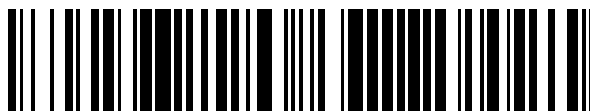


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 657**

51 Int. Cl.:

**C07D 301/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2015 PCT/EP2015/074839**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2016 WO16066629**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2015 E 15786922 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2019 EP 3212627**

54 Título: **Destilación parcial de una corriente**

30 Prioridad:

**27.10.2014 EP 14190535**

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

**25.05.2020**

73 Titular/es:

**BASF SE (50.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE y  
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 762 657 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 parcial de una corriente

5 La presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno en el que en una etapa posterior de recuperación del disolvente acetonitrilo, una corriente S1 que contiene el disolvente acetonitrilo y al menos un componente que tiene un punto de ebullición normal que es mayor al punto de ebullición normal del acetonitrilo, en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición octanol-agua ( $\log K_{OW}$ ) de 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 en relación con el peso total de S1 está en el intervalo de 0,01 a 25%. La corriente S3 se somete a un fraccionamiento vapor-líquido que comprende unidades de fraccionamiento acopladas en serie, y una corriente S4, obtenida del fraccionamiento vapor-líquido y agotada de al menos un componente B, opcionalmente después de un tratamiento adicional, se recicla como corriente de disolvente a la reacción de epoxidación.

15 Especialmente en procesos continuos a escala industrial para la epoxidación de propeno en acetonitrilo como disolvente, una de las características clave del proceso total es el reciclaje del disolvente nuevamente a la etapa de epoxidación. En el documento WO 2011/006990 A1 se describe un proceso ventajoso que permite reciclar eficazmente el acetonitrilo. Este documento describe un método para la separación del acetonitrilo del agua, método que puede incluirse ventajosamente en un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno en acetonitrilo como disolvente. Al llevar a cabo este proceso de epoxidación, se descubrió que aunque el proceso permite lograr 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 empleado para la reacción de epoxidación u obtenido durante la reacción de epoxidación como subproductos o productos secundarios o formado durante al menos una de las etapas de tratamiento que se llevan a cabo preferiblemente después de la reacción de epoxidación, puede tender a acumularse en la corriente de reciclaje del acetonitrilo. Estas impurezas pueden tender además a tener una influencia negativa en el rendimiento del catalizador heterogéneo que se emplea preferiblemente en el proceso de epoxidación, en particular un catalizador basado en zeolitas que tiene una estructura marco MWW y que contiene Ti. Tal disminución en el rendimiento puede observarse ya sea en una disminución en la selectividad y/o en la actividad del catalizador.

20 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención fue proporcionar un proceso continuo económicamente ventajoso para la preparación de óxido de propileno en acetonitrilo como disolvente que permita evitar esencialmente la acumulación de tales impurezas en el reciclaje de la corriente del disolvente acetonitrilo.

35 Normalmente, si tales impurezas se acumulan en una determinada 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 agotada de las impurezas. Sin embargo, en particular en los procesos a escala industrial, someter una corriente de reciclaje de disolventes a tales etapas de separación implica necesariamente una inversión considerable y un consumo de energía, debido a los caudales generalmente altos y los grandes aparatos resultantes.

40 Sin embargo, sorprendentemente, 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 separación de impurezas utilizando una unidad de fraccionamiento específicamente diseñada y sin tratar la mayor parte de esta corriente de reciclaje específica. Para las impurezas que se consideraron 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.

50 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, S0 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B, opcionalmente propeno y opcionalmente propano, en el que el punto de ebullición normal de al menos un componente B es más alto que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición octanol-agua ( $\log K_{OW}$ ) de al menos un componente B es mayor que cero;

(b) separar el óxido de propileno de S0, opcionalmente después de haber separado el propeno y opcionalmente el 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 el que el peso total de S3 con respecto al peso total de S1 está en el intervalo de 0,01 a 25%;

(d) someter a S3 a un fraccionamiento vapor-líquido en una primera unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de vapor S4a que se agota, en relación con S3, en al menos uno de al menos un componente B y obtener una corriente líquida de fondos S4b, y someter al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a a un fraccionamiento vapor-líquido en una segunda unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de

vapor S4c y una corriente líquida de fondos S4 que se agota, en relación con S4a, en al menos uno de al menos un componente B;

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

5

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.

10

En general, no existen restricciones específicas sobre cómo reacciona el propeno, opcionalmente mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno, siempre que la corriente S0 se obtenga dejando el aparato de reacción, cuya corriente S0 contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos otro componente B, y opcionalmente propeno y opcionalmente propano.

15

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 disponible comercialmente, que puede ser un propeno de grado polimérico o un propeno de grado químico. Típicamente, el propeno de grado polimérico 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% en peso. El propeno de grado químico típicamente tiene un contenido de propeno en el intervalo de 92 a 98% en peso y un contenido de propano en el intervalo de 2 a 8% en peso. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, una mezcla de propeno y propano se somete a la epoxidación 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% en peso. Por lo tanto, el proceso de la presente invención comprende preferiblemente

20

25

(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, S0 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B, propano y opcionalmente propeno, en el que el punto de ebullición normal de al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición octanol-agua ( $\log K_{ow}$ ) de al menos un componente B es mayor que cero.

30

35

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, al menos un catalizador adecuado comprende al menos una zeolita que, en particular, contiene Ti. Preferiblemente, al menos una zeolita que contiene Ti tiene una estructura marco MWW. Incluso más preferiblemente, esta zeolita que contiene Ti y que tiene una estructura marco MWW, denominada en lo sucesivo 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 marco MWW se denomina en lo sucesivo ZnTiMWW.

40

Los catalizadores, especialmente preferiblemente los catalizadores de zeolita de titanio y aún más preferiblemente TiMWW o ZnTiMWW, en particular ZnTiMWW, pueden emplearse como polvo, como gránulos, como microesferas, como cuerpos conformados que tienen, por ejemplo, la forma de pellas, cilindros, ruedas, estrellas, esferas, etc., o como extrudidos tales como 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.

45

50

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 se refiere al catalizador de ZnTiMWW preferido, es aún más preferido emplear este catalizador en forma de un micropolvo o en forma de un molde, en el que la moldura contiene preferiblemente dicho micropolvo.

55

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:

60

1. Un micropolvo, cuyas partículas tienen un valor  $Dv_{10}$  de al menos 2 micrómetros, dicho micropolvo comprende mesoporos que tienen un diámetro promedio de poro ( $4V/A$ ) en el intervalo de 2 a 50 nm de acuerdo con lo determinado por la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133, y que comprende, basado en el peso del micropolvo, al menos el 95% en peso de un material zeolítico microporoso libre de aluminio de estructura tipo MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW). Se entiende que el valor  $Dv_{10}$  se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 2 de la presente invención.

65

2. El micropolvo de la realización 1, que tiene un valor  $Dv_{10}$  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  $Dv_{50}$  en el intervalo de 7 a 25 micrómetros y un valor  $Dv_{90}$  en el intervalo de 26 a 85 micrómetros. Se entiende que los valores de  $Dv_{50}$  y  $Dv_{90}$  se determinan de acuerdo con el Ejemplo de referencia 2 de la presente invención.
4. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que los mesoporos tienen un diámetro promedio de poro (4 V/A) en el intervalo de 10 a 50 nm, preferiblemente de 15 a 40 nm, más preferiblemente de 20 a 30 nm, de acuerdo con lo determinado por la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133.
5. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente macroporos que tienen un diámetro promedio de poro (4V/A) en el intervalo de más de 50 nm, dichos macroporos tienen preferiblemente un diámetro promedio de poro en el intervalo de 0,05 a 3 micrómetros, de acuerdo con lo determinado por la porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133.
6. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que los microporos del ZnTiMWW tienen un diámetro promedio de poro en el intervalo de 1,10 a 1,16 nanómetros como se determina por adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma DIN 66135.
7. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 6, que comprende, basado en el peso del micropolvo, al menos 99% en peso, preferiblemente al menos 99,7% en peso de ZnTiMWW.
8. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que 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 de ZnTiMWW.
9. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que 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 de ZnTiMWW.
10. El micropolvo de cualquiera de las realizaciones 1 a 9, que tiene una cristalinidad, como 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, basado en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos del 0,001% en peso, preferiblemente menos del 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 seleccionado 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, basado en el peso total del micropolvo y calculado como elemento, menos del 0,1% en peso, preferiblemente menos del 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 aerosol en polvo, preferiblemente obtenible u obtenido por secado por aspersión.

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

1. Una moldura, que comprende un material zeolítico microporoso libre de aluminio con un tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), comprendiendo dicha moldura preferiblemente un micropolvo que comprende, basado en el peso del micropolvo, al menos 95% en peso de un material microporoso zeolítico libre de aluminio de tipo de estructura MWW que contiene titanio y zinc (ZnTiMWW), dicha moldura comprende más preferiblemente el micropolvo de acuerdo con cualquiera de las realizaciones del micropolvo 1 a 14 como se describió anteriormente, la moldura comprende además al menos un aglutinante, preferiblemente un aglutinante de sílice.
2. La moldura de la realización 1, que comprende mesoporos que tienen un diámetro promedio de poro en el intervalo de 4 a 40 nm, preferiblemente de 20 a 30 nm como se determina por porosimetría de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133.
3. La moldura de la realización 1 o 2, que tiene una cristalinidad, como se determina por análisis de XRD, de al menos 55%, preferiblemente en el intervalo de 55 a 75%.
4. La moldura de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, que comprende el micropolvo en una cantidad en el intervalo del 70 al 80% en peso y el aglutinante de sílice en una cantidad del 30 al 20% en peso, el micropolvo junto con el aglutinante de sílice que constituye al menos el 99% en peso de la moldura, en el que la moldura tiene una concentración de grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si como máximo del 6%, preferiblemente como máximo del 3%, como se determina de acuerdo con RMN de  $^{29}\text{Si}$  con MAS. Se entiende que la concentración de los grupos silanol se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 3 de la presente invención.
5. La moldura de cualquiera de las realizaciones 1 a 4, que es una hebra 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 ensayo de resistencia al aplastamiento Z2.5/TS1S de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo de referencia 4 de la presente invención.
6. La moldura de cualquiera de las realizaciones 1 a 5, el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de dicha moldura comprende 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,

con x en cualquiera de los picos siendo 1,5, preferiblemente 1,0, más preferiblemente 0,5,

en el que 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 pico de los picos 1 y 2 y  $[a_4 + a_5 + a_6]$  es la suma de las áreas de pico de los picos 4, 5 y 6, y  $a_3$  es el área del pico del pico 3. Estas características de RMN de  $^{29}\text{Si}$  se entienden como determinadas de acuerdo con el Ejemplo de referencia 5 de la presente invención.

7. La moldura 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. Se entiende que la absorción de agua se determina de acuerdo con el Ejemplo de referencia 6 de la presente invención.

8. La moldura de cualquiera de las realizaciones 1 a 7, el espectro infrarrojo de dicha moldura comprende una banda en la región de  $3746 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  y una banda en la región de  $3678 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$ , en el que la relación de intensidad de la banda en la región de  $3746 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  con respecto a la banda en la región de  $3678 \text{ cm}^{-1} \pm 20 \text{ cm}^{-1}$  es como máximo 1,5, preferiblemente como máximo 1,4, más preferiblemente como máximo 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 proceso preferido para la preparación de un catalizador de ZnTiMWW preferido y la caracterización respectiva de este catalizador de 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 el que en (a), el propeno se hace reaccionar con peróxido de hidrógeno 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).

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

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

En general, la reacción en (a) puede llevarse a cabo de cualquier manera apropiada. Así, por ejemplo, puede llevarse a cabo en un reactor discontinuo o en al menos un reactor de funcionamiento semicontinuo o en al menos un reactor de funcionamiento continuo. Se prefiere el modo continuo de operación, en el que 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 de forma continua o escalonada para permitir una conversión constante de peróxido de hidrógeno como se determina en la corriente S0 que sale del reactor en el que se lleva a cabo la reacción de epoxidación en (a). Preferiblemente, la reacción en (a) se lleva a cabo en al menos un reactor de funcionamiento continuo tal como un reactor de tubo o un reactor de haz de tubos que contiene preferiblemente al menos una camisa de enfriamiento que rodea al menos un tubo. Si la reacción en (a) se lleva a cabo en dicho reactor que contiene al menos una camisa de enfriamiento, el término "temperatura de reacción" tal como se usa en el presente documento se refiere a la temperatura del medio de enfriamiento cuando entra en la camisa de enfriamiento. Generalmente, debido a la desactivación del catalizador, la temperatura de reacción aumenta de forma continua o gradual. Preferiblemente, la temperatura de reacción se incrementa continua o gradualmente en 1 °C/d como máximo, más preferiblemente en menos de 1 °C/d. Preferiblemente, la conversión de peróxido de hidrógeno que preferiblemente se mantiene 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 preferida de conversión de peróxido de hidrógeno se describe en el Ejemplo 1, sección 1.1 a) a continuación. 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 hay fase gaseosa presente en al menos un reactor en el que 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 en al menos un reactor en el que se lleva a cabo la epoxidación en (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 se pasa al menos a un reactor se ajusta de modo que la concentración de peróxido de hidrógeno de la corriente total que se pasa a al menos un reactor en el que 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, basado en el peso total de la corriente total.

Preferiblemente, la corriente total pasada a 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, 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 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 otro componente B, opcionalmente propano, opcionalmente propeno y peróxido de hidrógeno sin reaccionar;

(a2) separar el óxido de propileno de S0-a1, obteniendo una corriente S0-a2-1 enriquecida en óxido de propileno y agotada en peróxido de hidrógeno, y una corriente S0-a2-2 agotada en 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 en el que se obtiene una corriente S0-a3 que sale del aparato de reacción, S0-a3 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, opcionalmente al menos un componente B adicional, opcionalmente propano y opcionalmente propeno;

en el que S0-a1 y/o S0-a3 contienen al menos un componente B adicional y en el que el punto de ebullición normal de al menos un componente B es más alto que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición octanol-agua ( $\log K_{ow}$ ) de 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 mezclado con propano que preferiblemente se mezcla en (a3).

Preferiblemente, las corrientes S0-a2-1 y S0-a3 juntas constituyen la corriente S0 de acuerdo con 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) por cualquier método adecuado. El peróxido de hidrógeno se separa preferiblemente por 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, basado en el peso total de la corriente superior, que preferiblemente no contiene esencialmente peróxido de hidrógeno.

Además, 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 platos teóricos y se opera a una presión en la parte superior de la torre en un intervalo 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 los fondos 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 respecta al propeno que se introduce preferiblemente en el reactor utilizado en (a3), se hace referencia al propeno ya discutido anteriormente en el contexto de (a). Así, por ejemplo, se puede usar propeno de grado químico o propeno de grado polimérico, prefiriéndose el propeno de grado polimérico. 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), sea al menos 65%, más preferiblemente al menos 70%, más preferiblemente al menos 75%.

