.0), propenoglicol (0.5), acetonitrilo (como máximo 0.001), dipropilenglicol (0.06), acetamida (0.01), ácido acético (0.03), TOC (2.4)). Después de la medición y el análisis opcionales, esta secuencia se descartó.

El producto de cabeza (corriente (19) = corriente TL2) tenía los siguientes intervalos de composición típicos (% en peso dado entre paréntesis): acetonitrilo (75-80), agua (15-20), productos de bajo punto de ebullición (por ejemplo, propeno, 1). Como se describió anteriormente, la corriente (19) se recicla a la corriente de alimentación que se pasa a la unidad mezcladora-sedimentadora.

d) Reciclaje de acetonitrilo (unidad de reciclaje de acetonitrilo J), etapa (iv)

Para el reciclaje de acetonitrilo, la corriente (20) obtenida de la unidad mezcladora-sedimentadora H se introdujo en una columna de destilación con una altura de 10 m y un diámetro nominal de 200 mm, equipado con 40 bandejas de burbujas. La columna se hizo funcionar a una presión superior de 18 bar con una relación de reflujo de 1:4. La corriente (20) se alimentó a la columna por encima de la bandeja 26 de burbujas (contada desde la parte superior). El producto superior (corriente (22)), también denominado corriente TL1, que contiene principalmente propeno (aproximadamente 97% en volumen) con pequeñas cantidades de propano (aproximadamente 1-3% en volumen) se devolvió a la alimentación de la unidad mezcladora-sedimentadora H como se describió anteriormente. Por lo tanto, el exceso de propeno se eliminó del vapor (20) y se recicló.

La corriente de colas (corriente (2), también denominada corriente BL1), tenía una temperatura en el intervalo de 106 a 110°C. Los parámetros de operación precisos de la columna, como la entrada de energía en el reservorio, se ajustan de tal manera que la cantidad de propeno devuelto al reactor con la corriente (2) está en un rango tal que la relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno en la corriente (1) fue aproximadamente 1:1.3. Para la velocidad de alimentación mencionada anteriormente de 15 kg/h de peróxido de hidrógeno acuoso, esto significa que las condiciones debieron ajustarse de manera tal que la velocidad de flujo de propeno en la corriente (2) fuera de aproximadamente 9.7 kg/h.

Antes de alimentar la corriente (2) al reactor principal de epoxidación A, se añadió opcionalmente acetonitrilo (corriente (4), grado químico, de Ineos, pureza de aproximadamente 99.9%, que contiene entre 70-180 ppm en peso de propionitrilo, 5-20 ppm en peso de acetamida y <100 ppm en peso de agua como impurezas) para compensar posibles pérdidas de disolvente. La cantidad exacta de acetonitrilo adicionalmente requerido dependía de las pérdidas en los flujos de salida y en los subproductos, pero también del número de muestras tomadas para el análisis. Una cantidad típica de acetonitrilo añadido adicionalmente para el diseño de proceso descrito anteriormente puede estar en el intervalo de 100 a 150 g/h.

Ejemplo 2a: Comparativo (sin destilación de corriente parcial, sin hidrogenación)

El proceso tal como se describió anteriormente en el Ejemplo 1 se utilizó por primera vez usando una carga nueva de catalizador de epoxidación y acetonitrilo fresco (la misma calidad que para la corriente de reposición (4), véase la sección 1.5 d) anterior) pero sin utilizar la destilación de corriente parcial de la invención. Por lo tanto, de la corriente (16) (corriente S1), no se separó la corriente (17) (corriente S3) y se sometió a destilación en la unidad G. La corriente 1 se mezcló como tal con las corrientes (19), (22) y (23).

La temperatura de inicio para el circuito de medio de enfriamiento del reactor principal de epoxidación se ajustó a 30°C. Al principio, la conversión de peróxido de hidrógeno en el reactor principal de epoxidación A era casi completa. En 24 horas, la conversión de peróxido de hidrógeno comenzó a disminuir, y cuando alcanzó el valor deseado de aproximadamente 90% (después de aproximadamente 100-200 horas), la temperatura del medio de enfriamiento se elevó lentamente para mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en el reactor principal de epoxidación A. La rata de aumento de la temperatura del medio refrigerante siempre fue inferior a 1°C/día).

La planta se hizo funcionar como se describió anteriormente en el Ejemplo 1 durante 441 h. Al final de este período, la temperatura del medio de enfriamiento del reactor principal de epoxidación fue de 35°C. En este punto, varios componentes (bien subproductos de la reacción de epoxidación y/o impurezas en las corrientes de alimentación que no habían estado presentes al comienzo de la operación) se habían acumulado en el circuito de disolvente. La acumulación aumentó linealmente sin signos de alcanzar un estado estable. En la Tabla A se da la concentración de los componentes que se habían acumulado en la corriente (2), la corriente de reciclaje de acetonitrilo obtenida de la unidad J, después de 441 horas en la corriente.

Tabla A

Resultados del ejemplo 2a	
Componente	Concentración en la corriente (2) después de 440 horas en corriente/peso en ppm
propionitrilo	44
4,6-dimetil-2-heptanol	390
2,6-dimetil-4-heptanol	815
2,6-dimetil-4-heptanona	14
4,6-dimetil-2-heptanona	8
1-nitropropano	29
2-nitropropano	45

Este experimento muestra que, en ausencia de la destilación de corriente parcial de la invención, el proceso global que incluye el reciclaje del disolvente sufre de una acumulación de varios compuestos en el circuito de disolvente. No se alcanzó un estado estable en relación con la concentración de estos compuestos.

Ejemplo 2b: Según la invención (con destilación de corriente parcial, sin hidrogenación)

Se continuó la operación como se describe en el Ejemplo 2a, y a t = 441 horas en el curso de la corriente, se llevó a la operación la destilación de corriente parcial (unidad G). La operación se continuó hasta que se alcanzó un tiempo en la corriente de 1800 horas. Durante este período, una corriente S3 con un flujo constante de 2 kg/h (±0.1 kg/h) se sacó de la corriente S1 y se alimentó a la columna de destilación (unidad G), que corresponde a aproximadamente el 2.3% de la cantidad total de corriente S1. Se retiró una corriente de colas con un flujo constante de 40 g/h (± 10 g/h)

en el fondo de la columna de destilación (unidad G) y se desechó. La composición de esta corriente de colas después de 1800 horas en la corriente fue la siguiente (% en peso entre paréntesis): agua (77.5), propenoglicol (6.1), acetonitrilo (14.1), dipropilenglicol (0.20), tripropilenglicol (0.12), acetamida (0.16), 2,6-dimetil-4-heptanol (0.16), 4,6-dimetil-2-heptanol (0.08), 1-nitropropano (0.004), 2-nitropropano (0.004), hidroxiacetona (0.4), ácido acético (0.6), amoníaco (0.02), TOC (0.02), índice de acidez = 1.4 mg/g (determinado según DIN EN ISO 2114). En la Tabla B se da la concentración de las impurezas en el circuito de disolvente (en la corriente (2) justo antes de comenzar la destilación de corriente parcial (a 441 horas en la corriente) y al final de la operación con destilación de corriente parcial (después de 1329 horas en la corriente).

Tabla B

Resultados del ejemplo 2b			
Componente	Concentración en la corriente (2)/peso-ppm		
	Antes de comenzar la destilación de corriente parcial (a 440 horas en la corriente)	Al final de la operación (a las 1800 horas en la corriente)	Estacionario desde/horas en la corriente
propionitrilo	44	26	a)
4,6-dimetil-2-heptanol	346	48	1700
2,6-dimetil-4-heptanol	722	20	a)
2,6-dimetil-4-heptanona	13	2	1700
4,6-dimetil-2-heptanona	7	2	1700
1-nitropropano	26	4	950
2-nitropropano	40	8	950
a) La concentración de este componente aún estaba disminuyendo cuando finalizó el experimento.			

Al final de la operación, todas las concentraciones respectivas en la corriente (2) habían alcanzado el estado de equilibrio, y ya no se observaba acumulación. Este ejemplo de la invención muestra claramente que haciendo uso de la destilación de corriente parcial de la invención según la cual solo una fracción minoritaria de la corriente S1 se separa y se somete a destilación, la acumulación de subproductos e impurezas durante el reciclaje del disolvente puede detenerse y puede alcanzarse un estado de equilibrio a niveles de concentración muy bajos. Además, el ejemplo muestra que el método de destilación de corriente parcial de la invención incluso permite reducir significativamente la concentración de subproductos y las impurezas acumuladas en el circuito de disolvente de acetonitrilo.

También muestra que es suficiente trabajar una pequeña corriente lateral para obtener el resultado deseado, ofreciendo grandes ahorros en energía e inversión.