Dependiendo de las condiciones específicas de epoxidación en (a), S0 puede contener cualquier cantidad concebible de óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos otro componente 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 consiste 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 consisten 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 consiste 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 el que de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,015 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,02 a 1 ppm en peso de S0 consiste en al menos un componente B.

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

Normalmente, 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 tratamiento que se llevan a cabo preferiblemente más adelante de (a) y que se acumula si ciertas corrientes de proceso del proceso integrado preferido se reciclan en (a), y/o está contenido como una impureza en al menos uno de los materiales de partida empleados en (a) tal como una impureza en el acetonitrilo o una impureza en el peróxido de hidrógeno.

Preferiblemente, al menos un componente B es propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 3-metilbutanonitrilo, n-pentanitrilo, 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-dimetiloxazolona, 2,5-dimetiloxazolona, cis-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, trans-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, acetaldehído, propionaldehído, 2-butanona, al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a), o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Preferiblemente, 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, acetaldehído, propionaldehído, 2-butanona o una combinación de dos o más de estos compuestos. Más preferiblemente, 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, 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. También preferiblemente, al menos un componente B incluye una combinación de siete o más de estos compuestos, más preferiblemente una combinación de ocho o más de estos compuestos. Más preferiblemente, al menos un componente B incluye una combinación de propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4-heptanona, acetaldehído y propionaldehído. También preferiblemente, al menos un componente B incluye una combinación de nueve o más de estos compuestos. Más preferiblemente, al menos un componente B incluye una combinación de propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4-heptanona, acetaldehído, propionaldehído y 2-butanona.

Con respecto a al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a), esta impureza es al menos preferiblemente un fosfato de alquilo tal como tris-(2-etilhexil)fosfato, un alcohol noílico tal como diisobutilcarbinol, un éster de alquilociclohexanol tal como 2-metil-ciclohexilacetato, una N,N-dialquil-carbonamida tal como N,N-dibutilpropionamida, una N-alquil-N-aril-carbonamida tal como N-etil-N-fenilbenzamida, un N,N-dialquil carbamato tal como 2-etilhexil-N-butilcarbamato, una tetraalquilurea tal como tetra-n-butilurea, una cicloalquilurea tal como dihexilpropenourea, una fenilalquilurea tal como N,N-dibutil-N'-metil-N'-fenilurea, una N-alquil-2-pirrolidona tal como octilpirrolidona, una N-alquilcaprolactama tal como n-octilcaprolactama, compuestos alquil aromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, dibutil-amina, dibutilformamida, 1-butanol, aldehído butírico, 2-etilhexanol, 2-etilanttraquinona, 2-etil-5,6,7,8-tetrahidroantra-quinona, o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Es concebible que el propeno reaccionante, mezclado con propano, con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, dicho catalizador heterogéneo comprenda 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 la 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 mezclas respectivas que se someten a condiciones de epoxidación en (a), como en (a1) y/o (a3). Preferiblemente, 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, en el que preferiblemente al menos una de las al menos una sal de potasio es una sal de potasio orgánica. Más preferiblemente, 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, hidrogenofosfato de dipotásico, dihidrogenofosfato de potasio, al menos una 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 una de al menos una de las sales inorgánicas de potasio y de al menos una de al menos una de las sales orgánicas de potasio. Más preferiblemente, al menos una sal de potasio se selecciona del grupo que consiste en al menos una sal de inorgánica de potasio seleccionada del grupo que consiste en hidróxido de potasio, cloruro de potasio, nitrato de potasio, al menos una sal orgánica de potasio 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 de las sales inorgánicas de potasio y al menos una de al menos una de las sales orgánicas de potasio.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un proceso en el que (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 otro componente B, opcionalmente propeno y opcionalmente propano, en el que el punto de ebullición normal de al menos un componente B es mayor que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición octanol-agua ( $\log K_{ow}$ ) de 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, se agota en óxido de propileno y que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B. Si S0 contiene además propeno y/o propano, se prefiere que el propeno y/o el propano también se separen de S0 para obtener una corriente S1 que, en comparación 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, obteniéndose una corriente S1 que, en comparación con S0 se agota en óxido de propileno y oxígeno y que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B. Preferiblemente, el S0 obtenido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención contiene propeno, propano y opcionalmente oxígeno y aparte del óxido de propileno, el propeno, el propano y opcionalmente el 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.

En cuanto 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 concebibles 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 el óxido de propileno de S0 para obtener S1. La corriente separada enriquecida en propeno y/o propano y opcionalmente oxígeno se somete preferiblemente a etapas de separación y/o etapas de tratamiento adecuadas de las que 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 donde se separan el propeno y opcionalmente el propano. Si S0 contiene además 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 como se describió anteriormente, que comprende (b) separar el óxido de propileno de S0, después de haber separado el propeno y opcionalmente el propano, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B. Además, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende (b) separar el óxido de propileno de S0, después de haber separado el propeno y el propano, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B. También, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende (b) separar el óxido de propileno de S0, después de haber separado el propeno, el propano y opcionalmente el oxígeno, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B. También, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, que comprende (b)



separar el óxido de propileno de S0, después de haber separado el propeno, el propano y el oxígeno, obteniendo una corriente S1 que contiene acetonitrilo, agua y al menos un componente adicional B.

5 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 en S0, se separen de S0 para obtener una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y al menos un componente B cuya corriente S01 está agotada en propeno, opcionalmente propano y oxígeno; y además comprende 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 agotada en óxido de propileno.

10 Con respecto a la separación en (I), no existen restricciones específicas. Preferiblemente, la separación se lleva a cabo de manera 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 consiste 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. A partir de esta torre de destilación, S01 se obtiene preferiblemente como corriente de los fondos. Preferiblemente, esta torre de destilación tiene de 10 a 30, más preferiblemente de 15 a 25 platos teóricos. La torre de destilación se opera preferiblemente a una presión superior de 0,5 a 1,2 bar, más preferiblemente de 0,7 a 1,1 bar. Para facilitar dicha tarea de separación, se encontró que es ventajoso agregar acetonitrilo líquido o una mezcla líquida de acetonitrilo con agua en 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 fondo de la torre de destilación empleada preferiblemente en la etapa (II). También es concebible que la corriente TL2 descrita a continuación o una porción 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 respecto al peso de la corriente S0 alimentada a la torre de destilación y para ser separada en la torre de destilación está en el intervalo de 1:1 a 4:1 preferiblemente de 1,5:1 a 3:1. La temperatura del reflujo externo está generalmente 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) consiste en propeno, oxígeno, y opcionalmente propano. Dependiendo de su contenido de oxígeno, esta corriente superior se puede pasar a una etapa de tratamiento adecuada adicional en la que el contenido de oxígeno se reduce adecuadamente para permitir, por ejemplo, reciclar la corriente agotada de oxígeno para ser reciclada a una o más etapas del presente invención, tal como un material de partida para la etapa (a) del proceso de la invención, tal como la etapa (a1) o la etapa (a3), o como parte de la corriente P descrita 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 comprendan cobre en forma elemental y/u oxidada en un soporte, en el que el cobre está presente en el soporte en una cantidad de 30 a 80% en peso basado en todo el catalizador 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 (correspondientes al documento 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 la que se obtiene una corriente líquida que consiste esencialmente en propeno y opcionalmente propano y acetonitrilo y que contiene pequeñas cantidades 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 aumenta mientras aún está en un intervalo para que la mezcla no sea inflamable. Esta corriente enriquecida con oxígeno se somete a hidrogenación.

55 Como se mencionó anteriormente, antes de usar la corriente S01 como corriente S1 de acuerdo con la presente invención, se prefiere especialmente separar el 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 manera que preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso de S02 consiste 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 platos teóricos. La torre de destilación se opera preferiblemente a una presión superior de 0,2 a 2 bar, más preferiblemente de 0,4 a 1 bar. Opcionalmente, se puede agregar 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 extractor. De acuerdo con una realización del proceso de la presente invención, la separación de acuerdo con la etapa (III) se puede llevar a cabo mediante

- la introducción de S01 en una columna de destilación extractiva;
- adicionalmente la introducción de un disolvente de extracción polar o una mezcla de dos o más de los mismos, preferiblemente agua, en dicha columna de destilación extractiva;
- destilación de óxido de propileno en la cabeza de dicha columna de destilación extractiva como corriente superior, en la que la corriente superior comprende solo pequeñas cantidades de acetonitrilo, tales como 500 ppm o menos;
- la compresión de dicha corriente superior obtenida por encima en la etapa anterior por medio de al menos un compresor para producir un vapor comprimido;
- la condensación del vapor comprimido obtenido en la etapa anterior y devolver al menos parte del calor de condensación a al menos un intercambiador de calor empleado en la columna de destilación extractiva.

A partir 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, el S02 se obtiene preferiblemente como corriente de los fondos que contiene preferiblemente 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, basado 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 más dicha fracción de óxido de propileno, por ejemplo en al menos una etapa de destilación adicional.

De la torre de destilación de acuerdo con (II) u opcionalmente de 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 el que (b) comprende

(I) separar el propeno, opcionalmente junto con el propano, y el oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en S0, de S0, obteniendo una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en el que preferiblemente al menos 99 el% en peso de S01 consiste en acetonitrilo, agua, al menos un componente B y óxido de propileno; en el que para la separación, preferiblemente se usa una unidad de fraccionamiento, en la que 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 el óxido de propileno del S01, obteniendo una corriente S02 enriquecida en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en el que preferiblemente al menos el 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, y en el que la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1.

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

Preferiblemente, del 90 al 99,9% en peso, más preferiblemente del 95 al 99,8% en peso, más preferiblemente del 99 al 99,7% en peso de S1 consiste en acetonitrilo y agua, y preferiblemente del 0,01 al 5% en peso, más preferiblemente de 0,015 a 3% en peso, más preferiblemente de 0,02 a 2% en peso de S1 consiste 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 del 15 al 35%, más preferiblemente del 20 al 35% de S02 y se añaden preferiblemente en la parte superior de la unidad de fraccionamiento usada en (I).

Etapa o etapas adicionales opcionales comprendidas en (b)

Dependiendo de las condiciones específicas durante las etapas mas adelante del proceso de la presente invención, a saber, las etapas (a), (I) y (II), la corriente de los fondos 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 los fondos 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, basado en el peso de la corriente de los fondos. Con el fin de reducir el contenido de hidroperóxido y, por lo tanto, evitar la acumulación de los hidroperóxidos que se cree que posiblemente tengan una influencia perjudicial en cuanto a la formación de subproductos indeseables y aspectos de seguridad basado en la descomposición de los hidroperóxidos en cuestión, es concebible someter dicha corriente de los fondos obtenida de la torre de destilación de acuerdo con (II) a al menos una etapa más de proceso. Dicha acumulación ocurre especialmente si se realiza el proceso inventivo altamente integrado. Si bien todos los métodos adecuados para eliminar al menos parcialmente estos hidroperóxidos son concebibles, se prefiere especialmente reducir catalíticamente, preferiblemente hidrogenar catalíticamente los hidroperóxidos. Como catalizador adecuado, puede mencionarse 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, a saber, 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 intervalo de 1 a 100 bar (abs), preferiblemente de 1 a 10 bar (abs), y la temperatura durante la hidrogenación está típicamente en el intervalo 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, lo cual es preferible, el tiempo de permanencia del líquido que pasa a través del reactor de hidrogenación generalmente está en el intervalo de 1 segundo (s) a 1 hora (h), preferiblemente de 10 s a 20 minutos (min), en particular de 30 s a 5 min. Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas para reducir, preferiblemente hidrogenando la corriente de los fondos 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 un 95% en peso de acetonitrilo y agua, basado en el peso total de la corriente de los fondos, en la que la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es preferiblemente mayor que 1:1. Generalmente, es concebible usar esta corriente obtenida de la hidrogenación y preferiblemente la separación del catalizador como corriente S1 de la presente invención.

Dependiendo de las condiciones específicas durante las etapas posteriores de la presente invención, es decir, las etapas (a), (I) y (II), y la reducción, preferiblemente la etapa de hidrogenación, la corriente obtenida de la reducción, preferiblemente hidrogenación puede contener ciertas cantidades de acetaldehído y, opcionalmente, otros livianos que entran en ebullición 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 otros livianos que entran en ebullición en total, basado en el peso total de esta corriente. Para reducir el contenido de acetaldehído y, opcionalmente, el contenido con respecto a los otros livianos que entran en ebullición y, por lo tanto, para evitar la acumulación de estos compuestos, que ocurre especialmente si se realiza el proceso altamente integrado de la invención, se prefiere someter esta corriente al menos a una etapa más de proceso. Si bien todos los métodos adecuados para eliminar al menos parcialmente el acetaldehído son concebibles, se prefiere especialmente separar el acetaldehído al menos parcialmente de la corriente por destilación. La separación de acuerdo con 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 platos teóricos. La torre de destilación se opera preferiblemente a una presión superior en el intervalo de 0,7 a 2 bar, más preferiblemente de 1,1 a 2 bar.

A partir de esta torre de destilación, se obtiene una corriente de los fondos que contiene preferiblemente 200 ppm en peso como máximo, preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 50 ppm en peso como máximo de acetaldehído y otros livianos que entran en ebullición en total, basado en el peso de la corriente de los fondos. 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 los fondos consiste 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 los fondos consiste en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, y en el que la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1. Generalmente, es concebible usar esta corriente de los fondos como corriente S1 en el proceso de la presente invención. De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, no se realiza dicha etapa de destilación.

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

(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 los fondos,

en el que la corriente hidrogenada obtenida de (IIIa) o la corriente de los fondos 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 el que (b) comprende además

(IIIa) someter la corriente obtenida de (II) a hidrogenación, obtener la corriente S1 y someter S1 a la etapa (c).

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

(IIIb) someter la corriente obtenida de (II) a una etapa de destilación, preferiblemente llevada a cabo en una columna de destilación operada a una presión máxima de 0,7 a 2 bar, más preferiblemente de 1,1 a 2 bar, para obtener la corriente S1 y someter S1 a la etapa (c).

Además, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que (b) comprende además

(IIIa) someter la corriente S02 obtenida de (II) a una etapa de hidrogenación, preferiblemente a una etapa de hidrogenación catalítica, siendo el catalizador preferiblemente un catalizador heterogéneo que comprende Ru, Ni, Pd, Pt, individualmente o como una mezcla de dos o más de los mismos, como metal activo sobre un material de soporte adecuado, en particular Pd sobre carbón activado; dicha hidrogenación se lleva a cabo 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 (IIIa) a una etapa de destilación, preferiblemente realizada en una columna de destilación operada a una presión máxima de 0,7 a 2 bar, más preferiblemente de 1,1 a 2 bar, a la corriente obtenida S1 y someter S1 a la etapa (c).

Como se mencionó 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 la que la corriente S3 se somete, como la corriente parcial de la presente invención, a la etapa (d) como se discute a continuación. El término "se divide en dos corrientes" como se usa en este contexto de la presente invención generalmente abarca realizaciones de acuerdo con las cuales la corriente S1 se divide en más de dos corrientes siempre que se obtengan las corrientes S2 y S3 como se define en el presente documento. No existen restricciones específicas sobre qué porción de S1 está separada como S3. Preferiblemente, el peso total de S3 con respecto al peso total de S1 es inferior al 50%, más preferiblemente inferior al 40%, más preferiblemente inferior al 30%. Más preferiblemente, el peso total de S3 en relación con el peso total de S1 es al menos 0,01%. Más preferiblemente, el peso total de S3 en relación con el 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 7,5%. Los intervalos 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% o de 4,5 a 5,5% o de 5,0 a 6,0% o de 5,5 a 6,5% o de 6,0 a 7,0% o de 6,5 a 7,5%.

#### Etapa (d)

De acuerdo con la etapa (d) del proceso de la presente invención, la corriente S3 se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una primera unidad de fraccionamiento, obteniéndose una corriente de fracción de vapor S4a que se agota, en relación con S3, en al menos uno de al menos un componente B y obtener una corriente líquida de fondos S4b, en la que al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una segunda unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de vapor S4c y una corriente de los fondos líquida S4 agotada, en relación con S4a, de al menos uno de al menos un componente B.

En general, se encontró que usar para la separación de impurezas de acuerdo con la presente invención una unidad de fraccionamiento que comprende una sola columna de destilación, ya conduce a excelentes resultados con respecto a la mayoría de las impurezas. Sin embargo, se encontró que, en vista de la complejidad del espectro de las impurezas comprendidas en la corriente S1, aunque solo en trazas, se obtienen resultados aún mejores cuando se usan dos unidades de fraccionamiento acopladas en serie. En particular, se encontró que si bien la primera unidad de fraccionamiento es especialmente útil para separar impurezas que tienen un punto de ebullición comparativamente alto, que incluyen, por ejemplo, propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol y/o 2,6-dimetil-4-heptanona, la segunda unidad de fraccionamiento es especialmente útil para separar impurezas que tienen un punto de ebullición comparativamente alto, que incluye, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído o 2-butanona. Por lo tanto, usando las dos unidades de fraccionamiento acopladas en serie, fue posible separar esencialmente todas las impurezas que, cuando se acumulan en el curso de un proceso continuo para preparar óxido de propileno, tienden a tener una influencia negativa en el rendimiento del catalizador heterogéneo que es preferiblemente empleado en el proceso de epoxidación, en particular un catalizador basado en zeolita que tiene una estructura marco MWW y que contiene Ti.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (d), la corriente S3 se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una primera unidad de fraccionamiento, obteniéndose una corriente de fracción de vapor S4a que se agota, en relación con S3, en al menos uno de al menos un componente B, al menos uno de al menos un componente B comprende propionitrilo, o 1-nitropropano, o 2-nitropropano, o 2,6-dimetil-4-heptanol, o 4,6-dimetil-2-heptanol, o 2,6-dimetil-4-heptanona, o una combinación de dos, tres, cuatro, cinco o seis de los mismos, y obtener una corriente líquida de fondos S4b, en la que al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una segunda unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de vapor S4c y una corriente líquida de fondos S4 que se agota, en relación con S4a, en al menos uno de al menos un componente B, al menos uno de al menos un componente B comprende acetaldehído, o propionaldehído, o 2-butanona, o una combinación de dos o tres de los mismos.

El término "S4a que se agota, con respecto a S3, en al menos uno de al menos un componente B" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una corriente S4a en la que la cantidad de al menos uno de al menos un componente B es menor que la cantidad respectiva de al menos uno de al menos un componente B en la corriente S3. El término "S4 que se agota, en relación con S4a, en al menos uno de al menos un componente B" como se usa en este contexto de la presente invención se refiere a una corriente S4 en la que la cantidad de al menos uno de al menos un componente B es menor que la cantidad respectiva de al menos uno de al menos un componente B en la corriente S4a.

Además, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (d), la corriente S3, que comprende 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, tres, cuatro, cinco o seis de los mismos, y que además comprende acetaldehído, o propionaldehído, o 2-butanona, o una combinación de dos o tres de los mismos, se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una primera unidad de fraccionamiento, obteniéndose una corriente de fracción de vapor S4a que se agota, en relación con S3, en propionitrilo, o 1-nitropropano, o 2-nitropropano, o 2,6-dimetil-4-heptanol, o 4,6-dimetil-2-heptanol, o 2,6-dimetil-4-heptanona, o una combinación de dos, tres, cuatro, cinco o seis, y obtener una corriente líquida de fondos S4b, en la que al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una segunda unidad de fraccionamiento, obteniéndose una corriente de fracción de vapor S4c y una corriente líquida de fondos S4 que se agota, con respecto a S4a, de acetaldehído, o propionaldehído, o 2-butanona, o una combinación de dos o tres de los mismos.

En particular, se encontró que si se usa la configuración de las dos unidades de fraccionamiento acopladas en serie, además de las impurezas que tienen un punto de ebullición comparativamente alto, que incluye, por ejemplo, propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol y/o 2,6-dimetil-4-heptanona, otro compuesto que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo que incluye, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído o 2-butanona, puede separarse adecuadamente de S3, en el que, con respecto a S3, la cantidad respectiva de dicho compuesto en S4 está en el intervalo de 10 a 70%, preferiblemente de 15 a 60%.

En general, no existen restricciones específicas con respecto a la etapa (d) siempre que se obtenga una corriente líquida de fondos S4 que se agote de al menos un componente B y que pueda retroalimentarse en el proceso de la presente invención. Sorprendentemente, sin embargo, se encontró que es especialmente preferido si la concentración de acetonitrilo de la corriente líquida de fondos S4b está en un intervalo específico. Se encontró que este intervalo específico permite mantener la concentración de acetonitrilo en la corriente líquida de fondos S4b tan baja como sea posible, evitando así una pérdida demasiado alta de acetonitrilo, y simultáneamente separar una cantidad muy alta de al menos un componente B a través de la corriente líquida de fondos S4b. Este intervalo específico de la concentración del acetonitrilo en la corriente líquida de fondos 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 primera unidad de fraccionamiento de modo que de 10 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en acetonitrilo. Más preferiblemente, en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la primera unidad de fraccionamiento de modo que de 10 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en acetonitrilo y 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,25 a 5% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en al menos un componente adicional B.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferiblemente al proceso como se describió anteriormente, en el que en (c), el peso total de S3 en relación con el peso total de S1 está en el intervalo de 0,5 a 7,5% y en el que en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la primera unidad de fraccionamiento de modo que de 10 a 25% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consista en acetonitrilo. Más preferiblemente, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (c), el peso total de S3 en relación con el peso total de S1 está en el intervalo de 0,5 a 7,5% y en el que en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la primera unidad de fraccionamiento de modo que de 10 a 25% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en acetonitrilo y de 0,25 a 5% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en al menos uno más componentes B.

En general, no existen restricciones específicas sobre cómo se lleva a cabo el fraccionamiento vapor-líquido en la primera unidad de fraccionamiento siempre que se logre la concentración de acetonitrilo mencionada anteriormente en la corriente líquida de fondos S4b. En particular, la presión y/o la temperatura y/o el número de platos teóricos de la unidad de fraccionamiento y/o la relación de reflujo serán ajustadas adecuadamente por la persona experta.

Preferiblemente en (d), el fraccionamiento vapor-líquido se lleva a cabo en la primera unidad de fraccionamiento a una presión absoluta en la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento en el intervalo de 0,5 a 5 bar, más preferiblemente de 0,75 a 2 bar, más preferiblemente de 1 a 1,5.

Preferiblemente, en (d), el número de platos teóricos de la primera 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 concebible de la presente invención, la primera unidad de fraccionamiento en (d) se opera con reflujo. Aunque generalmente es posible usar cualquier corriente adecuada como reflujo, puede preferirse usar una porción de S4a, preferiblemente después de la condensación, como reflujo. La relación de reflujo puede estar

en el intervalo de 0,01:1 a 10:1, tal como de 0,1:1 a 5:1, o de 0,5:1 a 2:1. El término "relación de reflujo", como se usa en este contexto, se define como la relación del flujo de reflujo con respecto a S4a y es una medida de cuánto del material que sube por la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento se devuelve a la primera unidad de fraccionamiento como reflujo

5 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la primera unidad de fraccionamiento en (d) se opera sin reflujo. De acuerdo con esta realización, se prefiere alimentar la corriente S3 a la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento. En este caso, en general es posible operar la primera unidad de fraccionamiento como una unidad de extracción con intercambiador de calor o como una unidad de extracción sin intercambiador de calor.

10 Si la primera unidad de fraccionamiento está diseñada como una unidad de extracción con intercambiador de calor, se prefiere que al menos un intercambiador de calor esté dispuesto adecuadamente en los fondos de la primera unidad de fraccionamiento para permitir la evaporación de la corriente de los fondos de la primera unidad de fraccionamiento en la que el vapor de extracción se genera internamente. Si la primera unidad de fraccionamiento está diseñada como una unidad de extracción sin intercambiador de calor, se prefiere que se emplee al menos una corriente de alimentación de vapor externa como vapor de extracción y para omitir al menos un intercambiador de calor dispuesto en los fondos de la primera unidad de fraccionamiento. Generalmente, es posible combinar al menos un intercambiador de calor dispuesto en los fondos de la primera unidad de fraccionamiento y al menos una corriente externa de alimentación de vapor. Preferiblemente, en el caso de que la primera unidad de fraccionamiento se opere sin reflujo, la primera unidad de fraccionamiento se opera como una unidad de extracción con intercambiador de calor.

20 En general, de 1 a 10%, preferiblemente de 2 a 5% de la corriente S3 sometida a la primera unidad de fraccionamiento se eliminan a través de la corriente líquida de fondos S4b. La corriente líquida de fondos S4b obtenida de la primera unidad de fraccionamiento de acuerdo con (d) generalmente puede someterse a etapas de tratamiento adicionales. Por ejemplo, es posible separar adecuadamente acetonitrilo de S4b. Además, puede ser posible que la corriente líquida de fondos comprenda o consista en dos fases líquidas en las que la fase inferior que consiste esencialmente en acetonitrilo y agua se puede procesar para minimizar las pérdidas de acetonitrilo en el curso de la etapa (d). Si está presente, la fase orgánica superior generalmente representa menos de 10% en peso de la cantidad total de la corriente de los fondos. Preferiblemente, la corriente líquida de fondos S4b, opcionalmente después de una separación adicional de acetonitrilo, se descarta, y dado que S3 se separa de S2 preferiblemente constituye solo una porción menor de S2, porción menor que sorprendentemente previene eficazmente la acumulación de la concentración de al menos un componente B en el proceso altamente integrado de la presente invención, y dado que solo una pequeña porción de S3 se elimina a través de S4b, simplemente descartando S4b incluso sin ningún tratamiento adicional es económicamente ventajoso.

35 Preferiblemente en (d), se someten al menos 75% en peso, más preferiblemente al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso de la corriente de fracción de vapor S4a al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento. Más preferiblemente en (d), de 95 a 100% en peso, más preferiblemente de 99 a 100% en peso, más preferiblemente de 99,9 a 100% en peso de la corriente de fracción de vapor S4a se somete al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento. Más preferiblemente, la corriente de fracción de vapor S4a obtenida de la primera unidad de fraccionamiento se somete completamente al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento.

45 Aunque generalmente es posible condensar al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a antes de someterla a la segunda unidad de fraccionamiento, se prefiere no condensar la corriente de fracción de vapor S4a antes de someterla a la segunda unidad de fraccionamiento.

50 En general, no hay restricciones específicas donde al menos parte de la corriente S4a se alimenta a la segunda unidad de fraccionamiento. Preferiblemente, al menos parte de la corriente S4a se alimenta a la parte inferior de la segunda unidad de fraccionamiento, preferiblemente a los fondos de la segunda unidad de fraccionamiento.

Preferiblemente, la segunda unidad de fraccionamiento se opera a una presión absoluta en el fondo de la segunda unidad de fraccionamiento en el intervalo de 65 a 95%, más preferiblemente de 70 a 90%, más preferiblemente de 75 a 85% de la presión en la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento

55 Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se definió anteriormente, en el que S3 se alimenta a la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento y al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se alimenta al fondo de la segunda unidad de fraccionamiento, en la que en (d), la primera unidad de fraccionamiento se opera a una presión absoluta en la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento en el intervalo de 0,5 a 5 bar, preferiblemente de 0,75 a 2 bar, más preferiblemente de 1 a 1,5 bar, y en la que la segunda unidad de fraccionamiento se opera a una presión absoluta en el fondo de la segunda unidad de fraccionamiento en el intervalo de 65 a 95%, preferiblemente de 70 a 90%, más preferiblemente de 75 a 85% de la presión en la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento.

65 Preferiblemente, en (d), el número de platos teóricos de la segunda unidad de fraccionamiento está en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente de 3 a 50, más preferiblemente de 5 a 30.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la segunda unidad de fraccionamiento en (d) se opera con reflujo. Aunque generalmente es posible usar cualquier corriente adecuada como reflujo, se prefiere usar una porción de S4c, preferiblemente después de la condensación, como reflujo. Preferiblemente, la relación de reflujo está en el intervalo de 0,5:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,7:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,9:1 a 1:1. El término "relación de reflujo" como se usa en este contexto se define como la relación del flujo de reflujo con respecto a S4c y es una medida de cuánto del material que sube por la parte superior de la segunda unidad de fraccionamiento retorna a la segunda unidad de fraccionamiento como reflujo.

De acuerdo con una realización concebible de la presente invención, la segunda unidad de fraccionamiento en (d) se opera sin reflujo. De acuerdo con esta realización, se prefiere alimentar al menos parte de la corriente S4a a la parte superior de la segunda unidad de fraccionamiento. En este caso, en general es posible operar la segunda unidad de fraccionamiento como una unidad de extracción con intercambiador de calor o como una unidad de extracción sin intercambiador de calor. Si la segunda unidad de fraccionamiento está diseñada como una unidad de extracción con intercambiador de calor, se prefiere que al menos un intercambiador de calor esté dispuesto adecuadamente en los fondos de la segunda unidad de fraccionamiento para permitir la evaporación de la corriente de los fondos de la segunda unidad de fraccionamiento en la que el vapor de extracción se genera internamente. Si la segunda unidad de fraccionamiento está diseñada como una unidad de extracción sin intercambiador de calor, se prefiere que al menos una corriente de alimentación de vapor externa se emplee como vapor de extracción y omitir al menos un intercambiador de calor dispuesto en los fondos de la segunda unidad de fraccionamiento. Generalmente, es posible combinar al menos un intercambiador de calor dispuesto en fondos de la segunda unidad de fraccionamiento y al menos una corriente externa de alimentación de vapor. Preferiblemente, en el caso de que la segunda unidad de fraccionamiento se opere con reflujo, la segunda unidad de fraccionamiento se opera como una unidad de extracción sin intercambiador de calor.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que en (d), la primera unidad de fraccionamiento se opera sin reflujo, al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se somete al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento que preferiblemente no se condensa antes de someterla al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento, y la segunda unidad de fraccionamiento se opera con reflujo, en la que se usa una fracción de la corriente de fracción de vapor S4c, después de la condensación, como reflujo y en el que la relación de reflujo está preferiblemente en el intervalo de 0,5:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,7:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,9:1 a 1:1.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere que de 90 a 99,99% en peso, más preferiblemente de 95 a 99,9% en peso, más preferiblemente de 98 a 99,9% en peso de S4 consista en acetonitrilo y agua, y que 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 consista en al menos un componente B.