Ejemplo 3a: Comparativo (sin destilación de corriente parcial, con hidrogenación)

En una nueva operación, el proceso como se describió anteriormente en el Ejemplo 1 se utilizó por primera vez usando una carga nueva de catalizador de epoxidación y acetonitrilo nuevo (la misma calidad que para la corriente de reposición (4), véase la sección 1.5 d) arriba) pero sin utilizar la destilación de corriente parcial de la invención. Por lo tanto, de la corriente (16) (corriente S1), no se separó la corriente (17) (corriente S3) y se sometió a destilación en la unidad G. La corriente 1 se mezcló como tal con las corrientes (19), (22) y (23).

En este ejemplo, la corriente (13) (vapor S02)) se hizo pasar a través de un reactor de hidrogenación (no mostrado en la Figura 1) situado corriente abajo de la unidad E y corriente arriba de la unidad F. El reactor de hidrogenación era un reactor tubular con un diámetro de 53 mm y una altura de 3.25 m, relleno con un catalizador de lecho fijo (0.3% en peso de Pd en Al_2O_3, hebras con 4 mm de diámetro, H0-13 S4 de BASF SE), operado adiabáticamente. El reactor se hizo funcionar como una columna de burbujas compactada con gas y líquido que fluía en corriente paralela desde la parte inferior a la parte superior del reactor a una presión de aproximadamente 15 bar. Se proporcionó hidrógeno a una velocidad constante de 100 g/h. La temperatura de la corriente de alimentación de líquido (13) al reactor de hidrogenación se ajustó a 70°C y se mantuvo constante durante todo el recorrido. En la salida del reactor de hidrogenación, la presión se redujo a 1 bar, y se separaron la fase líquida y la fase gaseosa que salían del reactor de hidrogenación. La fase gaseosa se descartó y la fase líquida se alimentó a la unidad F como se describió anteriormente.

La temperatura de inicio para el circuito de medio de enfriamiento del reactor principal de epoxidación A se ajustó a 30°C. Al principio, la conversión del peróxido de hidrógeno en el reactor principal de epoxidación estaba casi completa. En 24 horas, la conversión de peróxido de hidrógeno comenzó a disminuir, y cuando alcanzó el valor deseado de aproximadamente 90% (después de aproximadamente 100-200 horas) la temperatura del medio refrigerante se elevó lentamente para mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en la epoxidación reactor principal A. La velocidad del aumento de la temperatura del medio refrigerante siempre fue inferior a 1°C/día).

La planta se hizo funcionar como se describió anteriormente en el Ejemplo 1 durante 864 h. Al final de este período, la temperatura del medio de enfriamiento del reactor principal de epoxidación fue de 39.2°C. En este punto, varios componentes (bien subproductos de la reacción de epoxidación y/o impurezas en las corrientes de alimentación que no habían estado presentes al comienzo de la operación) se habían acumulado en el circuito de disolvente. La acumulación aumentó linealmente sin signos de alcanzar un estado estable. En la Tabla C se da la concentración de los componentes que se habían acumulado en la corriente (2), la corriente de reciclaje de acetonitrilo obtenida de la unidad J, después de 864 horas en la corriente.

Tabla C

Resultados del ejemplo 3a	
Componente	Concentración en la corriente (2) después de 864 horas en la corriente/peso en ppm
propionitrilo	237
4,6-dimetil-2-heptanol	1121
2,6-dimetil-4-heptanol	2168
2,6-dimetil-4-heptanona	23
4,6-dimetil-2-heptanona	20
1-nitropropano	204
2-nitropropano	229

Este experimento muestra que, en ausencia de la destilación de corriente parcial de la invención, el proceso global que incluye el reciclaje del disolvente sufre de una acumulación de varios compuestos en el circuito de disolvente. No se alcanzó un estado estable en relación con la concentración de estos compuestos.

Ejemplo 3b: Según la invención (con destilación de corriente parcial, con hidrogenación)

Se continuó la operación como se describe en el Ejemplo 3a, y en t=864 horas en la corriente, la destilación de corriente parcial (unidad G) se puso en funcionamiento. La operación se continuó hasta que se alcanzó un tiempo en la corriente de 1600 horas.

Durante este período, una corriente S2 con un flujo constante de 2 kg/h (±0.1 kg/h) se desvió de la corriente S1 y se alimentó a la columna de destilación (unidad G), que corresponde a aproximadamente el 2.3% de la cantidad total de la corriente S1. Se retiró una corriente de colas con un flujo constante de 50 g/h en el fondo de la columna de destilación (unidad G) y después de analizarse se descartó.

La composición de la corriente S2 después de alcanzar el estado estable fue la siguiente: agua (76.1), propenoglicol (0.43), propionitrilo (0.11), acetonitrilo (14.1), dipropilenglicol (0.20), tripropilenglicol (0.13), acetamida (0.17), 2,6-dimetil-4-heptanol (0.14), 4,6-dimetil-2-heptanol (0.12), 1-nitropropano (0.10), 2-nitropropano (0.11), hidroxiacetona (0.34), ácido acético (0.46), amoníaco (0.03), TOC (0.02), índice de acidez = 1.4 mg/g.

En la Tabla D se da la concentración de las impurezas en el circuito de disolvente (en la corriente (2) justo antes de comenzar la destilación de corriente parcial (a las 864 horas en la corriente) y al final del experimento (después de 1600 horas en la corriente).

Tabla D

Resultados del ejemplo 3b		
Componente	Concentración en la corriente (2)/peso-ppm	
	Antes de comenzar la destilación de corriente parcial (a las 864 horas en curso)	Al final de la operación (a 1600 horas en la corriente)
propionitrilo	237	139
4,6-dimetil-2-heptanol	1121	370
2,6-dimetil-4-heptanol	2168	783
2,6-dimetil-4-heptanona	25	9
4,6-dimetil-2-heptanona	20	5
1-nitropropano	204	87
2-nitropropano	232	107

Entre 1370-1580 horas en la corriente, todas las concentraciones en la corriente (2) habían alcanzado el estado de equilibrio, y ya no se observaba acumulación. Hasta el final de la operación ya no se observaba acumulación.

Este ejemplo de la invención muestra claramente que haciendo uso de la destilación de corriente parcial de la invención según la cual solo una fracción minoritaria de la corriente S1 se separa y se somete a destilación, la acumulación de subproductos e impurezas durante el reciclaje del disolvente puede detenerse y se puede alcanzar un estado de equilibrio a niveles de concentración muy bajos. Además, el ejemplo muestra que el método de destilación de corriente parcial de la invención incluso permite reducir significativamente la concentración de subproductos y las impurezas acumuladas en el circuito de disolvente de acetonitrilo.

También muestra que es suficiente trabajar una pequeña corriente lateral para obtener el resultado deseado, ofreciendo así grandes ahorros en energía e inversión.

Ejemplo 4a: Según la invención (con destilación de corriente parcial fuera de línea, rectificación con reflujo)

Para ilustrar adicionalmente la invención, se realizaron destilaciones por lotes. Para una primera destilación, se usó disolvente de proceso de acetonitrilo proveniente de la disposición general como se describió anteriormente, se adicionó con componentes seleccionados para representar los niveles de impurezas del peor caso. Se depositó una carga inicial de 3.912 gramos de esta solución de composición conocida (véase la tabla E) en un aparato de destilación de laboratorio compuesto por una columna con un diámetro de 43 mm y equipado con 4 metros de empaque Montz A3-1000.

Tabla E

Composición de la mezcla de alimentación inicial (componentes con log K_{ow} >0)	
Componente	Concentración de componente en carga inicial/peso-ppm
propionitrilo	3533
1-nitropropano	77
2-nitropropano	44
2,6-dimetil-4-heptanol	15639
4,6-dimetil-2-heptanol	2523
2,6-dimetil-4-heptanona	561
acetonitrilo	74.7% en peso
agua	20.2% en peso

Esta mezcla se destiló a reflujo a una presión de 950 mbar utilizando una relación de reflujo de 1.

Durante la destilación, se registraron la cantidad y composición del destilado, determinándose la composición por cromatografía de gases calibrada para todos los componentes orgánicos y por titulación de Karl-Fischer para el agua. A intervalos regulares, también se tomaron muestras del reservorio restante y se determinaron la concentración de agua y acetonitrilo. Con estos datos, podría obtenerse el porcentaje de cada componente que se ha recogido en el destilado así como la concentración de acetonitrilo en el reservorio durante la destilación. Para ilustrar la invención, lo mejor es observar la cantidad de impurezas recolectadas como cabeza como una función de la concentración de acetonitrilo en el reservorio. La Tabla F muestra el porcentaje de componentes no deseados que han destilado como cabeza en un punto en donde la concentración de acetonitrilo en el reservorio era del 35.2% en peso. En este punto, se destiló un total de 3211 g como cabeza, que contiene el 92% del acetonitrilo presente inicialmente en la alimentación. Esto significa que bajo estas condiciones se perderá el 8% del acetonitrilo en la alimentación. Las impurezas que destilan como cabeza volverán al sistema, lo que no es deseable, por lo que se desea un bajo porcentaje de impurezas en el destilado.