#### Etapa (e)

De acuerdo con la etapa (e) del proceso de la presente invención, al menos una porción de S4 y al menos una porción de S2 se reciclan a la etapa (a) del proceso de la presente invención. En general, es posible reciclar S4 o la porción del mismo sin ninguna etapa de tratamiento adicional a la etapa (a). Preferiblemente, S4 o la porción del mismo se somete a una etapa de tratamiento posterior antes de reciclarla a (a). Además, 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 del mismo sin ninguna de las etapas de tratamiento adicionales a la etapa (a). Preferiblemente, S2 o la porción del mismo se somete a una etapa de tratamiento posterior antes de reciclarla a (a). En el caso de que S2 o la porción del mismo se someta a una etapa de tratamiento posterior antes de reciclarla a (a), y en el caso en el que durante esta etapa de tratamiento, la relación en peso de acetonitrilo con respecto a al menos un componente B aumente en comparación con 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 como se describió anteriormente, en el que (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 tratamiento, 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 para 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 combina con la corriente S2 obteniendo una corriente líquida. Preferiblemente, la corriente completa S4, opcionalmente después de haber separado una porción de la misma usada como reflujo para la unidad de fraccionamiento empleada en (d), se condensa y combina con S2 obteniendo una corriente líquida. Preferiblemente, esta corriente líquida se somete a una etapa de tratamiento posterior antes de reciclarla a (a).

Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que (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).

5 De acuerdo con la presente invención, dicha etapa de tratamiento anterior 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 adicional, se recicla preferiblemente a (a).

10 Por lo tanto, la presente invención se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que (e) comprende combinar al menos una porción de S4 y al menos una porción de S2, sometiendo la corriente combinada a una separación de acetonitrilo-agua obteniendo una corriente enriquecida en acetonitrilo, y reciclando la corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente después de un tratamiento adicional, a (a).

15 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al proceso como se describió anteriormente, en el que (e) comprende el tratamiento de S4, dicho tratamiento comprende combinar al menos una porción de S4, preferiblemente después de la condensación, con S2 obteniendo preferiblemente una corriente 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).

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

- 25 - ya sea a S2, en la que la corriente resultante se combina con al menos la porción de S4 para obtener una corriente preferiblemente líquida S5;  
 - o al menos la porción de S4, en la que la corriente resultante se combina con S2 para obtener una corriente preferiblemente líquida S5;  
 30 - o, preferiblemente, a una corriente líquida obtenida de la combinación de al menos la porción de S2 y al menos la porción de S4.

También es posible agregar 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. La corriente preferiblemente líquida P comprende preferiblemente al menos 95% en peso, basado en el peso total de P, de C3 en la que C3 es propeno opcionalmente mezclado con propano. Con respecto a C3, se prefiere que la relación en peso mínima 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 descritas anteriormente estén 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 de la etapa (e) anterior.

40 Preferiblemente, al menos el 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 con respecto al 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 disponible comercialmente 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 polimérico 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 grado químico típicamente tendrá un contenido de propeno de 92 a 98% en peso y un contenido de propano de 2 a 8% en peso. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se emplea una corriente P, al menos el 95% en peso de la misma que consiste en C3, en el 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.

55 En lo que respecta a la cantidad de P, se prefiere que se agregue 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 0,5:1 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 consiste en acetonitrilo, agua y C3, y preferiblemente de 0,01 a 3% en peso, preferiblemente de 0,015 a 25% en peso, más preferiblemente de 0,02 a 15% en peso de la corriente S5 consiste en al menos un componente B, en el que la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es preferiblemente mayor que 1:1 y en el que la relación en peso de C3 con respecto al acetonitrilo está preferiblemente en el intervalo de 0,2:1 a 5:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 2:1, en el que con respecto a C3, la relación en peso de propeno con respecto al propano es al menos 7:3.

65 Preferiblemente, la corriente S5 se somete a una temperatura adecuada y una presión adecuada y mediante dicho tratamiento de temperatura y presión se forman dos fases líquidas L1 y L2. Se encontró 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 todavía sea adecuada; por ejemplo, la temperatura no debe ser tan baja que se forme 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, siempre que se formen las dos fases L1 y L2 en las que L1 está enriquecida en acetonitrilo. Preferiblemente, S5 se lleva a una temperatura de 92 °C como máximo. De acuerdo con la presente invención, se prefiere llevar S5 a una temperatura en el intervalo de 5 a 90 °C, preferiblemente de 7 a 80 °C, más preferiblemente de 8 a 60 °C, más preferiblemente de 9 a 40 °C, y más preferiblemente de 10 a 30 °C. Preferiblemente, S5 se somete a una presión de al menos 10 bar para que S5 esté presente esencialmente 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 de acuerdo con 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 ser sometidas a las temperaturas y presiones mencionadas anteriormente. De acuerdo con la presente invención, se prefiere someter 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 bar, y más preferiblemente de 15 a 25 bar.

Se puede llevar a S5 a la temperatura mencionada anteriormente por 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 el 95% en peso, preferiblemente al menos el 98% en peso de L1 consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en el que el contenido de agua de L1 es inferior al 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de L1.

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

De acuerdo con la presente invención, las temperaturas y presiones descritas anteriormente permiten la existencia de dos fases líquidas distintas L1 y L2. Preferiblemente, las dos fases líquidas distintas L1 y L2 se separan adecuadamente una de la otra. 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, decantadores por gravedad, decantadores con auxiliares de coalescencia tales como vertederos, separador de placas inclinadas, coalescedores tales como, por ejemplo, esteras, lechos, capas de sólidos porosos o fibrosos, o membranas, equipo mezclador-decantador por etapas, hidrociclones, centrifugadoras, columnas adecuadas con o sin aporte de energía. Generalmente, el modo por lotes o el modo continuo es concebible. Preferiblemente, se emplea un decantador por gravedad tal como un decantador por gravedad vertical u horizontal. Aún más preferiblemente, se emplea un decantador por gravedad horizontal. Se encontró que debido a la considerable diferencia de densidad y las bajas viscosidades logradas para las fases líquidas L1 y L2 de acuerdo con el método de la invención, se puede emplear el decantador 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 fases líquidas tal como al menos un agente antiemulsionante, demulsionante o de ruptura de emulsión adecuado. Generalmente, es posible añadir dicho agente mejorador de separación de la fase líquida a S4 o a S5 o a S4 y S5. La cantidad de agente mejorador de separación de la fase líquida añadida es preferiblemente como máximo del 1% en peso basado en el peso total de S4 y/o S5. Típicamente, la cantidad será inferior a 1% en peso tal como por debajo de 0,5% en peso o por debajo de 0,1% en peso. El experto en la materia conoce agentes adecuados. 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, págs. 111-124, Dekker, Nueva York; y a S. E. Taylor, Chem. Ind. (1992), págs. 770-773.

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

- (i) preparar una corriente preferiblemente líquida S5 añadiendo una corriente preferiblemente líquida P a S2, o al menos a la porción de S4, o a la corriente líquida obtenida de combinar S2 y al menos la porción de S4, en el que P comprende al menos 95% en peso de C3, basado en el peso total de P, en el que C3 es propeno opcionalmente mezclado con propano con una relación en peso mínima de propeno con respecto al propano de 7:3, y
  - en el que P se agrega preferiblemente en una cantidad tal que en S5, la relación en peso de C3 con respecto al 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 de 92 °C como máximo 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 el que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L1 consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, siendo el contenido de agua de L1 inferior al 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de L1, y

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

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

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

La corriente L2

Preferiblemente, a partir del proceso de la presente invención, se obtiene una fase líquida L2 que consiste esencialmente en agua y acetonitrilo en la que 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 consiste en C3, acetonitrilo y agua, en el que el contenido de C3 de L2 es de 5% en peso como máximo, preferiblemente 3% en peso como máximo, y más preferiblemente 2% en peso como máximo basado en el peso total de L2. En lo que respecta al acetonitrilo, el contenido respectivo de L2 es preferiblemente inferior al 45% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 10 al 40% en peso, más preferiblemente del 10 al 35% en peso, basado en el total peso de L2.

En general, 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 tratamiento anterior de dicha reacción de oxidación en la que se usa acetonitrilo como disolvente y en la que el propeno se oxida, como una reacción de epoxidación en la que se usa acetonitrilo como disolvente y en la que 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, basado en el peso total de TL2. En general, 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 40 °C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 °C, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 65 °C. Típicamente, el número de platos teóricos está en el intervalo de 10 a 25. Las relaciones de reflujo típicas están en el intervalo de 0,5 a 3. Mediante dicho proceso, la corriente TL2 se obtiene como corriente superior desde la torre de destilación. La corriente de los fondos respectiva, BL2, está preferiblemente esencialmente libre de acetonitrilo. En este contexto, el término "esencialmente libre de acetonitrilo" se refiere a una realización de acuerdo con la cual el contenido de acetonitrilo de BL2 es de 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 300 ppm en peso como máximo, más preferiblemente de 100 ppm en peso como máximo, basado 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. Por lo tanto, se descubrió que la separación de L2 se lleva a cabo ventajosamente usando un proceso de destilación de dos presiones, en el que 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 dicha primera torre de destilación, en el que el condensador usado para condensar la corriente superior de la primera torre de destilación se usa simultáneamente como vaporizador de la segunda torre de destilación. De acuerdo con esta realización preferida, la corriente líquida L2 se introduce preferiblemente en dicha primera torre de destilación a partir de la cual se obtienen una primera corriente de los fondos y una primera corriente superior. Preferiblemente, dicha primera torre de destilación se 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, basado 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. Generalmente, la primera torre de destilación tiene de 10 a 25, preferiblemente de 15 a 20 platos teóricos. 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 los fondos respectiva obtenida de la primera torre de destilación está preferiblemente esencialmente libre de acetonitrilo. En este contexto, el término "esencialmente libre de acetonitrilo" se refiere a una realización de acuerdo con la cual el contenido de acetonitrilo de la corriente de los fondos de la primera torre de destilación es de 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 300 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, basado en el peso total de la corriente de los fondos de la primera torre de destilación. A continuación, dicha corriente de los fondos obtenida de dicha primera torre de destilación, opcionalmente mezclada con la corriente de los fondos obtenida de la segunda torre de destilación como se describe a continuación, se denomina corriente BL2. En el proceso de destilación a dos presiones, al menos una parte de, preferiblemente toda la VTL2, se condensa adecuadamente, y esta corriente condensada se introduce en la

segunda torre de destilación de la que se obtiene una segunda corriente de los fondos y una segunda corriente superior. Preferiblemente, dicha segunda torre de destilación se 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, basado 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 platos teóricos. 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 los fondos 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 de acuerdo con la cual el contenido de acetonitrilo de la corriente de los fondos de la segunda torre de destilación es de 500 ppm en peso como máximo, preferiblemente 300 ppm en peso como máximo, más preferiblemente 100 ppm en peso como máximo, basado en el peso total de la corriente de los fondos de la segunda torre de destilación.

Preferiblemente, TL2 obtenido de la torre de destilación respectiva se recicla al menos parcialmente, preferiblemente completamente 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 preferiblemente contiene al menos un propilenglicol en una cantidad de 1 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 2 a 5% en peso, basado 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 de acuerdo con la cual el contenido de TL2 en cuanto a 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 biológico de aguas residuales. 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, basado en el peso total de BL2, puede preferirse pasar BL2 a una etapa de separación adecuada de propilenglicol en la que al menos un propilenglicol se separa adecuadamente del agua y/o en el que dos o más propilenglicoles diferentes se separan uno del otro. Este proceso para la separación de al menos un propilenglicol de BL2 puede llevarse 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 intervalos 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 por 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 separar la mezcla BL2-a en al menos una etapa de destilación adicional, obteniendo una mezcla BL2-I que comprende al menos 70% en peso de agua y una mezcla BL2-II que comprende menos de 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 de 95% en peso de agua mediante ósmosis inversa. Preferiblemente, al menos un propilenglicol se separa de la mezcla BL2-II, preferiblemente mezclado 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 la mezcla BL2-la que comprende al menos el 90% en peso de agua y la mezcla BL2-lb que comprende menos del 95% en peso de agua mediante ósmosis inversa.

Por lo tanto, la presente invención también se refiere a un método como se describió anteriormente en el que

(aa) L2 se introduce en la primera torre de destilación de la que se obtiene una corriente superior de vapor VTL2 que contiene de 50 a 70% en peso de acetonitrilo, basado 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 parcialmente condensando VTL2 obtenido en (aa) e introduciendo la corriente condensada en la segunda torre de destilación de la que se obtiene TL2 como corriente superior, la destilación se lleva a cabo preferiblemente a una presión superior de 1 a 5 bar,

en el que 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 adicional.

Preferiblemente, este tratamiento 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, se obtiene C3 en forma gaseosa. A partir de entonces, es posible

reciclar al menos una porción de esta corriente gaseosa de 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 se enriquece en acetonitrilo y que se recicla preferiblemente a (a), opcionalmente después de un tratamiento. Preferiblemente, dicha corriente enriquecida en acetonitrilo se recicla a (a) sin tratamiento adicional. Más preferiblemente, esta destilación se lleva a cabo de 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, basado 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 a un punto de rocío en la parte superior de dicha torre de destilación de al menos 40 °C, preferiblemente en el intervalo de 40 a 80 °C, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 70 °C. Preferiblemente, el número de platos teóricos 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 como se describió anteriormente, que comprende además el tratamiento con L1, comprendiendo dicho tratamiento someter a L1 a una etapa de destilación de la que se obtiene una corriente de los fondos BL1, en el 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 el que el contenido de C3 de BL1 está en el intervalo de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, y reciclar BL1 a medida que la corriente se enriqueció en acetonitrilo, opcionalmente después sin 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 de manera adecuada, por ejemplo ajustando la entrada de energía en el sumidero, lo 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 en 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 describió anteriormente, cuyo proceso comprende el tratamiento de L1 que comprende someter a L1 a una etapa de destilación de la que se obtiene una corriente de los fondos BL1, en el 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 el que el contenido de C3 de BL1 está en el intervalo de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, y reciclar BL1 como la corriente enriquecida en acetonitrilo, preferiblemente sin 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.

Además, se encontró que la combinación de la separación de la invención de L1 de L2 y la separación anterior de TL1 de 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 inventivo como al menos una porción de P. Si, además de al menos una porción de TL1, se agrega más C3 a S1, esta fuente adicional de C3 puede ser elegida adecuadamente. Por ejemplo, se puede agregar C3 adicional como propeno nuevo, por ejemplo como propeno de grado químico que contiene aproximadamente 95% en peso de propeno y aproximadamente 5% en peso de propano. Todas las demás fuentes adecuadas de C3 adicional son concebibles, tales como una corriente de C3 obtenida a través de un proveedor en un sitio Verbund o similar. Además, se descubrió que cuanto más se recicla C3 a través de TL1, más efectiva es la separación de fases de acuerdo con (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 parte de TL1, preferiblemente todo TL1 se recicle en (ii).

Generalmente, es concebible que la destilación parcial de vapor pueda disponerse en otra posición en el proceso de epoxidación anterior, 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 esté libre o esencialmente libre de propeno y, opcionalmente, propano, y/o donde la corriente de disolvente de acetonitrilo esté libre o esencialmente libre de peróxido de hidrógeno. Más preferiblemente, dicha ubicación concebible sería una ubicación anterior de la etapa de reacción de epoxidación (a) y posterior a la ubicación en la que se mezcla la corriente P, posterior a la separación líquido-líquido en (ii). Más preferiblemente, la ubicación de parte de la destilación de la corriente sería una ubicación anterior de la ubicación donde se elimina el óxido de propileno de la corriente de disolvente de acetonitrilo en la etapa (b) y posterior de la ubicación en la que se mezcla la corriente P, posterior de la separación líquido-líquido en (ii). Lo más preferiblemente, la ubicación de la destilación parcial es la

descrita anteriormente en la que S3 como parte de la corriente S1 se somete a destilación. Además, generalmente es concebible que en más de una ubicación en el proceso de epoxidación anterior, se disponga una destilación parcial de acuerdo con la cual una porción, preferiblemente una porción menor de la corriente de disolvente de acetonitrilo, se somete a destilación.

5

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

### Ejemplos

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

En cuanto a las abreviaturas, se hace referencia al esquema de acuerdo con las Figuras 1 y 3, generalmente descrito en la sección "Descripción de las figuras" más adelante. Todas las presiones dadas son presiones absolutas.

#### 15 1.1 Preparación de la corriente S0 (etapa (a))

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

El reactor principal A era un reactor de haz de tubos montado verticalmente con 5 tubos (longitud de los tubos: 12 m, diámetro interno del tubo: 38 mm), cada tubo equipado con un termopar multipunto colocado axialmente con 10 puntos de medición igualmente espaciados encerrados en un termopozo adecuado con un diámetro de 18 mm. Cada tubo se cargó con 17,5 kg de las molduras de catalizador de ZnTiMWW preparadas de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1, sección 1.8 (molduras tratadas posteriormente). El espacio libre que quedaba finalmente se llenó con esferas de esteatita (diámetro de 3 mm). El calor de reacción se eliminó haciendo circular un medio de transferencia de calor termostataado (mezcla de agua/glicol) en el lado de la carcasa en cocorriente de alimentación. La caudal del medio de transferencia de calor se ajustó para que la diferencia de temperatura entre la entrada y la salida no excediera 1 °C. La temperatura de reacción a la que se hace referencia a continuación se definió como la temperatura del medio de transferencia de calor que entra en la carcasa del reactor. A la salida del reactor, la presión fue controlada por un regulador de presión y se mantuvo constante a 20 bar.

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

- 35 - Corriente (2) que tiene un caudal de 85 kg/h. Al menos el 99,5% en peso de la corriente (2) consistió en acetonitrilo, propano y agua. Esta corriente (2) provino de los fondos de la unidad (J) de destilación de reciclaje de acetonitrilo.
- La corriente (3) que tenía un caudal de 15 kg/h era una solución acuosa de peróxido de hidrógeno que tenía una concentración de peróxido de hidrógeno del 40% en peso (grado "crudo/lavado" de Solvay con una TOC en el intervalo de 100 a 400 mg/kg. La solución acuosa de peróxido de hidrógeno se suministró desde un tanque de almacenamiento, permitiendo una alimentación continua, y se alimentó usando una bomba dosificadora adecuada.
- 40 - La corriente (3a) era una corriente acuosa que comprende formiato de potasio disuelto. La corriente adicional se suministró desde un tanque de almacenamiento, permitiendo una alimentación continua, y se alimentó usando una bomba dosificadora adecuada. La concentración del formiato de potasio fue del 2,5% en peso, el caudal de la corriente (S3a) fue de 370 g/h. La corriente (3a) se mezcló completamente con la corriente (3) antes de que la corriente combinada se mezclara con la corriente resultante de la mezcla de las corrientes (2) y (4).
- 45 - La corriente (4) era una corriente de reposición de acetonitrilo puro (grado químico, de Ineos, pureza de aproximadamente 99,9%, que contenía entre 70-180 ppm en peso de propionitrilo, 5-20 ppm en peso de acetamida y menos de 100 ppm en peso de agua como impurezas). Se agregó suficiente acetonitrilo fresco para compensar las pérdidas en el proceso. Bajo condiciones regulares, se añadió un promedio de 100 a 150 g/h de acetonitrilo de reposición.

50 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 calcular la conversión de peróxido de hidrógeno. La conversión de peróxido de hidrógeno se definió como  $100 \times (1 - m_{\text{salida}}/m_{\text{entrada}})$  en la que  $m_{\text{entrada}}$  es el caudal molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la alimentación del reactor y  $m_{\text{salida}}$  es el caudal molar de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la salida del reactor. Con base en los valores de conversión de peróxido de hidrógeno obtenidos respectivamente, la temperatura de entrada del medio de transferencia de calor se ajustó para mantener la conversión de 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 operación dada con un nuevo lote de catalizador de epoxidación y se aumentó, si fuera necesario, para mantener la conversión de peróxido de hidrógeno en el intervalo mencionado. El aumento de temperatura requerido fue generalmente inferior a 1 K/d.

##### b) Eliminación intermedia de óxido de propileno (Unidad de destilación B)

65 Después de la liberación de presión, el efluente de la unidad de epoxidación A (corriente (5)) se envió a una columna intermedia de eliminación de óxido de propileno (unidad de destilación B) operada a aproximadamente 1,1 bar. La columna tenía 6 m de altura, un diámetro de 200 mm y estaba equipada con 30 bandejas de burbuja, un evaporador

y un condensador. La alimentación a la columna ingresó por encima de la bandeja 25 de burbuja (contada desde arriba). La corriente superior que salía de 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 ( $T = 15-25\text{ °C}$ ), y el líquido condensado sirvió como una corriente de reflujo interno, mientras que la parte gaseosa (corriente (6)) se envió a la columna de separación de ligeros (unidad de destilación D).

La temperatura de los fondos de la columna intermedia de eliminación de óxido de propileno fue de aproximadamente 80 °C. La corriente de los fondos (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), epóxido de hidrógeno no convertido y compuestos pesados que ebullicen que tienen un punto de ebullición normal de más de 100 °C, siendo el principal compuesto pesado que ebulle propenglicol. Esta corriente (7) de fondos se enfrió posteriormente a 35 °C y se bombeó al reactor de acabado (unidad de epoxidación C; véase la sección c) a continuación) usando una bomba dosificadora adecuada.

#### 15 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 propano líquido de grado polímero que contiene propano (pureza  $\geq 99,5\%$ , caudal: 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 de acuerdo con el cual no se lleva a cabo un enfriamiento activo y de acuerdo con 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 reactor principal de epoxidación A. El espacio libre se llenó con esferas de esteatita (diámetro de 3 mm). La presión de operación del reactor de acabado C fue de 10 bar, que se mantuvo constante mediante un regulador de presión adecuado a 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 ultrarrápido, y tanto el líquido como el gas de este tambor se alimentaron a una columna de separación del compuesto ligero que ebulle (unidad de destilación D).

La corriente (6) obtenida de 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) constituyen ambas la corriente S0 de acuerdo con 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 propenglicol de aproximadamente 0,1% en peso y un contenido de oxígeno de aproximadamente 150 ppm en peso.

#### 45 1.2 Separación de óxido de propileno de la corriente S0 para obtener la corriente S1 (etapa (b))

a) Separación de livianos que entran en ebullición de las corrientes (6) y (9) (corriente S0) para obtener una corriente (11) (corriente S01 de acuerdo con 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 sección 1.1 c) anterior) se enviaron a una columna de separación de livianos que entran en ebullición (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 burbuja, un evaporador en la parte inferior y un condensador en la parte superior. La columna se operó como una torre mixta de lavado/destilación. Como agente de lavado, parte de la corriente de los fondos de la unidad de destilación E (corriente 14, aproximadamente 20-30 kg/h) se retiró, se enfrió a 10 °C y se introdujo en la parte superior de la columna. Se introdujeron corrientes de entrada líquidas y gaseosas en la columna en diferentes puntos. El punto de alimentación de la corriente líquida (corriente (6) más la porción líquida de la corriente (9)) estaba por encima de la bandeja 37 de burbuja; la corriente gaseosa se introdujo en la columna por encima de la bandeja 28 de burbuja (contada desde la parte superior).

La corriente (10) gaseosa que sale del medio 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), oxígeno formado como un subproducto y pequeñas cantidades de otros livianos que entran en ebullición (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.

5 La corriente inferior de la columna de separación de livianos que entran en ebullición (corriente (11), es decir, la corriente S01 de la presente invención) que tiene una temperatura de 70 °C, tenía un contenido de propeno de 100 a 200 ppm en peso.

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

10 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 un relleno (Sulzer BX64) con una longitud total de relleno de 27,5 m dividida en 8 lechos con una longitud de 3060 mm cada uno y dos lechos con una longitud de 1530 mm cada uno. Entre cada lecho se instalaron distribuidores de flujo intermedio. La columna se operó a una presión máxima de 750 mbar. El punto de alimentación de la corriente S01 estaba ubicado debajo del cuarto lecho de relleno, contado desde la parte superior.

20 La corriente superior de la columna se condensó y se devolvió parcialmente a la columna como reflujo (relación de reflujo aproximadamente 5:1). El resto (corriente (12)), que tenía un caudal de 10,1 kg/h, se tomó como producto superior y consistió esencialmente en óxido de propileno que tenía una pureza de más del 99,9% en peso.

25 El evaporador de fondos se operó de tal manera que la concentración de óxido de propileno en la corriente de los fondos fuera inferior a 100 ppm en peso. La temperatura resultante de la corriente de los fondos fue de aproximadamente 69 °C. La corriente S02 se dividió en dos. La mayor parte de la misma (corriente (13), con un caudal 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 los livianos que entran en ebullición (unidad de destilación D) como agente de lavado como se describió anteriormente en la sección 1.2 a).

30 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 propenglicol de aproximadamente 0,1% en peso y un contenido de hidroxipropanol de aproximadamente 0,1% en peso.

35 c) Separación de livianos que entran en ebullición de la corriente (13) (corriente S02) para obtener una corriente (16) (corriente S1 de acuerdo con la etapa (IIIb) de la presente invención)

40 La corriente S02 obtenida de acuerdo con la sección 1.2 b) anterior se introdujo en una columna de separación de ligeros (unidad de destilación F). Esta columna de separación de ligeros tenía una altura de 8 m y un diámetro nominal de 150 mm y estaba equipada con 35 bandejas de burbuja. La columna se operó a una presión superior de 2 bar, y la corriente S02 se introdujo por encima de la bandeja de burbuja número 7 (contada desde el fondo).

45 La corriente superior obtenida (corriente (15), caudal de aproximadamente 1 kg/h) salió de la columna con una temperatura de 40 a 45 °C y no se condensó ya que la columna se operó sin corriente de reflujo interno. Además del acetonitrilo (6500 ppm en volumen), esta corriente superior contenía principalmente nitrógeno que se empleó para mantener la presión de operación de la columna en un valor de 2 bar) y pequeñas cantidades de compuestos ligeros que ebulLEN (acetaldehído (900 ppm en volumen), oxígeno (300 ppm en volumen) y propionaldehído (320 ppm en volumen). Esta corriente superior se envió a la antorcha para su eliminación.

50 El evaporador de sumidero se operó alimentándolo con una cantidad constante (5 kg/h) de vapor saturado a una presión de 16 bar. La temperatura del fondo de la columna fue de 100 °C. La corriente de los fondos, corriente S1 de la presente invención, consistía principalmente en acetonitrilo y agua, siendo el resto compuestos pesados que ebulLEN. 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))

60 De acuerdo con la presente invención, la etapa (c), la corriente S1, caudal 86 kg/h, obtenida de acuerdo con la sección 1.2 c) anterior, se dividió en dos corrientes, corrientes S2 (corriente (16a de acuerdo con la Figura 1) y S3 (corriente 17 de acuerdo con la Figura 1.) La corriente S2 tenía un caudal de 84 kg/h y la corriente S3 tenía un caudal de 2 kg/h. La corriente S3, 2,3% de la corriente S1, se sometió a la unidad G de destilación parcial de la corriente (columnas de destilación parcial de la corriente).

65 1.4 Destilación parcial de corriente de la corriente S1 (etapa (d))

La primera unidad de fraccionamiento, es decir, la primera columna de destilación, G1, tenía una altura de 9,5 m y un diámetro de 85 mm y estaba equipada con 6,5 metros de relleno Rombopak 9M estructurado metálico instalado en tres camas idénticas. Por encima del primer lecho del relleno estructurado contado desde la parte superior, la corriente S3 ((corriente 17)) se introdujo en la primera columna de destilación. La temperatura de la corriente S3 era de  $60 \pm 3$  °C. La primera columna de destilación se operó a una presión superior de aproximadamente 1,4 bar y una temperatura de fondos de  $92 \pm 5$  °C. No se aplicó reflujo. La cantidad de vapor alimentado al evaporador de fondos de la primera unidad de fraccionamiento se controló de tal manera que la concentración de acetonitrilo en los fondos estaba en el intervalo de 10 a 25% en peso. Se eliminó la corriente de los fondos S4b (corriente (18b), aproximadamente el 3% de la corriente S3). Esta corriente consistió principalmente en agua (72-85% en peso) y acetonitrilo (10-24% en peso). La suma de todos los componentes analizados de alto punto de ebullición (27 componentes) varió en el intervalo de 2-10% en peso.

La corriente superior, la corriente de fracción de vapor S4a (corriente 18a), que tenía una temperatura de  $85 \pm 3$  °C, no se condensó y pasó al fondo de la segunda unidad de fraccionamiento, es decir, la segunda columna de destilación, G2. S4a ingresó a G2 debajo del último lecho del relleno estructurado contado desde arriba. G2 tenía una altura de 9,5 m y un diámetro de 85 mm y estaba equipado con 6,5 m de relleno Rombopak 9M estructurado metálico instalado en 3 lechos idénticos. La segunda columna de destilación se operó a una presión superior de aproximadamente 1,25 bar y una temperatura de fondos de  $85 \pm 5$  °C. La corriente superior, la corriente de fracción de vapor S4c (corriente (18c), como máximo el 1% de la corriente S4a), se condensó completamente mediante un condensador superior externo (no se muestra en la Figura 2) y se aplicó esencialmente por completo para usar la corriente líquida condensada como reflujo a la segunda columna de destilación. La corriente líquida de fondos S4 (corriente 18), se retiró y se pasó a la siguiente etapa (reciclaje de la corriente S4). La corriente 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 líquida S5 de acuerdo con la etapa (i)

La corriente S4 (corriente 18 de acuerdo con la Figura 1 y la Figura 2) se mezcló con la corriente S2 (corriente (16a) de acuerdo con la Figura 1 y la Figura 2). Por lo tanto, la corriente S4 se bombeó nuevamente dentro de la corriente de disolvente de acetonitrilo del proceso a granel. La mezcla tuvo lugar en un punto anterior de donde la corriente S3 se desvió de la corriente S1.