Tabla F

Resultados del ejemplo 4a	
Componentes	Porcentaje de la cantidad inicialmente presente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio es del 35.2% en peso
propionitrilo	66 %
1-nitropropano	0%
2-nitropropano	6%
2,6-dimetil-4-heptanol	0%
4,6-dimetil-2-heptanol	0%
2,6-dimetil-4-heptanona	0%

El ejemplo muestra que es posible, mediante el uso de una torre de destilación a reflujo, retener muy eficientemente la mayoría de los subproductos no deseados en el reservorio e incluso dos tercios del propionitrilo que hierve relativamente ligero se pueden retener en el reservorio. Sin embargo, esto solo se puede lograr permitiendo una pérdida del 8% del acetonitrilo inicialmente alimentado.

Ejemplo 4b: De acuerdo con la invención (con destilación de corriente parcial fuera de línea, continuó el ejemplo 4a)

La destilación del ejemplo 4a anterior se continuó hasta que la concentración de acetonitrilo en el reservorio fue solo del 16.1% en peso. En este punto, un total de 3411 g se destiló como cabeza, conteniendo 97% del acetonitrilo presente inicialmente en la alimentación. Esto significa que bajo estas condiciones solo se perderá el 3% del acetonitrilo en la alimentación. La Tabla G muestra el porcentaje de componentes no deseados que han destilado como cabeza en este punto.

Tabla G

Resultados del ejemplo 4b	
Componente	Porcentaje de la cantidad presente inicialmente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio era 16.1% en peso
propionitrilo	74 %
1-nitropropano	0%
2-nitropropano	6%
2,6-dimetil-4-heptanol	0%

Resultados del ejemplo 4b	
Componente	Porcentaje de la cantidad presente inicialmente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio era 16.1% en peso
4,6-dimetil-2-heptanol	0%
2,6-dimetil-4-heptanona	0%

El ejemplo según la invención muestra que es posible, mediante el uso de una torre de destilación a reflujo, retener muy eficazmente la mayoría de los subproductos no deseados en el reservorio e incluso un cuarto del propionitrilo de ebullición relativamente ligero se puede retener en el reservorio, mientras que solo pierde el 3% del acetonitrilo inicialmente alimentado.

Ejemplo 4c: Ejemplo 4b continuado

La destilación del ejemplo 4b anterior se continuó hasta que la concentración de acetonitrilo en el reservorio fue solo del 4% en peso. En este punto, se destiló un total de 3554 g como cabeza, que contenía el 99% del acetonitrilo presente inicialmente en la alimentación. Esto significa que bajo estas condiciones solo se habría perdido el 1% del acetonitrilo en la alimentación. La Tabla H muestra el porcentaje de componentes no deseados que han destilado como cabeza en este punto.

Tabla H

Resultados del ejemplo 4c	
Componentes	Porcentaje de la cantidad inicialmente presente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio era del 4% en peso
propionitrilo	99 %
1-nitropropano	87 %
2-nitropropano	81 %
2,6-dimetil-4-heptanol	14 %
4,6-dimetil-2-heptanol	1 %
2,6-dimetil-4-heptanona	95 %

Este ejemplo muestra que si la concentración de acetonitrilo en el reservorio se reduce demasiado, en un intento de minimizar las pérdidas de acetonitrilo, la eficiencia de la separación de los subproductos, aunque todavía se alcanza hasta cierto punto, disminuye significativamente.

Ejemplo 5a: Según la invención (con destilación de corriente parcial fuera de línea, rectificación sin reflujo)

Para ilustrar adicionalmente la invención, se realizó una segunda destilación discontinua en el mismo aparato de destilación que en los ejemplos 3a-c, pero con una relación de reflujo de 0. Para esta destilación, un lote diferente de

disolvente de proceso de acetonitrilo usado de la planta piloto descrito arriba recibió la adición de componentes seleccionados para representar los niveles de impurezas del peor caso.

Se rellenó una carga inicial de 3934 gramos de esta solución de composición conocida (véase la Tabla J) en el alambique del aparato de destilación y se destiló a una presión de 950 mbar.

Tabla J

Composición de la mezcla de alimentación inicial (componentes con log K_{ow} >0)	
Componentes	Concentración de componente en carga inicial/peso-ppm
propionitrilo	3526
1-nitropropano	94
2-nitropropano	35
2,6-dimetil-4-heptanol	15478
4,6-dimetil-2-heptanol	2502
2,6-dimetil-4-heptanona	564
acetonitrilo	74.8% en peso
agua	19.9% en peso

Como en el Ejemplo 4a, durante la destilación se registraron la cantidad y la composición del destilado. A intervalos regulares, también se muestreó el reservorio y se determinaron las concentraciones de agua y acetonitrilo. Con estos datos, podría obtenerse el porcentaje de cada componente que se ha recogido en el destilado así como la concentración de acetonitrilo en el reservorio durante la destilación. La Tabla K muestra el porcentaje de componentes no deseados que han destilado como cabeza en un punto en donde la concentración de acetonitrilo en el reservorio era del 37.1% en peso. En este punto, se había destilado un total de 3255.7 g como cabeza, que contenía el 90% del acetonitrilo presente inicialmente en la alimentación. Esto significa que bajo estas condiciones se perderá el 10% del acetonitrilo en la alimentación. Las impurezas que destilan como cabeza volverán al sistema, lo que no es deseable, por lo que se desea un bajo porcentaje de impurezas en el destilado.

Tabla K

Resultados del ejemplo 5a	
Componentes	Porcentaje de la cantidad inicialmente presente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio es del 37.1% en peso
propionitrilo	83%
1-nitropropano	53%

Resultados del ejemplo 5a	
Componentes	Porcentaje de la cantidad inicialmente presente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio es del 37.1% en peso
2-nitropropano	82%
2,6-dimetil-4-heptanol	1%
4,6-dimetil-2-heptanol	0%
2,6-dimetil-4-heptanona	53%

El ejemplo muestra que también es posible, utilizando una torre de destilación sin reflujo, retener eficientemente el subproducto no deseado principal (2,6-dimetil-4-heptanol) en el reservorio. Sin embargo, esto solo puede lograrse al permitir una pérdida del 10% del acetonitrilo inicialmente alimentado.

Ejemplo 5b: De acuerdo con la invención (con destilación de corriente parcial fuera de línea, continúa el ejemplo 5a)

La destilación del ejemplo anterior 5a se continuó hasta que la concentración de acetonitrilo en el reservorio fue únicamente del 18.2% en peso. En este punto, se destiló un total de 3459.4 g como cabeza, que contenía el 96% del acetonitrilo presente inicialmente en la alimentación. Esto significa que bajo estas condiciones solo se perdería el 4% del acetonitrilo en la alimentación. La Tabla L muestra el porcentaje de componentes no deseados que han destilado como cabeza en este punto.

Tabla L

Resultados del ejemplo 5b	
Componentes	Porcentaje de la cantidad presente inicialmente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio es del 18.2% en peso
propionitrilo	91 %
1-nitropropano	68 %
2-nitropropano	96 %
2,6-dimetil-4-heptanol	2 %
4,6-dimetil-2-heptanol	0 %
2,6-dimetil-4-heptanona	64 %

El ejemplo muestra que es posible usar una torre de destilación incluso a una relación de reflujo de cero para retener muy eficazmente los dimetilheptanoles en el reservorio. Para todos los demás componentes, el grado de retención es menor, pero aún es considerablemente inferior al 100% de escape al sistema con el destilado, mientras que solo

pierde el 4% del acetonitrilo inicialmente alimentado. Aunque esto demuestra que incluso es posible trabajar a una relación de reflujo de cero, no obstante, es preferible trabajar con una relación de reflujo mayor que cero.

Ejemplo 5c: Ejemplo 5b continuado

La destilación del ejemplo anterior 5b se continuó hasta que la concentración de acetonitrilo en el reservorio fue solo del 3.9% en peso. En este punto, se había destilado un total de 3724.4 g como cabeza, que contenía el 98% del acetonitrilo presente inicialmente en la alimentación. Esto significa que bajo estas condiciones solo se habría perdido el 2% del acetonitrilo en la alimentación. La Tabla M muestra el porcentaje de componentes no deseados que han destilado como cabeza en este punto.