Esta corriente combinada que tiene un caudal de 86 kg/h se mezcló con una corriente líquida P (denominada corriente (23) en la Figura 1 y la Figura 2) para obtener una corriente S5. La corriente P era una corriente de propeno fresca que contenía propano (grado polímero, pureza > 96% en peso, licuada a presión, caudal: 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, obteniéndose dicha corriente 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 J de recuperación de acetonitrilo. Ambas corrientes (19) y (22) ) se describen en detalle a continuación.

##### b) Ajuste de la temperatura de la corriente S5 y separación de las fases líquidas L1 y L2 (etapas (ii) y (iii))

La corriente S5 que tiene un caudal de  $150 \text{ kg/h} \pm 10 \text{ kg/h}$  se alimentó luego a una unidad mezcladora-decantadora operada a 18 bar y una temperatura en el intervalo de  $15 \pm 5$  °C. El tanque decantador 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 de decantación como corriente (20), la fase acuosa L2 inferior se eliminó del tanque de decantación como corriente (21). La corriente (20) tenía un caudal en el intervalo de  $130 \text{ kg/h} \pm 13 \text{ kg/h}$ .

La corriente (20) se pasó luego a la unidad J de reciclaje de acetonitrilo, la corriente (21) se pasó a la unidad I de recuperación de acetonitrilo de la que 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 el 21% en peso, un contenido de agua de aproximadamente el 79% en peso y un contenido de propeno de menos del 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 de la cual se obtuvo la corriente (19), también conocida como corriente TL2, como corriente superior que a su vez se recicló en la corriente de disolvente como se describió anteriormente.



Para este propósito, se usó una columna de destilación con una altura de 9,5 m y un diámetro de 100 mm, equipada con 50 bandejas de burbuja. La columna se operó a una presión máxima de 1,5 bar con una relación de reflujo de 1:4. La corriente (21) se alimentó a la columna sobre la bandeja de burbuja 26 (contada desde el fondo).

5 La temperatura de los fondos era de aproximadamente 113 °C, y el producto de los fondos consiste principalmente de agua que contiene subproductos de alto punto de ebullición. Una composición típica de la corriente de los fondos fue la siguiente (% en peso entre paréntesis): agua (> 99,0), propenglicol (0,5), acetonitrilo (como máximo 0,001), dipropilenglicol (0,06), acetamida (0,01), acético ácido (0,03), TOC (2,4)). Después de la medición y el análisis opcionales, esta corriente se descartó.

10 El producto superior (corriente (19) = corriente TL2) tenía los siguientes intervalos de composición típicos (% en peso entre paréntesis): acetonitrilo (75-80), agua (15-20), livianos que entran en 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-decantadora.

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

Para el reciclaje de acetonitrilo, la corriente (20) obtenida de la unidad mezcladora-decantadora H se introdujo en una columna de destilación con una altura de 10 m y un diámetro nominal de 200 mm, equipada con 40 bandejas de burbuja. La columna se operó a una presión máxima de 18 bar con una relación de reflujo de 1:4. La corriente (20) se alimentó a la columna sobre la bandeja de burbuja 26 (contada desde la parte superior). El producto superior (corriente (22)), también conocido como 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-decantadora H como se describió anteriormente. Así, el exceso de propeno se eliminó del vapor (20) y se recicló.

25 La corriente de los fondos (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, tales como la entrada de energía en el sumidero, se ajustan de tal manera que la cantidad de propeno devuelto al reactor con la corriente (2) esté en un intervalo tal que la relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno en la corriente (1) era aproximadamente 1:1,3. Para el caudal mencionado anteriormente de 15 kg/h de peróxido de hidrógeno acuoso, esto significa que las condiciones debían ajustarse de modo que el caudal de propeno en la corriente (2) fuera de aproximadamente 9,7 kg/h.

Antes de alimentar la corriente (2) al reactor de epoxidación principal A, se agregó 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 las posibles pérdidas de disolvente. La cantidad exacta de acetonitrilo adicional requerido dependía de las pérdidas en las corrientes de salida y en los subproductos, pero también en la cantidad de muestras tomadas para análisis. Una cantidad típica de acetonitrilo adicionalmente agregado para el diseño del proceso descrito anteriormente puede estar en el intervalo de 100 a 150 g/h.

40 **Ejemplo 2a:** comparativo (sin destilación parcial de la corriente, sin hidrogenación)

El proceso como se describió anteriormente en el Ejemplo 1 se puso en operación primero usando una carga nueva de catalizador de epoxidación y acetonitrilo nuevo (la misma calidad que para la composición de la corriente (4), ver sección 1.5 d) anterior) pero sin usar la destilación parcial de la corriente de la invención. Por lo tanto, a partir 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).

50 La temperatura inicial para el circuito del 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 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 de enfriamiento se elevó lentamente para mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en el reactor principal de epoxidación A. La tasa de aumento de temperatura del medio de enfriamiento siempre fue inferior a 1 °C/día).

55 La planta se operó 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 (ya sea 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 del disolvente. La acumulación aumentó linealmente sin signos de alcanzar un estado estable. La concentración de los componentes que se habían acumulado en la corriente (2), la corriente de reciclado de acetonitrilo obtenida de la unidad J, después de 441 horas en la corriente se proporcionan en la Tabla A. Además, se encontró que la corriente (2) contenía adicionalmente trazas de acetaldehído, propionaldehído y 2-butanona que también se acumularon en el circuito del disolvente, sin alcanzar un estado estable.

65

Resultados del Ejemplo 2a	
Componente	Concentración en la corriente (2) después de 440 horas en la corriente/ppm peso en
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 parcial de la corriente de la invención, el proceso total que incluye el reciclaje del disolvente sufre de una acumulación de varios compuestos en el circuito del disolvente. No se alcanzó el estado estacionario en relación con la concentración de estos compuestos.

5

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

La operación como se describe en el Ejemplo 2a se continuó, y a t = 441 horas en la corriente, se puso en operación la destilación parcial de la corriente (unidad G, con la primera columna de destilación G1 y la segunda columna de destilación G2). La operación se continuó luego hasta que se alcanzó un tiempo en la corriente de 1800 horas. Durante este período, una corriente S3 con un caudal constante de 2 kg/h ( $\pm 0,1$  kg/h) se desvió de la corriente S1 y se alimentó a la unidad G, que corresponde a aproximadamente el 2,3% de la cantidad total de la corriente S1. Una corriente de los fondos S4b (corriente 18b)) con un caudal constante de 40 g/h ( $\pm 10$  g/h) se eliminó del fondo de la columna de destilación G1 y se desechó. La composición de esta corriente de los fondos después de 1800 horas en la corriente fue la siguiente (% en peso entre paréntesis): agua (77,5), propenglicol (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 de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114). La concentración de las impurezas en el circuito de disolvente (en la corriente (2) justo antes de comenzar la destilación parcial de la corriente (a 441 horas en la corriente) y al final de la operación con la destilación parcial de la corriente (después de 1329 horas en la corriente) se presenta en la Tabla B.

20

Tabla B

Resultados del Ejemplo 2b			
Componente	Concentración en la corriente (2)/ppm en peso		
	Antes de comenzar la destilación parcial de la corriente (a 440 horas en la corriente)	Al final de la operación (a las 1800 horas en la corriente)	Estacionaria 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 seguía cayendo cuando se terminó el experimento.

Al final de la operación, todas las concentraciones respectivas en la corriente (2), incluidas las concentraciones de acetona, acetaldehído, propionaldehído y 2-butanona, que no figuran en la Tabla B, habían alcanzado el estado estacionario, y no se observó más acumulación. Este ejemplo de la invención muestra claramente que haciendo uso de la destilación parcial de la corriente de la invención de acuerdo con la cual solo una fracción menor de la corriente S1 se separa y se somete a destilación, la acumulación de subproductos e impurezas durante el reciclaje de disolventes se puede detener y se puede alcanzar un estado estacionario a niveles de concentración muy bajos. Aún más, el ejemplo muestra que el método inventivo de destilación parcial de la corriente incluso permite reducir significativamente la concentración de subproductos e impurezas acumuladas en el circuito del disolvente de acetonitrilo. También muestra que es suficiente tratar una pequeña corriente lateral para obtener el resultado deseado, lo que ofrece grandes ahorros en energía e inversión.

35

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

En un nuevo proceso, el proceso descrito anteriormente en el Ejemplo 1 se puso en operación por primera vez usando una carga nueva de catalizador de epoxidación y acetonitrilo fresco (la misma calidad que para la composición de la corriente (4), véase la sección 1.5 d) anterior) pero sin utilizar la destilación parcial de la corriente de la invención. De

40

este modo, a partir de la corriente (16) (corriente S1), no se desvió 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) (corriente S02) se pasó a través de un reactor de hidrogenación (no mostrado en la Figura 1) ubicado antes de la unidad E y posterior 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 sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hebras con 4 mm de diámetro, H0-13 S4 de BASF SE, operado adiabáticamente. El reactor se operó como columna de burbuja empacada con gas y líquido que fluye en cocorriente desde el fondo hasta la parte superior del reactor a una presión de aproximadamente 15 bar. El hidrógeno proporcionado se alimentó a una velocidad constante de 100 g/h. La temperatura de la corriente (13) de alimentación de líquido al reactor de hidrogenación se ajustó a 70 °C y se mantuvo constante durante todo el proceso. A la salida del reactor de hidrogenación, la presión se redujo a 1 bar, y la fase líquida y la fase gaseosa que salían del reactor de hidrogenación se separaron. La fase gaseosa se descartó y la fase líquida se alimentó a la unidad F como se describió aquí anteriormente.

La temperatura de partida para el circuito del medio de enfriamiento del reactor principal de epoxidación A se ajustó a 30 °C. Al principio, la conversión de 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 de enfriamiento se elevó lentamente para mantener constante la conversión de peróxido de hidrógeno en el reactor principal de epoxidación A. La tasa de aumento de la temperatura del medio de enfriamiento siempre fue inferior a 1 °C/día).

La planta se operó 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 (ya sea 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. La concentración de los componentes que se habían acumulado en la corriente (2), la corriente de reciclado de acetonitrilo obtenida de la unidad J, después de 864 horas en la corriente se presenta en la Tabla C. Además, se encontró que la corriente (2) contenía adicionalmente trazas de acetona, acetaldehído, propionaldehído y 2-butanona que también se acumularon en el circuito del disolvente, sin alcanzar un estado estable.

Tabla C

Resultados del Ejemplo 3a	
Componente	Concentración en la corriente (2) después de 864 horas en la corriente/ppm en peso
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 parcial de la corriente de la invención, el proceso total que incluye el reciclaje del disolvente sufre de una acumulación de varios compuestos en el circuito del disolvente. No se alcanzó el estado estacionario en relación con la concentración de estos compuestos.

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

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

Durante este período, una corriente S3 con un caudal constante de 2 kg/h ( $\pm 0,1$  kg/h) se desvió de la corriente S1 y se alimentó a la unidad de destilación G, que corresponde a aproximadamente al 2,3% de la cantidad total de la corriente S1. Se removió una corriente de los fondos a un caudal constante de 50 g/h al fondo de la columna de destilación G1 y, después de ser analizada, se desechó.

La composición de la corriente S2 después de alcanzar el estado estacionario fue la siguiente: agua (76,1), propenglicol (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), amoniaco (0,03), TOC (0,02), índice de acidez = 1,4 mg/g.

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

Tabla D

Resultados del Ejemplo 3b		
Componente	Concentración en corriente (2)/ppm en peso	
	Antes de comenzar la destilación parcial de la corriente (a las 864 horas en la corriente)	Al final del proceso (a las 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

5 Entre 1370-1580 horas en la corriente, todas las concentraciones en la corriente (2), incluidas las concentraciones de acetona, acetaldehído, propionaldehído y 2-butanona, que no figuran en la Tabla D, habían alcanzado el estado estacionario, y ya no se observó más acumulación. Hasta el final del proceso ya no se observó acumulación.

10 Este ejemplo de la invención muestra claramente que haciendo uso de la destilación parcial de la corriente de la invención de acuerdo con la cual solo una fracción menor de la corriente S1 se separa y se somete a destilación, la acumulación de subproductos e impurezas durante el reciclaje de disolventes puede detenerse y se puede alcanzar un estado estable a niveles de concentración muy bajos. Aún más, el ejemplo muestra que el método de destilación parcial de la corriente de la invención incluso permite reducir significativamente la concentración de subproductos e impurezas acumuladas en el circuito del disolvente de acetonitrilo. También muestra que es suficiente tratar una corriente lateral pequeña para obtener el resultado deseado, lo que ofrece grandes ahorros energía e inversión.

15

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

##### 1.1 Preparación de MWW que contiene boro

20 Se proporcionaron 470,4 kg de agua desionizada en un recipiente. Bajo agitación a 70 rpm (vueltas 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 le 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).

25 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 como se determinó mediante medición con un electrodo de pH. De dicha suspensión, se separó el B-MWW 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 filtro obtenida de este modo

30 se sometió a secado por aspersión en una torre de secado con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
temperatura del gas de secado:	
- temperatura de la torre de secado (dentro):	288-291 °C
35 - temperatura de la torre de secado (fuera):	157-167 °C
- temperatura del filtro (dentro):	150-160 °C
- temperatura del depurador (dentro):	40-48 °C
- temperatura del depurador (fuera):	34-36 °C
diferencia de presión del filtro:	8,3-10,3 mbar
40 boquilla:	
- boquilla del componente superior	proveedor: Gerig; tamaño 0
- temperatura del gas de la boquilla:	temperatura ambiente
- presión del gas de la boquilla:	2,5 bar
45 modo de operación:	nitrógeno directo
aparato utilizado:	torre de secado con una boquilla
configuración:	torre de secado - filtro - depurador
flujo de gas:	1.900 kg/h
materia del filtro:	fieltro de aguja Nomex® 20 m <sup>2</sup>
50 dosificación mediante bomba de tubo flexible:	SP VF 15 (proveedor: Verder)

La torre de secado estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba en forma cónica 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 aspersión se separó del gas de secado en un filtro antes de la torre de secado, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura. El material secado por aspersión se sometió 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 desboronada

En base al material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.1 anterior, se prepararon 4 lotes de zeolita MWW desboronada. En cada uno de los primeros 3 lotes, se emplearon 35 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.1 y 525 kg de agua. En el cuarto lote, se emplearon 32 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.1 y 480 kg de agua. En total, se emplearon 137 kg del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.1 y 2.025 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 aspersión se suspendió en el agua. Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en operación el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m. Bajo agitación a 70 r.p.m., el contenido del recipiente se calentó a 100°C 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 desboronado resultante de tipo de estructura MWW se separó de la suspensión por filtración a 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 desboronado obtenido en 4 lotes (625,1 kg en total de torta de filtro secada con nitrógeno) tenía un contenido de humedad residual del 79%, como se determinó usando una escala IR (infrarroja) a 160 °C. A partir de la torta de filtro secada con nitrógeno que tenía un contenido de humedad residual del 79% obtenida de acuerdo con la sección a) 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 aspersión en una torre de secado con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado:	
30	- temperatura de la torre de secado (dentro):	304 °C
	- temperatura de la torre de secado (fuera):	147-150 °C
	- temperatura del filtro (dentro):	133-141 °C
	- temperatura del depurador (dentro):	106-114 °C
	- temperatura del depurador (fuera):	13-20 °C
35	diferencia de presión del filtro:	1,3-2,3 mbar
	boquilla:	
	- boquilla del componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- caudal de gas de la boquilla:	23 kg/h
	- presión de gas de la boquilla:	2,5 bar
40	modo de operación:	nitrógeno directo
	aparato utilizado:	torre de secado con una boquilla
	configuración:	torre de secado - filtro - depurador
	flujo de gas:	550 kg/h
	material del filtro:	fieltro de aguja Nomex® 10 m <sup>2</sup>
45	dosificación mediante bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de secado estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba en forma cónica 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 aspersión se separó del gas de secado en un filtro anterior de la torre de secado, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura. El material MWW secado por aspersión 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

Basado en el material MWW desboronado 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

65	Materiales de partida:	agua desionizada:	244,00 kg
		piperidina:	118,00 kg
		tetrabutiltortitanato:	10,90 kg

material zeolítico desboronado: 54,16 kg

Se transfirieron 54,16 kg del material zeolítico desboronado de tipo de estructura MWW a un primer recipiente A. En un segundo recipiente B, se transfirieron 200,00 kg de agua desionizada y se agitó a 80 r.p.m. Se añadieron 118,00 kg de piperidina con agitación, y durante la adición, la temperatura de la mezcla aumentó durante aproximadamente 15°C. Posteriormente, se añadieron 10,90 kg de tetrabutylortotitanato y 20,00 kg de agua desionizada. La agitación se continuó luego durante 60 min. La mezcla del recipiente B se transfirió luego al recipiente A, y se inició la agitación en el recipiente A (70 r.p.m.). Se cargaron 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 redujo a 50 r.p.m., y la mezcla en el recipiente B se calentó a una temperatura de 170 °C 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 170 °C 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 las aguas madres separadas se transfirieron a la descarga de aguas residuales. 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. A partir de 246 kg de dicha torta de filtro, 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 aspersión en una torre de secado con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

	gas de secado, gas de la boquilla:	nitrógeno técnico
	temperatura del gas de secado:	
25	- temperatura de la torre de secado (dentro):	304 °C
	- temperatura de la torre de secado (fuera):	147-152 °C
	- temperatura del filtro (dentro):	133-144 °C
	- temperatura del depurador (dentro):	111-123 °C
	- temperatura del depurador (fuera):	12-18 °C
	diferencia de presión del filtro:	1,8-2,8 mbar
30	boquilla:	
	- boquilla del componente superior:	proveedor Niro, diámetro 4 mm
	- caudal de gas de la boquilla:	23 kg/h
	- presión de gas de la boquilla:	2,5 bar
35	modo de operación:	nitrógeno directo
	aparato utilizado:	torre de secado con una boquilla
	configuración:	torre de secado - filtro - depurador
	flujo de gas:	550 kg/h
	material del filtro:	fieltro de aguja Nomex® 10 m <sup>2</sup>
40	dosificación mediante bomba de tubo flexible:	VF 10 (proveedor: Verder)

La torre de secado estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba en forma cónica 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 aspersión se separó del gas de secado en un filtro anterior de la torre de secado, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura. El material de TiMWW secado por aspersión obtenido del primer experimento tenía un contenido de Si del 37% en peso, un contenido de Ti del 2,4% en peso y un TOC del 7,5% en peso.

#### 50 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 aspersión 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

#### 55 1.4 Tratamiento ácido de TiMWW

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

#### 65 a) Tratamiento ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.3.a)

Materiales de partida: agua desionizada: 690,0 kg

## ES 2 762 657 T3

ácido nítrico: (53%): 900,0 kg  
Ti-MWW secado por aspersión 1.3. a): 53,0 kg

5 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 aspersión con agitación a 50 r.p.m. La mezcla resultante se agitó durante otros 15 min. Posteriormente, la velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m. En el lapso de 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 con agitación. La mezcla obtenida de este modo se enfrió luego en 2 h a una temperatura de menos de 50°C. 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 de la última etapa de lavado, la torta del filtro se secó en una corriente de nitrógeno durante 10 h. El agua de lavado después de la sexta etapa de lavado tenía un pH de aproximadamente 2,7. Se obtuvieron 225,8 kg de la torta de filtro seca.

15 b) Tratamiento ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.3.b)

Materiales de partida: agua desionizada: 690,0 kg  
ácido nítrico: (53%): 900,0 kg  
Ti-MWW secado por aspersión 1.3. b): 55,0 kg

20 El tratamiento ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.3.b) se realizó de la misma manera que el tratamiento ácido del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con la sección 1.3.a) como se describe en la sección 1.4 a ) El agua de lavado después de la sexta etapa de lavado tenía un pH de aproximadamente 2,7. Se obtuvieron 206,3 kg de la torta de filtro seca.

25 c) Secado por aspersión 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 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 aspersión en una torre de secado con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

30 gas de secado, gas de la boquilla: nitrógeno técnico  
temperatura del gas de secado:  
- temperatura de la torre de secado (dentro): 304-305 °C  
- temperatura de la torre de secado (fuera): 151 °C  
35 - temperatura del filtro (dentro): 141-143 °C  
- temperatura del depurador (dentro): 109-118 °C  
- temperatura del depurador (fuera): 14-15 °C  
diferencia de presión del filtro: 1,7-3,8 mbar  
boquilla:  
40 - boquilla del componente superior: proveedor Niro, diámetro 4 mm  
- caudal de gas de la boquilla: 23 kg/h  
- presión de gas de la boquilla: 2,5 bar  
modo de operación: nitrógeno directo  
aparato utilizado: torre de secado con una boquilla  
45 configuración: torre de secado - filtro - depurador  
flujo de gas: 550 kg/h  
material del filtro: fieltro de aguja Nomex® 10 m<sup>2</sup>  
dosificación mediante bomba de tubo flexible: VF 10 (proveedor: Verder)

50 La torre de secado estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba en forma cónica 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 aspersión se separó del gas de secado en un filtro anterior de la torre de secado, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura. El material de TiMWW tratado con ácido y secado por aspersión tenía un contenido de Si del 42% en peso, un contenido de Ti del 1,6% en peso y un contenido de TOC del 1,7% en peso.

60 d) Calcinación del material secado por aspersión obtenido de acuerdo con 1.4. C)

El material secado por aspersión se sometió luego a calcinación a 650 °C en un horno rotativo 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.

65 1.5 Impregnación de TiMWW con Zn

## ES 2 762 657 T3

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

5	Materiales de partida:	agua desionizada:	2610,0 kg
		acetato de zinc dihidratado:	15,93 kg
		Ti-MWW calcinado 1.4.d):	87,0 kg

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

- 10 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 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material de Ti-MWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4.d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en operación el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m.
- 15 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 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 28 kg del material de TiMWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4.d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en operación el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m.
- 20 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 acetato de zinc dihidratado en 30 minutos. Bajo agitación (40 r.p.m.), se suspendieron 31 kg del material de TiMWW calcinado obtenido de acuerdo con 1.4.d). Posteriormente, se cerró el recipiente y se puso en operación el condensador de reflujo. La velocidad de agitación se incrementó a 70 r.p.m.

25 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 en un lapso de 2 h a una temperatura de menos de 50 °C. Para cada lote a) a c), la suspensión enfriada se sometió a filtración y las aguas madres se transfirieron a la descarga de aguas residuales. La torta del filtro se lavó cinco 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 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 de 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.

### 35 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 numeral 1.5 anterior, se preparó una suspensión acuosa con agua desionizada, la suspensión con un contenido sólido de 15% en peso. Esta suspensión se sometió a secado por aspersión en una torre de secado con las siguientes condiciones de secado por aspersión:

- 40 - aparato utilizado: torre de secado con una boquilla
- modo de funcionamiento: nitrógeno directo
- configuración: deshumidificador - filtro - depurador
- 45 - dosificación: bomba de tubo flexible VF 10 (proveedor: Verder) boquilla con un diámetro de 4 mm (proveedor: Niro)
- material del filtro: fieltro de aguja Nomex® 10 m<sup>2</sup>

Tiempo de operación / h		0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
Caudal del gas / (kg/h) / (kg/h)		550	550	550	550	550
Temperatura de secado del gas/°C	torre de secado (dentro)	305	305	305	305	305
	torre de secado (fuera)	151	151	151	151	151
	Filtro (dentro)	140	137	130	127	126
	Depurador (dentro)	110	110	110	108	105
	Depurador (fuera)	14	14	15	15	15
Presión diferencial / mbar	torre de secado	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 / bar	torre de secado	-103	-1.2	-0.9	-0.9	-1.1
Gas de la boquilla	Caudal kg/h	23	23	23	23	23
	Temperatura / °C	rt*)	rt*)	rt*)	rt*)	rt*)
	Presión / bar	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Producto secado por aspersión	Temperatura / °C	rt*)	rt*)	rt*)	rt*)	rt*)
*) temperatura ambiente						



La torre de secado estaba compuesta por un cilindro dispuesto verticalmente que tenía una longitud de 2.650 mm, un diámetro de 1.200 mm, cuyo cilindro se estrechaba en forma cónica 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 aspersión se separó del gas de secado en un filtro anterior de la torre de secado, y el gas de secado se pasó luego a través de un depurador. La suspensión se pasó a través de la abertura interior de la boquilla, y el gas de la boquilla se pasó a través de la ranura en forma de anillo que rodea la abertura. El material secado por aspersión 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 aspersión se sometió luego a calcinación durante 2 h a 650 °C bajo aire en un horno rotatorio, produciendo 76,3 kg de ZnTiMWW secado por aspersión y calcinado. El material secado por aspersión y 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 aspersión y calcinado fue de 90 g/l (gramo/litro).

#### 1.7 Preparación de una moldura

Partiendo del material ZnTiMWW secado por aspersión y 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 partiendo de 3,4 kg del material de ZnTiMWW secado por aspersión y calcinado obtenido en el Ejemplo 1, 0,220 kg de Walocel<sup>MR</sup> (Walocel MW 15000 GB, Wolff Cellulosics GmbH & Co. KG, Alemania), 2,125 kg de Ludox<sup>®</sup> AS-40 y 6,6 litros de agua desionizada, de la siguiente manera: se sometieron 3,4 kg de ZnTiMWW y 0,220 kg de Walocel a amasado en un molino de borde durante 5 minutos. Luego, durante el amasado adicional, se agregaron 2,125 kg de Ludox continuamente. Después de otros 10 minutos, se inició la adición de 6 litros de agua desionizada. Después de otros 30 minutos, se añadieron otros 0,6 litros de agua desionizada. Después de un tiempo total de 50 minutos, la masa amasada se había vuelto extrudible. Posteriormente, la masa amasada se sometió a extrusión por debajo de 65-80 bar, en el que la extrusora se enfrió con agua durante el proceso de extrusión. Por lote, el tiempo de extrusión estuvo en el intervalo de 15 a 20 min. El consumo de energía por lote durante la extrusión fue de 2,4 A. Se empleó una cabeza de troquel que permite producir hebras cilíndricas que tienen un diámetro de 1,7 mm. En la salida del troquel, los hilos no fueron sometidos a un corte a medida. Las hebras así obtenidas se secaron durante 16 h a 120 °C en una cámara de secado al aire. En total (suma de los 22 lotes), se obtuvieron 97,1 kg de hebras blancas con un diámetro de 1,7 mm. Se sometieron 65,5 kg de las hebras secas a calcinación en un horno rotatorio a 550 °C durante 1 h bajo aire, produciendo 62,2 kg de hebras calcinadas. Posteriormente, los hilos se tamizaron (tamaño de malla 1,5 mm), y el rendimiento, después del tamizado, fue de 57,7 kg. Las molduras obtenidas de este modo exhibían una densidad aparente de 322 g/l (gramo por litro) y tenían 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 un contenido de C de 0,13% en peso. El contenido de sodio (Na) fue de 0,07% en peso.

#### 1.8 Tratamiento posterior de la moldura

A partir de las hebras calcinadas obtenidas de acuerdo con el numeral 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 molduras calcinadas obtenidas de acuerdo con la sección 1.7 anterior. El recipiente se cerró (en forma hermética a presión), y la mezcla obtenida se calentó a una temperatura de 145 °C 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. Las hebras tratadas con agua se sometieron a filtración y se lavaron con agua desionizada. Las hebras obtenidas se calentaron en una cámara de secado bajo aire en el lapso de 1 h a una temperatura de 120 °C y se mantuvieron a esta temperatura durante 16 h. Posteriormente, el material seco se calentó bajo aire a una temperatura de 450 °C en 5,5 h y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. Posteriormente, los hilos 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 exhibían 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. Preparación de la muestra: 1,0 g del micropolvo se suspende en 100 g de agua desionizada y se agita durante 1 minuto.

2. Aparato y parámetros respectivos utilizados:

- Mastersizer S de lecho largo versión 2.15, ser. No. 33544-325;	Malvern Instruments GmbH, Herrenberg,
proveedor:	Alemania
- ancho focal:	300 RF 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

5 Para la determinación de la concentración de silanol, se llevaron a cabo experimentos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  con MAS a temperatura ambiente en un espectrómetro VARIAN Infinityplus-400 usando rotores de  $\text{ZrO}_2$  de 5,0 mm. Los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  con MAS se recogieron a 79,5 MHz utilizando un pulso  $\pi/4$  de 1,9 microsegundos con un retraso de reciclado de 10 s y 4.000 barridos. Todos los espectros de  $^{29}\text{Si}$  se registraron en muestras hiladas a 6 kHz, y los cambios químicos se referenciaron a sulfonato de 4,4-dimetil-4-silapentano sódico (DSS). Para la determinación de la concentración del grupo silanol, se deconvolucionó un espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  con MAS por las formas de línea Gaussian-Lorentzian apropiadas. La concentración de los grupos silanol con respecto al número total de átomos de Si se obtiene integrando los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  con MAS deconvolucionados.