Tabla M

Resultados del ejemplo 5c	
Componentes	Porcentaje de la cantidad inicialmente presente en la alimentación que ha destilado como cabeza cuando la concentración de acetonitrilo en el reservorio fue del 3.9% en peso
propionitrilo	99 %
1-nitropropano	95 %
2-nitropropano	100 %
2,6-dimetil-4-heptanol	64 %
4,6-dimetil-2-heptanol	43 %
2,6-dimetil-4-heptanona	98 %

Este ejemplo muestra que si la concentración de acetonitrilo en el reservorio se reduce demasiado en un intento de minimizar las pérdidas de acetonitrilo, la eficacia de la separación de los subproductos, aunque todavía se alcanza en cierta medida, disminuye significativamente. Algunos componentes, como el 2-nitropropano, no se pueden retener en el reservorio.

Ejemplo de referencia 1: Preparación del catalizador de epoxidación (ZnTiMWW)

1.1 Preparación de MWW que contiene boro

Se proporcionaron 470.4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (revoluciones por minuto), se suspendieron 162.5 kg de ácido bórico en el agua. La suspensión se agitó durante otras 3 h. Posteriormente, se añadieron 272.5 kg de piperidina y la mezcla se agitó durante otra hora. A la solución resultante, se añadieron 392.0 kg de Ludox® AS-40, y la mezcla resultante se agitó a 70 rpm durante otra hora. La mezcla finalmente obtenida se transfirió a un recipiente de cristalización y se calentó a 170°C en 5 h bajo presión autógena y bajo agitación (50 rpm). La temperatura de 170°C se mantuvo esencialmente constante durante 120 h; durante estas 120 h, la mezcla se agitó a 50 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió a una temperatura de 50-60°C en 5 h. La suspensión acuosa que contenía B-MWW tenía un pH de 11.3 determinado mediante medición con un electrodo de pH. A partir de dicha suspensión, el B-MWW se separó por filtración. La torta del filtro se lavó luego con agua desionizada hasta que el agua de lavado tenía una conductividad de menos de 700 microSiemens/cm. La torta de filtración así obtenida se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, gas de boquilla:	nitrógeno técnico
temperatura de gas de secado:	
temperatura torre de pulverización (entrada):	288-291°C
temperatura torre de pulverización de (salida):	157-167°C
temperatura filtro (entrada):	150-160°C
temperatura depurador (entrada):	40-48°C
temperatura depurador (salida):	34-36°C
diferencia de presión filtro:	8.3-10.3 mbar
boquilla:	
boquilla de componente superior proveedor Gerig;	tamaño 0
temperatura del gas de boquilla:	temperatura ambiente
presión del gas de boquilla:	2.5 bar
modo de operación:	nitrógeno puro
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización-filtro-depurador
flujo de gas:	1.900 kg/h
material de filtro:	fieltro en agujas Nomex® 20 m^2
dosificación vía bomba con tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la rendija en forma de anillo que rodeaba la abertura. El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 650°C durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de boro (B) de 1.9% en peso, un contenido de silicio (Si) de 41% en peso, y un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 0.18% en peso.

1.2 Preparación de MWW desborado

Con base en el material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.1 anterior, se prepararon 4 lotes de zeolita MWW desionizada. En cada uno de los primeros 3 lotes, se emplearon 35 kg del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 y 525 kg de agua. En el cuarto lote, se emplearon 32 kg del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 y 480 kg de agua. En total, se emplearon 137 kg del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.1 y 2025 kg de agua. Para cada lote, la cantidad respectiva de agua se pasó a un recipiente equipado con un condensador de reflujo. Bajo agitación a 40 r.p.m., la cantidad dada del material secado por pulverización se suspendió en el agua. Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100ºC en 10 h y se mantuvo a esta temperatura durante 10 h. Luego, el contenido del recipiente se enfrió a una temperatura de menos de 50°C. El material zeolítico desborado resultante de estructura tipo MWW se separó de la suspensión por filtración bajo una presión de nitrógeno de 2.5 bar y se lavó cuatro veces con agua desionizada. Después de la filtración, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h. El material zeolítico desborado obtenido en 4 lotes (625.1 kg de torta de filtración secada con nitrógeno en total) tenía un contenido de humedad residual del 79%, según se determinó usando una escala IR (infrarrojo) a 160°C. A partir de la torta de filtro secada con nitrógeno que tiene un contenido de humedad residual del 79% obtenido de acuerdo con la

sección a) anterior, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido sólido de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, boquilla de gas:	nitrógeno técnico
temperatura de gas de secado:	
• temperatura torre de pulverización (entrada):	304°C
• temperatura torre de pulverización (salida):	147-150°C
• temperatura filtro (entrada):	133-141°C
• temperatura depurador (entrada):	106-114°C
• temperatura depurador (salida):	13-20°C
diferencia de presión filtro:	1.3-2.3 mbar
boquilla:	
• boquilla de componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
• rendimiento del gas de boquilla:	23 kg/h
• presión del gas de boquilla:	2.5 bar
modo de operación:	nitrógeno puro
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización-filtro-depurador
flujo de gas:	550 kg / h
material de filtro:	fieltro de agujas Nomex® 10 m^2
dosificación vía bomba con tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la rendija en forma de anillo que rodeaba la abertura. El material de MWW secado por pulverización obtenido tenía un contenido de B de 0.08% en peso, un contenido de Si de 42% en peso y un TOC de 0.23% en peso.

1.3 Preparación de TiMWW

De acuerdo con el material de MWW desborado obtenido de acuerdo con la sección 1.2 anterior, se preparó un material zeolítico de estructura tipo MWW que contiene titanio (Ti), denominado en lo sucesivo TiMWW. La síntesis se realizó en dos experimentos, descritos a continuación como a) y b):

a) Primer experimento

Materiales de partida:	agua desionizada	244.00 kg
	piperidina:	118.00 kg
	tetrabutilortotitanato:	10.90 kg
	material zeolítico desborado	54.16 kg

Se transfirieron 54.16 kg del material zeolítico desborado de estructura tipo MWW a un primer recipiente A. En un segundo recipiente B, se transfirieron 200.00 kg de agua desionizada y se agitaron a 80 r.p.m. Se añadieron 118.00 kg de piperidina bajo agitación, y durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó durante aproximadamente 15°C. Posteriormente, se añadieron 10.90 kg de ortotitanato de tert-butilo y 20.00 kg de agua desionizada. La agitación se continuó durante 60 min. La mezcla del recipiente B se transfirió después al recipiente A, y se inició la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se introdujeron 24.00 kg de agua desionizada en el recipiente A y se transfirieron al recipiente B. La mezcla en el recipiente B se agitó luego durante 60 minutos. a 70 r.p.m. Al comienzo de la agitación, el pH de la mezcla en el recipiente B era 12.6, como se determinó con un electrodo de pH. Después de dicha agitación a 70 r.p.m., la frecuencia se disminuyó a 50 r.p.m., y la mezcla en el recipiente B se calentó a una temperatura de 170ºC en 5 h. A una velocidad de agitación constante de 50 r.p.m., la temperatura de la mezcla en el recipiente B se mantuvo a una temperatura esencialmente constante de 170ºC durante 120 h bajo presión autógena. Durante esta cristalización de TiMWW, se observó un aumento de presión de hasta 10.6 bar. Posteriormente, la suspensión obtenida que contiene TiMWW que tiene un pH de 12.6 se enfrió en 5 h. La suspensión enfriada se sometió a filtración, y el licor madre separado se transfirió a la descarga de agua residual. La torta del filtro se lavó cuatro veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después de la última etapa de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 6 h. De 246 kg de dicha torta de filtro, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, boquilla de gas:	nitrógeno técnico
temperatura de gas de secado:	
• temperatura torre de pulverización (entrada):	304°C
• temperatura torre de pulverización (salida):	147-152°C
• temperatura filtro (entrada):	133-144°C
• temperatura depurador (entrada):	111-123°C
• temperatura depurador (salida):	12-18°C
diferencia de presión filtro:	1.8-2.8 mbar
boquilla:	
• boquilla de componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
• rendimiento del gas de boquilla:	23 kg/h
• presión del gas de boquilla:	2.5 bar
modo de operación:	nitrógeno puro
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla

configuración:	torre de pulverización-filtro-depurador
flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	fieltro de agujas Nomex® 10 m^2
dosificación vía bomba con tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la rendija en forma de anillo que rodeaba la abertura. El material de TiMWW secado por pulverización obtenido del primer experimento tenía un contenido de Si de 37% en peso, un contenido de Ti de 2.4% en peso y un TOC de 7.5% en peso.

b) Segundo experimento

El segundo experimento se llevó a cabo de la misma manera que el primer experimento descrito en la sección a) anterior. El material de TiMWW secado por pulverización obtenido del segundo experimento tenía un contenido de Si de 36% en peso, un contenido de Ti de 2.4% en peso, un TOC de 8.0% en peso

1.4 Tratamiento ácido de TiMWW

Cada uno de los dos materiales TiMWW secados por pulverización como se obtuvieron en el primer y el segundo experimentos descritos en las secciones 1.3 a) y 1.3 b) anteriores se sometió a tratamiento ácido como se describe a continuación en las secciones a) y b). En la sección c) más adelante, se describe cómo una mezcla de los materiales obtenidos de a) y b) se seca por pulverización. En la sección d) más adelante, se describe cómo se calcina el material secado por pulverización.

a) Tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.3.a)

Materiales de partida:	agua desionizada	690.0 kg
	Ácido nítrico: (53 %):	900.0 kg
	Ti-MWW 1.3. a)secado por pulverización:	53.0 kg

Se llenaron 670.0 kg de agua desionizada en un recipiente. Se añadieron 900 kg de ácido nítrico y se añadieron 53.0 kg del TiMWW secado por pulverización con agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 minutos. Posteriormente, la velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m. En 1 h, la mezcla en el recipiente se calentó a 100°C y se mantuvo a esta temperatura y bajo presión autógena durante 20 h bajo agitación. La mezcla obtenida de este modo se enfrió a continuación en 2 h hasta una temperatura inferior a 50ºC. La mezcla enfriada se sometió a filtración, y la torta del filtro se lavó seis veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después del último paso de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. El agua de lavado después del sexto paso de lavado tenía un pH de aproximadamente 2.7. Se obtuvieron 225.8 kg de torta de filtro seca.

b) Tratamiento ácido del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.3.b)

Materiales de partida:	agua desionizada	690.0 kg
	Ácido nítrico: (53 %):	900.0 kg
	Ti-MWW 1.3. b)secado por pulverización:	55.0 kg

El tratamiento con ácido del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con la sección 1.3.b) se llevó a cabo de la misma manera que el tratamiento con ácido del material secado por pulverización obtenido según la sección 1.3.a) como se describe en la sección 1.4 a). El agua de lavado después del sexto paso de lavado tenía un pH de aproximadamente 2.7. Se obtuvieron 206.3 kg de torta de filtro seca.

c) Secado por pulverización de la mezcla de los materiales obtenidos de 1.4.a) y 1.4 b)

A partir de 462.1 kg de la mezcla de las tortas de filtro obtenidas a partir de 1.4.a) y 1.4 b), se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido sólido de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

gas de secado, boquilla de gas:	nitrógeno técnico
temperatura de gas de secado:	
• temperatura torre de pulverización (entrada):	304-305°C
• temperatura torre de pulverización (salida):	151°C
• temperatura filtro (entrada):	141-143°C
• temperatura depurador (entrada):	109-118°C
• temperatura depurador (salida):	14-15°C
diferencia de presión filtro:	1.7-3.8 mbar
boquilla:	
• boquilla de componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
• rendimiento del gas de boquilla:	23 kg/h
• presión del gas de boquilla:	2.5 bar
modo de operación:	nitrógeno puro
aparato utilizado:	torre de pulverización con una boquilla
configuración:	torre de pulverización-filtro-depurador
flujo de gas:	550 kg/h
material de filtro:	fieltro de agujas Nomex® 10 m^2
dosificación vía bomba con tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la rendija en forma de anillo que rodeaba la abertura. El material de TiMWW tratado con ácido y secado por pulverización tenía un contenido de Si de 42% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso y un contenido de TOC de 1.7% en peso.

d) Calcinación del material secado por pulverización obtenido de acuerdo con 1.4. c)

El material secado por pulverización se sometió luego a calcinación a 650°C en un horno giratorio durante 2 h. El material calcinado tenía un contenido de Si de 42.5% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso y un contenido de TOC de 0.15% en peso.

1.5 Impregnación de TiMWW con Zn

El material tratado con ácido, secado por pulverización y calcinado como se obtuvo de acuerdo con 1.4 d) se sometió a continuación a una etapa de impregnación.

Materiales de partida:	agua desionizada	2610.0 kg
	dihidrato acetato de zinc	15.93 kg
	Ti-MWW calcinado 1.4.d):	87.0 kg

La impregnación se llevó a cabo en 3 lotes a) a c) de la siguiente manera:

a) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 840 kg de agua desionizada y 5.13 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 min. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4.d). Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

b) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 840 kg de agua desionizada y 5.13 kg de acetato de zinc dihidratado en 30 min. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4.d). Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

c) En un recipiente equipado con un condensador de reflujo, se preparó una solución de 930 kg de agua desionizada y 5.67 kg de dihidrato acetato de zinc en 30 min. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 31 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4.d). Posteriormente, el recipiente se cerró y el condensador de reflujo se puso en funcionamiento. La velocidad de agitación se aumentó a 70 r.p.m.

En todos los lotes a) a c), la mezcla en el recipiente se calentó a 100°C en 1 h y se mantuvo a reflujo durante 4 h a una velocidad de agitación de 70 r.p.m. Luego, la mezcla se enfrió dentro de 2 h a una temperatura de menos de 50ºC. Para cada lote a) a c), la suspensión enfriada se sometió a filtración, y el licor madre se transfirió a la descarga de agua residual.

La torta del filtro se lavó cinco veces con agua desionizada a una presión de nitrógeno de 2.5 bar. Después del último paso de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. Para el lote a), finalmente se obtuvieron 106.5 kg de torta de filtro secada con nitrógeno. Para el lote b), finalmente se obtuvieron 107.0 kg de torta de filtro secada con nitrógeno. Para el lote c), finalmente se obtuvieron 133.6 kg de torta de filtro secada con nitrógeno.

El material de TiMWW impregnado con Zn así secado (ZnTiMWW), para cada lote, tenía un contenido de Si de 42% en peso, un contenido de Ti de 1.6% en peso, un contenido de Zn de 1.4% en peso y un TOC de 1.4% en peso.

1.6 Preparación de un micropolvo

A partir de 347.1 kg de la mezcla de las tortas de filtro obtenidas de acuerdo con el punto 1.5 anterior, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, teniendo la suspensión un contenido de sólidos del 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por pulverización en una torre de pulverización con las siguientes condiciones de secado por pulverización:

- aparato utilizado: torre de pulverización con una boquilla
- modo de operación: nitrógeno puro
- configuración: deshumidificador - filtro - depurador
- dosificación: bomba con tubo flexible VF 10 (proveedor: Verder)

boquilla con un diámetro de 4 mm (proveedor: Niro)

• material de filtro: fieltro de agujas Nomex® 10 m^2

Tiempo de operación/h		0.5	1.5	2.5	3.5	4.5
Flujo de gas/(kg/h)		550	550	550	550	550
Temperatura de gas de secado/ºC	torre de pulverización (entrada)	305	305	305	305	305
	torre de pulverización (salida)	151	151	151	151	151
	Filtro (entrada)	140	137	130	127	126
	Depurador (entrada)	110	110	110	108	105
	Depurador (hacia afuera)	14	14	15	15	15
Presión diferencia/mbar	torre de pulverización	3.1	3	3	2.8	2.9
	Filtro	1.7	1.7	1.8	1.8	2.1
	Depurador	3.8	4.1	4.2	4.2	4.2
Presión/mbar	torre de pulverización	-103	-1.2	-0.9	-0.9	-1.1
Gas de boquilla	Velocidad de flujo kg/h	23	23	23	23	23
	Temperatura/°C	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)
	Presión/bar	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Producto secado por pulverización	Temperatura/°C	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)	r.t.*)
*) temperatura ambiente						

La torre de pulverización estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro era estrechamente cónico en la parte inferior. La longitud del cono era de 600 mm. En la cabeza del cilindro, se dispusieron los medios de atomización (una boquilla de dos componentes). El material secado por pulverización se separó del gas de secado en un filtro corriente abajo de la torre de pulverización, y el gas de secado se hizo pasar a continuación a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interna de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la rendija en forma de anillo que rodeaba la abertura. El material secado por pulverización así obtenido tenía un contenido de Zn de 1.4% en peso, un contenido de Ti de 1.7% en peso, un contenido de Si de 40% en peso y un contenido de TOC de 0.27% en peso. El producto secado por pulverización se sometió luego a calcinación durante 2 h a 650ºC bajo aire en un horno giratorio, produciendo 76.3 kg de ZnTiMWW calcinado secado por pulverización. El material secado por pulverización calcinado así obtenido tenía un contenido de Zn de 1.4% en peso, un contenido de Ti de 1.7% en peso, un contenido de Si de 42% en peso y un contenido de C de 0.14% en peso. La densidad aparente del ZnTiMWW secado por pulverización calcinado fue de 90 g/l (gramo/litro).

1.7 Preparación de un moldeado

A partir del material de ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido de acuerdo con la sección 1.6 anterior, se preparó un molde, se secó y se calcinó. Para ello, se prepararon 22 lotes, cada uno a partir de 3.4 kg de material ZnTiMWW secado por pulverización calcinado obtenido en el Ejemplo 1, 0.220 kg Walocel™ (Walocel MW 15000 GB, Wolff celulósicos GmbH & Co. KG, Alemania), 2.125 kg Ludox® AS-40 y 6.6 l agua desionizada, de la siguiente manera:

3.4 kg de ZnTiMWW y 0.220 kg de Walocel se sometieron a amasado en un molino de bordes durante 5 min. Luego, durante el amasado adicional, se agregaron 2.125 kg de Ludox continuamente. Después de otros 10 minutos, se inició la adición de 6 l de agua desionizada. Después de otros 30 minutos, se añadieron otros 0.6 l de agua desionizada. Después de un tiempo total de 50 minutos, la masa amasada se volvió extrudible. Después de eso, la masa amasada se sometió a extrusión a 65-80 bares, en la que el extrusor se enfrió con agua durante el proceso de extrusión. Por lote, el tiempo de extrusión estuvo en el rango de 15 a 20 minutos. El consumo de potencia por lote durante la extrusión fue de 2.4 A. Se empleó un cabezal de matriz que permite la producción de hebras cilíndricas con un diámetro de 1.7 mm. En la salida de la cabeza de la matriz, los hilos no fueron sometidos a un corte por longitud. Las hebras así obtenidas se secaron durante 16 h a 120°C en una cámara de secado bajo aire. En total (suma de los 22 lotes), se obtuvieron 97.1 kg de hebras blancas con un diámetro de 1.7 mm. 65.5 kg de hebras secas se sometieron a calcinación en un horno rotatorio a 550°C durante 1 h bajo aire, produciendo 62.2 kg de hebras calcinadas. A continuación, los filamentos se tamizaron (tamaño de malla 1.5 mm) y el rendimiento, después del tamizado, fue de 57.7 kg. Los cuerpos moldeados obtenidos de este modo exhiben una densidad aparente de 322 g/l (gramos por litro) y tenía un contenido de Zn de 1.2% en peso, un contenido de Ti de 1.4% en peso, un contenido de Si de 43% en peso, y una C contenido de 0.13% en peso. El contenido de sodio (Na) fue del 0.07% en peso.

1.8 Postratamiento del moldeo

A partir de las hebras calcinadas obtenidas de acuerdo con el punto 1.7 anterior, se realizó una etapa posterior al tratamiento de la siguiente manera:

Se llenaron 590 kg de agua desionizada en un recipiente. Luego, se añadieron 29.5 kg de las piezas moldeadas calcinadas obtenidas de acuerdo con la sección 1.7 anterior. El recipiente se cerró (a prueba de presión), y la mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 145ºC en 1.5 h y se mantuvo a esta temperatura bajo presión autógena (aproximadamente 3 bar) durante 8 h. Luego, la mezcla se enfrió durante 2 h. Los hilos tratados con agua se sometieron a filtración y se lavaron con agua desionizada. Las hebras obtenidas se calentaron en una cámara de secado bajo aire durante 1 hora a una temperatura de 120°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 16 h. Posteriormente, el material secado se calentó bajo aire a una temperatura de 450°C en 5.5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. Después de esto, las hebras se tamizaron (tamaño de malla 1.5 mm), y el rendimiento, después del tamizado, fue de 27.5 kg. Las molduras tratadas con agua así obtenidas exhibieron una densidad aparente de 340 g/l (gramo por litro) y tenían un contenido de Zn de 1.3% en peso, un contenido de Ti de 1.4% en peso, un contenido de Si de 43% en peso, y un contenido de C de 0.10% en peso.

Ejemplo de referencia 2: Determinación de los valores Dv10, Dv50 y Dv90

1. 1. Preparación de la muestra: 1.0 g del micropolvo se suspende en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 minuto.

2. 2. Aparato y parámetros respectivos usados:

° Mastersizer S de lecho largo versión 2.15, ser. No. 33544-325; proveedor: Malvern Instruments GmbH, Herrenberg, Alemania

° anchura focal: 300RF mm

° longitud del haz: 10.00 mm

° módulo: MS17

° Sombreado: 16.9%

° modelo de dispersión: 3$$D

° modelo de análisis: polidisperso

° corrección: ninguna

Ejemplo de referencia 3: Determinación de la concentración de silanol

Para la determinación de la concentración de silanol, se llevaron a cabo experimentos de RMN ^{29}Si MAS a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 usando rotores de ZrO_2 de 5.0 mm. Los espectros RMN ^{29}Si MAS se recogieron a 79.5 MHz utilizando un pulso de 1.9 microsegundos pi/4 con un retardo de recirculación de 10 s y 4000 exploraciones. Todos los espectros ^{29}Si se registraron en muestras en rotación a 6 kHz, y los desplazamientos químicos se hicieron con referencia a 4,4-dimetil-4-silapentano sulfonato de sodio (DSS). Para la determinación de la concentración del grupo silanol, se desconvoluciona un espectro de RMN ^{29}Si MAS dado con las formas de línea Gaussian-Lorentzian adecuadas. La concentración de los grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si se obtiene integrando los espectros RMN ^{29}Si MAS desconvolucionados.

Ejemplo de referencia 4: Determinación de la resistencia al aplastamiento de los moldeos

La resistencia al aplastamiento a la que se hace referencia en el contexto de la presente invención debe entenderse como determinada mediante una máquina de prueba de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S, proveedor Zwick GmbH & Co., D-89079 Ulm, Alemania. En cuanto a los fundamentos de esta máquina y su funcionamiento, se hace referencia al manual de instrucciones respectivo " Register 1: Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prufmaschine Z2.5/TS1S", versión 1.5, diciembre de 2001 por Zwick GmbH & Co. Technische Dokumentation, August-Nagel-Strasse 11, D-89079 Ulm, Alemania. Con dicha máquina, una hebra dada como se describe en el Ejemplo de Referencia 1 se somete a una fuerza creciente a través de un émbolo que tiene un diámetro de 3 mm hasta que la hebra es aplastada. La fuerza a la que se aplasta la hebra se conoce como la fuerza de aplastamiento de la hebra. La máquina está equipada con una mesa horizontal fija sobre la cual se coloca el cordón. Un émbolo que se puede mover libremente en dirección vertical acciona el filamento contra la mesa fija. El aparato se hizo funcionar con una fuerza preliminar de 0.5 N, una velocidad de cizallamiento bajo una fuerza preliminar de 10 mm/min y una tasa de prueba posterior de 1.6 mm/min. El émbolo movible verticalmente se conectó a una celda de carga para recoger la fuerza y, durante la medición, se movió hacia la plataforma giratoria fija sobre la que se encuentra la moldura (hebra) que se investigará, accionando así sobre la hebra contra la mesa. El émbolo se aplicó a los soportes perpendicularmente a su eje longitudinal. El control del experimento se llevó a cabo por medio de una computadora que registró y evaluó los resultados de las mediciones. Los valores obtenidos son el valor medio de las mediciones para 10 hebras en cada caso.

Ejemplo de referencia 5: Espectros de RMN ^{29}Si en estado sólido con respecto a las estructuras Q^3 y Q^4

Todos los experimentos de RMN ^{29}Si en estado sólido se realizaron usando un espectrómetro Bruker Avance con una frecuencia ^{1}H Larmor de 300 MHz (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se empacaron en rotores de ZrO_2 de 7 mm y se midieron bajo *Magic Angle Spinning* de 5 kHz a la temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa ^{29}Si se obtuvieron usando excitación de impulsos (pi/2) con un ancho de pulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora ^{29}Si correspondiente a -65 ppm en el espectro y un retardo de reciclaje de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms con un desacoplamiento de protones de alta potencia de 45 kHz, y se acumuló durante 10 a 17 horas. Los espectros se procesaron utilizando Bruker Topspin con un ensanchamiento de línea exponencial de 30 Hz, ajuste de fase manual y corrección manual de referencia en todo el ancho del espectro. Los espectros se referenciaron con el polímero Q8M8 como un estándar secundario externo, estableciendo la resonancia del grupo trimetilsililo M a 12.5 ppm. Los espectros fueron ajustados entonces con un conjunto de formas de líneas gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. En relación con los espectros evaluados actualmente, se usaron 6 líneas en total, que representan los cinco máximos distintos (aproximadamente -118, -115, -113, -110 y -104 ppm) más un hombro claramente visible a -98 ppm. El ajuste se realizó usando DMFit (Massiot et al., Magnetic Resonance in Chemistry, 40 (2002) pp 70-76). Los picos se establecieron manualmente en el pico máximo o el hombro visibles. Tanto la posición del pico como el ancho de la línea se dejaron entonces sin restricciones, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una posición determinada. El resultado del ajuste fue numéricamente estable, es decir, las distorsiones en la configuración de ajuste inicial como se describió anteriormente condujeron a resultados similares. Las áreas de los picos ajustados se usaron adicionalmente normalizadas como lo hizo por DMFit. Para la cuantificación de los cambios en el espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de los picos "a mano izquierda" y "a mano derecha", de la siguiente manera. Los seis picos descritos se marcaron con 1, 2, 3, 4, 5 y 6, y la relación Q se calculó con la fórmula $100^* \{[a_1+a_2]/[a_4+a_5+a_6]\}/a_3$. En esta fórmula, a_i, i=1..6 representa el área del pico ajustado al que se le atribuyó este número.

Ejemplo de referencia 6: Adsorción/Desorción de agua

Las mediciones de las isotermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isoterma escalonadas. El experimento consistió en una operación o una serie de operaciones realizadas en un material de muestra que se ha colocado en la bandeja de la microbalanza dentro del instrumento. Antes de comenzar la medición, la humedad residual de la muestra se eliminó calentando la muestra a 100°C (rampa de calentamiento de 5°C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de N_2. Después del programa de secado, la temperatura en la celda se redujo a 25°C y se mantuvo isotérmica durante las mediciones. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación de masa máxima del 0.01% en peso). La absorción

de agua por la muestra se midió como el aumento de peso sobre el de la muestra seca. Primero, se midió una curva de adsorción aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera dentro de la celda) a la que estaban expuestas las muestras y midiendo la absorción de agua por la muestra en equilibrio. La HR se incrementó en un paso de 10% en peso de 5 a 85% y en cada paso el sistema controló la HR y monitoreó el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio y registrar el consumo de peso. La cantidad total de agua adsorbida por la muestra se tomó después de que la muestra se expuso al 85% en peso de HR. Durante la medición de la desorción, la HR disminuyó de 85% en peso a 5% en peso con un paso del 10% y el cambio en el peso de la muestra (absorción de agua) fue monitorizado y registrado.

Ejemplo de referencia 7: Mediciones por FT-IR

Las mediciones por FT-IR (Infrarrojo con Transformadas de Fourier) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. La moldura se pulverizó y luego se prensó en una pastilla autoportante sin el uso de ningún aditivo. El sedimento se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento FT-IR. Antes de la medición, la muestra se pretrató en alto vacío (10^{-5} mbar) durante 3 horas a 300°C. Los espectros se recolectaron después de enfriar la celda a 50°C. Los espectros se registraron en el rango de 4000 a 800 cm^{-1} a una resolución de 2 cm^{-1}. Los espectros obtenidos se representan en un gráfico que tiene en el eje *x* el número de onda (cm^{-1}) y en el eje *y* la absorbancia (unidades arbitrarias, a.u.). Para la determinación cuantitativa de las alturas de los picos y la relación entre estos picos, se llevó a cabo una corrección de la línea base. Se analizaron los cambios en la región de 3000 a 3900 cm^{-1} y para comparar múltiples muestras, se tomó una referencia de la banda a 1880 ± 5 cm^{-1}.

Ejemplo de referencia 8: Definición y determinación del coeficiente de partición octanol-agua K_{OW}

El coeficiente de partición octanol-agua K_{OW} de un compuesto dado se define como la relación de la concentración química de dicho compuesto en la fase octanol con respecto a la concentración química de dicho compuesto en la fase acuosa en un sistema bifásico de 1-octanol y agua a una temperatura de 25°C.

El coeficiente de partición octanol-agua K_{OW} de un compuesto dado se determina usando el método del matraz agitado que consiste en disolver el compuesto en un volumen de 1-octanol de alta pureza y agua desionizada (premezclados y calibrados durante al menos 24 h) y midiendo la concentración del compuesto en cada una de las fases de 1-octanol y agua mediante un método suficientemente exacto, preferiblemente a través de espectroscopía UV/VIS. Este método se describe en la OECD Guideline for the testing of chemicals, número 107, adoptada el 27 de julio de 1995.

Descripción de las figuras

Figura 1

Muestra un diagrama de bloques de un proceso preferido de la presente invención. En la Figura 1, las letras y los números tienen los siguientes significados:

A unidad de epoxidación

B unidad de destilación

C unidad de epoxidación

D unidad de destilación

E unidad de destilación

F unidad de destilación

G unidad de destilación de corriente parcial

H unidad de mezclador-depósito

I unidad de recuperación de acetonitrilo

J unidad de reciclaje de acetonitrilo

(1)-(23) flujos de acuerdo con un proceso específicamente preferido como se describe en los ejemplos

Las corrientes S0, S01, S02, S1, S2, S3, S4, S4b, S5, L1, L2, TL1, TL2, TL2, BL2 fluyen de acuerdo con un proceso preferido como se describe en la descripción general y los ejemplos

Técnica anterior citada

• WO 2011/006990 A1

• US 2007043226 A1

• WO 2007/000396 A1

• EP 0 427 062 A2

• US 5,194,675

• US 2004068128 A1

• K.J. Lissant, Making and Breaking Emulsions, Res. Lab., Petrolite Corp., St. Louis, Missouri, USA, in: K.J. Lissant (ed.), Emulsion Technology (1974), chapter 2, pp 111-124, Dekker, New York

• S. E. Taylor, Chem. Ind. (1992), pp 770-773

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende

(a) hacer reaccionar propeno, opcionalmente mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en un aparato de reacción en presencia de acetonitrilo como disolvente, obteniendo una corriente S0 que sale del aparato de reacción, conteniendo la S0 óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B, opcionalmente propeno y opcionalmente propano, en donde el punto de ebullición normal del al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal de acetonitrilo y en donde el logaritmo decimal del coeficiente de partición octanol-agua (log K_{OW}) del al menos un componente B es mayor que cero;

(b) separar óxido de propileno de S0, opcionalmente después de haber separado propeno y opcionalmente propano, obtener una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos otro componente B;

(c) dividir S1 en dos corrientes S2 y S3, en donde el peso total de S3 con respecto al peso total de S1 está en el intervalo de 0.01 a 25%;

(d) someter S3 a un fraccionamiento vapor-líquido en una unidad de fraccionamiento, obtener una corriente de fracción de vapor S4 agotada del al menos un componente B, y obtener una corriente de colas líquido S4b agotada de acetonitrilo;

(e) reciclar al menos una porción de S4, opcionalmente después del tratamiento, hasta (a) y reciclar al menos una porción de S2, opcionalmente después del tratamiento, hasta (a).

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde en (c), el peso total de S3 con relación al peso total de S1 está en el intervalo de 0.05 a 20%, preferiblemente de 0.1 a 15%, más preferiblemente de 0.2 a 10%, más preferiblemente de 0.5 a 5%.

3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde de 90 a 99.9% en peso, preferiblemente de 95 a 99.8% en peso, más preferiblemente de 99 a 99.7% en peso de S1 consisten en acetonitrilo y agua y en donde de 0.01 a 5% en peso, preferiblemente de 0.015 a 3% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 2% en peso de S1 consisten en al menos un componente B.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento de manera que desde 10 a 30% en peso, preferiblemente desde 10 a 25% en peso del líquido la corriente de colas S4b consiste en acetonitrilo y de 0.1 a 10% en peso, preferiblemente de 0.25 a 5% en peso de la corriente de colas líquidas S4b consiste en al menos un componente B adicional.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la unidad de fraccionamiento a una presión absoluta en el rango de 0.1 a 10 bar, preferiblemente de 0.5 a 5 bar, más preferiblemente de 1 a 2 bar.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde en (d), el número de bandejas teóricas de la unidad de fraccionamiento está en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 25, más preferiblemente de 3 a 10.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde se usa una fracción de S4 después de la condensación como reflujo, estando la relación de reflujo preferiblemente en el intervalo de 0.01:1 a 10:1, más preferiblemente de 0.1:1 a 5:1, más preferiblemente de 0.5:1 a 2:1.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la unidad de fraccionamiento funciona sin reflujo y S3 se alimenta a la parte superior de la unidad de fraccionamiento.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde de 95 a 99.99% en peso, preferiblemente de 97 a 99.9% en peso, más preferiblemente de 98 a 99.9% en peso de S4 consiste en acetonitrilo y agua, y en donde 0.0001 a 0.2% en peso, preferiblemente de 0.001 a 0.15% en peso, más preferiblemente de 0.005 a 0.1% en peso de S4 consisten en al menos un componente B.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde (e) comprende el tratamiento S4, comprendiendo dicho tratamiento combinar al menos una porción de S4, preferiblemente después de la condensación, obteniendo S2 una corriente preferiblemente líquida, sometiendo dicha corriente preferiblemente líquida a separación de acetonitrilo-agua obteniendo una corriente enriquecida en acetonitrilo, y reciclando dicha corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de un tratamiento adicional, a (a).

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde (e) comprende

(i) preparar una corriente preferiblemente líquida S5 añadiendo preferiblemente una corriente de líquido P a S2, o al menos a la porción de S4, o a la corriente de líquido obtenida de la combinación de S2 y al menos la porción de S4,

en donde P comprende al menos 95% en peso de C3, con base en el peso total de P, en donde C3 es propeno opcionalmente mezclado con propano con una relación en peso mínima de propeno con relación al propano de 7:3, y

en donde P se añade preferiblemente en una cantidad tal que en S5, la relación en peso de C3 con respecto a acetonitrilo está en el intervalo de 0.2:1 a 5:1, preferiblemente de 0.5:1 a 2:1;

(ii) someter S5 a una temperatura máxima de 92°C y una presión de al menos 10 bar, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 5 a 90°C y una presión en el intervalo de 15 a 50 bar, más preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 45°C y una presión en el intervalo de 15 a 25 bar, obteniendo una primera fase líquida L1 y una segunda fase líquida L2,

en donde al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L1 consisten en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, siendo el contenido de agua de L1 menor que 10% en peso, preferiblemente en el rango de 1 a 5% en peso, con base en el peso total de L1, y

en donde al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L2 consisten en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, siendo el contenido de C3 de L2 de 5% en peso como máximo, con base en el peso total de L2, y el contenido de acetonitrilo de L2 es menor que 45% en peso, preferiblemente en el intervalo de 10 a 35% en peso, con base en el peso total de L2;

(iii) separar L1 de L2, preferiblemente en un sedimentador por gravedad;

(iv) reciclar L1 como la corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de un tratamiento posterior, a (a).

12. El proceso de la reivindicación 11, que comprende además procesar L1, comprendiendo dicho tratamiento someter a L1 a una etapa de destilación desde la cual se obtiene una corriente de colas BL1, en la que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de BL1 consisten en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde el contenido de C3 de BL1 está en el rango de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, y recicla BL1 a medida que la corriente se enriquece en acetonitrilo, opcionalmente sin ningún tratamiento adicional, a (a).

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde de 0.01 a 5% en peso, preferiblemente de 0.015 a 3% en peso, más preferiblemente de 0.02 a 2% en peso de BL1 consiste en al menos un componente B.

14. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde (b) comprende

(I) separar propeno, opcionalmente junto con propano, y oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en S0, a partir de S0, obteniendo una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde preferiblemente al menos el 99% en peso de S01 consiste en acetonitrilo, agua, el al menos un componente B y óxido de propileno; en donde para la separación, preferiblemente se usa una unidad de fraccionamiento, en donde preferiblemente, en la parte superior de la unidad de fraccionamiento, se agrega acetonitrilo líquido, opcionalmente mezclado con agua líquida, como agente de arrastre;

(II) separar óxido de propileno de S01, obtener una corriente S02 enriquecida en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en donde preferiblemente al menos 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, y en donde la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1, en donde S02 se somete preferiblemente a (c) como S1.

15. El proceso de la reivindicación 14, en donde (b) comprende adicionalmente

(IIIa) someter S02 obtenido de (II) a hidrogenación; y/o

(IIIb) someter la corriente obtenida de (II) o (IIIa) a destilación para obtener una corriente de colas,

en donde la corriente hidrogenada obtenida de (IIIa) o la corriente de colas obtenida de (IIIb) se somete a (c) como S1.

16. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde en (a), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, comprendiendo dicho catalizador heterogéneo

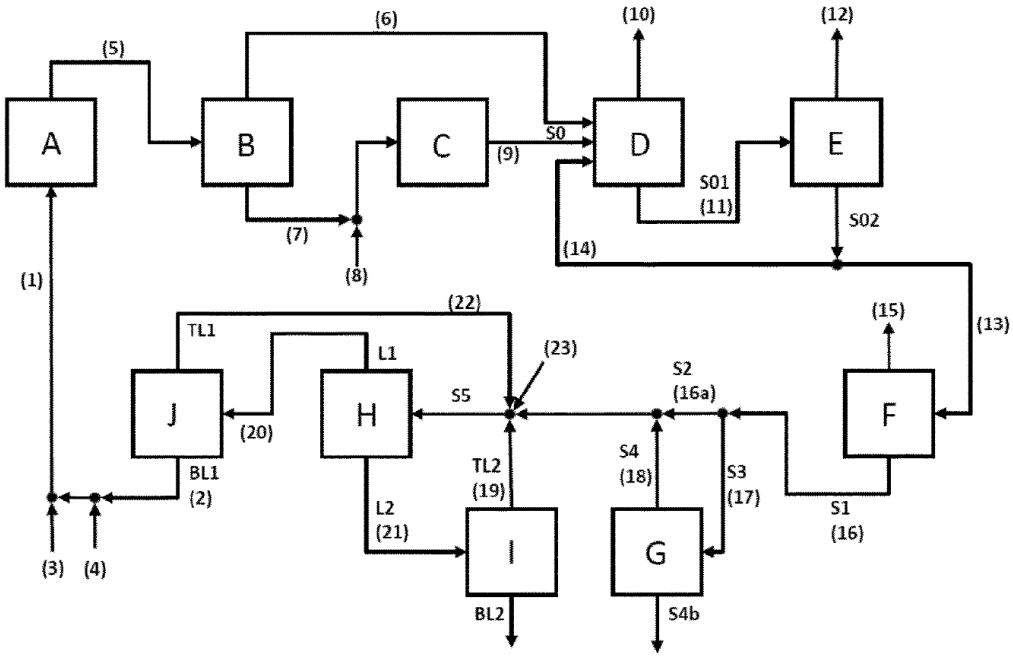
preferiblemente una zeolita, preferiblemente una zeolita de titanio, más preferiblemente una zeolita de titanio de estructura tipo MWW (TiMWW), más preferiblemente una zeolita de titanio que contiene zinc de estructura tipo MWW (ZnTiMWW).

17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde de 90 a 97% en peso, preferiblemente de 92 a 97% en peso, más preferiblemente de 95 a 97% en peso de S0 consiste de acetonitrilo, agua y óxido de propileno, y en donde del 0.01 al 3% en peso, preferiblemente del 0.015 al 2% en peso, más preferiblemente del 0.02 al 1% en peso de S0 se compone del al menos un componente B.

18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en donde al menos un componente B es propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 3-metilbutanonitrilo, n-pentanonitrilo, 1-pentanol, 2-pentanol, 2-butanona, 2-pentanona, 2-hexanona, 4-metil-2-heptanona, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4-heptanona, 4,6- dimetil-2-heptanona, 2,6-dimetil-4,6-heptandiol, 2,4-dimetiloxazolina, 2,5-dimetiloxazolina, cis-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, trans-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a), o una combinación de dos o más de estos compuestos.

19. El proceso de la reivindicación 18, en donde la al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a) es un fosfato de alquilo tal como fosfato de tris-(2-etilhexilo), un alcohol nonílico tal como diisobutilcarbinol, un éster de alquilciclohexanol tal como 2-metil-ciclohexilacetato, una N,N-dialquilcarbonamida tal como N,N-dibutilpropionamida, una N-alquil-N-arilcarbonamida tal como N-etil-N-fenilbenzamida, un N,N-dialquilcarbamato tal como 2-etilhexil-N-butilcarbamato, una tetraalquilurea como tetra-n-butilurea, una cicloalquilurea como diexil propenurea, una fenilalquilurea como N,N-dibutil-N'-metil-N'-fenilurea, una N-alquil-2-pirrolidona tal como octil pirrolidona, una N-alquil caprolactama tal como n-octil caprolactama, o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Figura 1


(5)
(6)
(10)
(12)
A
B
C
D
E
S0
(9)
S01
(11)
S02
(7)
(8)
(14)
(1)
(22)
(15)
(13)
TL1
L1
(23)
S2
(16a)
J
H
S5
F
(20)
S4
(18)
S3
(17)
TL2
(19)
BL1
(2)
L2
(21)
S1
(16)
I
G
(3)
(4)
BL2
S4b