**Ejemplo de referencia 4:** Determinación de la resistencia al aplastamiento de las molduras

15 La resistencia al aplastamiento mencionada en el contexto de la presente invención debe entenderse como determinada a través de una máquina de ensayo 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 "Registro 1: Betriebsanleitung/Sicherheitshandbuch für die Material-Prüfmaschine 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, un hilo dado 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 el hilo se aplasta. La fuerza a la que se aplasta el hilo se conoce como la fuerza de aplastamiento del hilo. La máquina está equipada con una mesa horizontal fija en la que se coloca el hilo. Un émbolo que se puede mover libremente en dirección vertical acciona el hilo contra la mesa fija. El aparato se operó con una fuerza preliminar de 0,5 N, una velocidad de corte bajo una fuerza preliminar de 10 mm/min y una velocidad de prueba posterior de 1,6 mm/min. El émbolo móvil verticalmente se conectó a una celda de carga para recoger fuerza y, durante la medición, se movió hacia la plataforma giratoria fija en la que se coloca la moldura (hebra) a investigar, actuando así la hebra contra la mesa. El émbolo se aplicó a los soportes perpendicularmente a su eje longitudinal. El control del experimento se realizó mediante un ordenador que registró y evaluó los resultados de las mediciones. Los valores obtenidos son el valor medio de las mediciones para 10 hilos en cada caso.

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

35 Todos los experimentos de RMN de estado sólido de  $^{29}\text{Si}$  se realizaron usando un espectrómetro Bruker Avance con una frecuencia de Larmor  $^1\text{H}$  de 300 MHz (Bruker Biospin, Alemania). Las muestras se colocaron en rotores de  $\text{ZrO}_2$  de 7 mm y se midieron a un giro en ángulo mágico de 5 kHz a temperatura ambiente. Los espectros de polarización directa de  $^{29}\text{Si}$  se obtuvieron usando una excitación de pulso ( $\pi/2$ ) con un ancho de pulso de 5 microsegundos, una frecuencia portadora de  $^{29}\text{Si}$  correspondiente a -65 ppm en el espectro y un retraso de reciclado de barrido de 120 s. La señal se adquirió durante 25 ms bajo 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 ampliación de línea exponencial de 30 Hz, fase manual y corrección de línea de base manual 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 en 12,5 ppm. Los espectros se ajustaron con un conjunto de formas de líneas gaussianas, de acuerdo con el número de resonancias discernibles. En relación con los espectros evaluados actualmente, se utilizaron 6 líneas en total, que representan los cinco picos máximos distintos (a 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) páginas 70-76). Los picos se establecieron manualmente en los máximos u hombros visibles. Tanto la posición del pico como el ancho de la línea se dejaron sin restricciones, es decir, los picos de ajuste no se fijaron en una determinada posición. El resultado de 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 pico ajustadas se usaron adicionalmente normalizadas como lo hizo DMFit. Para la cuantificación de los cambios de espectro, se calculó una relación que refleja los cambios en las áreas de pico "a mano izquierda" y "a mano derecha", como sigue. 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 atribuyó este número.

**Ejemplo de referencia 6:** Adsorción/desorción de agua

60 Las mediciones de isothermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isoterma escalonada. El experimento consistió en una operación o una serie de operaciones realizadas en un material de muestra que se colocó en la bandeja de una 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  $\text{N}_2$ . 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 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 se expusieron las muestras y midiendo la absorción de agua por la muestra en equilibrio. La HR se incrementó con un paso de 10% en peso desde 5 a 85% y en cada paso el sistema controlaba la HR y controlaba el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio y registrar la absorción 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 monitoreado y registrado.

#### Ejemplo de referencia 7: Mediciones de FT-IR

Las mediciones de FT-IR (infrarrojo con transformada de Fourier) se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700. La moldura se pulverizó y luego se comprimió en un granulado autoportante sin el uso de ningún aditivo. El granulado se introdujo en una celda de alto vacío (HV) colocada en el instrumento de FT-IR. Antes de la medición, la muestra se trató previamente a alto vacío (10-5 mbar) durante 3 h a 300 °C. Los espectros se recogieron después de enfriar la celda a 50 °C. Los espectros se registraron en el intervalo de 4.000 a 800  $\text{cm}^{-1}$  a una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos se representan en un gráfico que tiene en el eje x el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) 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 realizó una corrección inicial. Se analizaron los cambios en la región de 3.000 a 3.900  $\text{cm}^{-1}$  y para comparar múltiples muestras, se tomó una referencia de la banda a  $1880 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 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 concentración química de dicho compuesto en la fase de octanol con respecto a la concentración química de dicho compuesto en la fase acuosa en un sistema de dos fases 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 de agitación que consiste en disolver el compuesto en un volumen de 1-octanol de alta pureza y agua desionizada (premezclada y calibrada durante al menos 24 h) y midiendo la concentración del compuesto en cada una de las fases de 1-octanol y la fase acuosa mediante un método suficientemente exacto, preferiblemente mediante espectroscopía UV/VIS. Este método se describe en la Guía de la OCDE para la prueba de productos químicos, 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 parcial de la corriente  
 H unidad mezcladora-decantadora  
 I unidad de recuperación de acetonitrilo  
 J unidad de reciclaje de acetonitrilo  
 corrientes (1) - (23) de acuerdo con un proceso específicamente preferido como se describe en los ejemplos  
 corrientes S0, S01, S02, S1, S2, S3, S4, S4b, S5, L1, L2, TL1, TL2, BL2 de acuerdo con un proceso preferido como se describe en la descripción general y los ejemplos

Figura 2: muestra un diagrama de bloques de la destilación parcial de la corriente G de la unidad de la Figura 1 en detalle. En la Figura 1, las letras y los números tienen los siguientes significados:

G1 primera unidad de fraccionamiento de la unidad G de destilación parcial de la corriente  
 G2 segunda unidad de fraccionamiento de la unidad G de destilación parcial de la corriente  
 corrientes (16), (16a), (17), (18), (18a), (18b), (18c), (19), (22), (23) de acuerdo con un proceso específicamente preferido como se describe en el ejemplos  
 corrientes S1, S2, S3, S4, S4a, S4b, S4c, S5, TL2 de acuerdo con un proceso preferido como se describe en la descripción general y los ejemplos

#### Estado de la técnica citado

- WO 2011/006990 A1  
 - US 2007043226 A1  
 - WO 2007/000396 A1

## ES 2 762 657 T3

- EP 0 427 062 A2
- US 5.194.675
- US 2004068128 A1
- K.J. Lissant, haciendo y rompiendo emulsiones, 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
- S. E. Taylor, Chem. Ind. (1992), págs. 770-773.

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para la preparación de óxido de propileno, que comprende
- 5 (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, S0 que contiene óxido de propileno, acetonitrilo, agua, al menos un componente adicional B, opcionalmente propeno y opcionalmente propano, en el que el punto de ebullición normal de al menos un componente B es más alto que el punto de ebullición normal del acetonitrilo y en el que el logaritmo decádico del coeficiente de partición octanol-agua (log  $K_{ow}$ ) de al menos un componente B es mayor que cero;
- 10 (b) separar el óxido de propileno de S0, opcionalmente después de haber separado el propeno y opcionalmente el 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 el que el peso total de S3 con respecto al peso total de S1 está en el intervalo de 0,01 a 25%;
- 15 (d) someter a S3 a un fraccionamiento vapor-líquido en una primera unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de vapor S4a que se agota, en relación con S3, en al menos uno de al menos un componente B y obtener una corriente líquida de fondos S4b, y someter al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a a un fraccionamiento vapor-líquido en una segunda unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de vapor S4c y una corriente líquida de fondos S4 que se agota, en relación con S4a, en al menos uno de al menos un componente B;
- 20 (e) reciclar al menos una parte de S4, opcionalmente después del tratamiento, a (a), y reciclar al menos una parte de S2, opcionalmente después del tratamiento, a (a).
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que en (c), el peso total de S3 en relación con el 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 7,5%.
- 25 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en el que del 90 al 99,9% en peso, preferiblemente del 92,5 al 99,8% en peso, más preferiblemente del 95 al 99,7% en peso de S1 consiste en acetonitrilo y agua y en el que del 0,01 al 5 % en peso, preferiblemente del 0,015 al 4% en peso, más preferiblemente del 0,02 al 3% en peso de S1 consiste en al menos un componente B.
- 30 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en (d), 90 a 100% en peso, preferiblemente de 95 a 100% en peso, más preferiblemente de 98 a 100% en peso, más preferiblemente de 99,9 a 100% en peso de la corriente de fracción de vapor S4a se somete al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento.
- 35 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que S3 se alimenta a la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento y al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se alimenta a la parte inferior de la segunda unidad de fraccionamiento, en el que en (d), la primera unidad de fraccionamiento se opera preferiblemente a una presión absoluta en la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento en el intervalo de 0,5 a 5 bar, más preferiblemente de 0,75 a 2 bar, más preferiblemente de 1 a 1,5 bar, y en el que la segunda unidad de fraccionamiento se opera preferiblemente a una presión absoluta en el fondo de la segunda unidad de fraccionamiento en el intervalo de 65 a 95%, más preferiblemente de 70 a 90%, más preferiblemente de 75 a 85% de la presión en la parte superior de la primera unidad de fraccionamiento.
- 40 45 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en (d), el número de platos teóricos de la primera unidad de fraccionamiento está en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 5 a 30, y el número de platos teóricos de la segunda unidad de fraccionamiento está en el intervalo de 1 a 100, preferiblemente de 2 a 50, más preferiblemente de 5 a 30.
- 50 7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en (d), la primera unidad de fraccionamiento se opera sin reflujo, al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se somete al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento que preferiblemente no se condensa antes de someterlo al fraccionamiento vapor-líquido en la segunda unidad de fraccionamiento, y la segunda unidad de fraccionamiento se opera con reflujo, en el que se usa una fracción de la corriente de fracción de vapor S4c, después de la condensación, como reflujo y en el que la relación de reflujo está preferiblemente en el intervalo de 0,5:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,7:1 a 1:1, más preferiblemente de 0,9:1 a 1:1.
- 55 60 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que del 10 al 30% en peso, preferiblemente del 10 al 25% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en acetonitrilo y del 0,1 al 10% en peso, preferiblemente del 0,25 al 5% en peso de la corriente líquida de fondos S4b consiste en al menos un componente adicional B.
- 65 9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que del 90 al 99,99% en peso, preferiblemente del 95 al 99,9% en peso, más preferiblemente del 98 al 99,9% en peso de S4 consiste en acetonitrilo y agua, y en el que del

0,0001 al 0,2% en peso, preferiblemente del 0,001 al 0,15% en peso, más preferiblemente del 0,005 al 0,1% en peso de S4 consiste en al menos un componente B.

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que (e) comprende el tratamiento de S4, dicho tratamiento comprende combinar al menos una porción de S4 con S2 obteniendo una corriente preferiblemente líquida.

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que (e) comprende someter la 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).

12. El proceso de la reivindicación 11, en el que (e) comprende

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

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

en el que P se agrega preferiblemente en una cantidad tal que en S5, la relación en peso de C3 con respecto al 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 de 92 °C como máximo 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 el que al menos 95% en peso, preferiblemente al menos 98% en peso de L1 consiste en C3, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, siendo el contenido de agua de L1 inferior al 10% en peso, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5% en peso, basado en el peso total de L1, y

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

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

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

13. El proceso de la reivindicación 12, que comprende además tratar L1, comprendiendo dicho tratamiento someter L1 a una etapa de destilación de la que se obtiene una corriente de los fondos BL1, en el 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 el que el contenido de C3 de BL1 está en el intervalo de 7 a 18% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso, y reciclar BL1 como la corriente enriquecida en acetonitrilo, opcionalmente sin ningún tratamiento adicional, a (a).

14. El proceso de la reivindicación 13, en el que del 0,01 al 5% en peso, preferiblemente del 0,015 al 3% en peso, más preferiblemente del 0,02 al 2% en peso de BL1 consiste en al menos un componente B.

15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que (b) comprende

(I) separar el propeno, opcionalmente junto con el propano, y el oxígeno que está opcionalmente contenido adicionalmente en S0, de S0, obteniendo una corriente S01 enriquecida en óxido de propileno, acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en el que preferiblemente al menos 99% en peso de S01 consiste en acetonitrilo, agua, al menos un componente B y óxido de propileno; en el que para la separación, preferiblemente se usa una unidad de fraccionamiento, en el que 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 el óxido de propileno de S01, obteniendo una corriente S02 enriquecida en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, en el que preferiblemente al menos el 95% en peso de S02 consiste en acetonitrilo, agua y al menos un componente B, y en el que la relación en peso de acetonitrilo con respecto al agua es mayor que 1:1, en el que S02 se somete preferiblemente a (c) como S1.

16. El proceso de la reivindicación 15, en el que (b) comprende además

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

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

en el que la corriente hidrogenada obtenida de (IIIa) o la corriente de los fondos obtenida de (IIIb) se somete a (c) como S1.

17. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que 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).

- 5 18. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que del 90 al 97% en peso, preferiblemente del 92 al 97% en peso, más preferiblemente del 95 al 97% en peso de S0 consiste en acetonitrilo, agua y óxido de propileno, y en el que 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 consiste en al menos un componente B.
- 10 19. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que al menos un componente B es propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 3-metilbutanenitrilo, 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-dimetiloxazolona, 2,5-dimetiloxazolona, cis-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, trans-2,4-dimetil-1,3-dioxolano, acetaldehído, propionaldehído, al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a), o una combinación de dos o más de estos compuestos.
- 15 20. El proceso de la reivindicación 19, en el que al menos un componente B incluye una combinación de propionitrilo, 1-nitropropano, 2-nitropropano, 2,6-dimetil-4-heptanol, 4,6-dimetil-2-heptanol, 2,6-dimetil-4-heptanona, acetaldehído y propionaldehído.
- 20 21. El proceso de la reivindicación 19 o 20, en el que en (d), la corriente S3 se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una primera unidad de fraccionamiento, obteniéndose una corriente de fracción de vapor S4a que se agota, en relación con S3, en al menos uno de al menos un componente B, al menos uno de al menos un componente B comprende propionitrilo, o 1-nitropropano, o 2-nitropropano, o 2,6-dimetil-4-heptanol, o 4,6-dimetil-2-heptanol, o 2,6-dimetil-4-heptanona, o una combinación de dos, tres, cuatro, cinco o seis de los mismos, y obtener una corriente
- 25 líquida de fondos S4b, en la que al menos parte de la corriente de fracción de vapor S4a se somete a un fraccionamiento vapor-líquido en una segunda unidad de fraccionamiento, obteniendo una corriente de fracción de vapor S4c y una corriente líquida de fondos S4 que se agota, en relación con S4a, en al menos uno de al menos un componente B, al menos uno de al menos un componente B comprende acetaldehído, o propionaldehído, o 2-butanona, o una combinación de dos o más de los mismos.
- 30 22. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que al menos una impureza contenida en el peróxido de hidrógeno empleado en (a) es un fosfato de alquilo tal como tris-(2-etilhexil)fosfato, un alcohol noílico tal como diisobutilcarbinol, un éster de alquilociclohexanol tal como 2-metil-ciclohexilacetato, una N,N-dialquil-carbonamida tal como N,N-dibutilpropionamida, una N-alquil-N-aril-carbonamida tal como N-etil-N-fenilbenzamida, un N,N-dialquil
- 35 carbamato tal como 2-etilhexil-N-butilcarbamato, una tetraalquilurea tal como tetra-n-butilurea, una cicloalquilurea tal como dihexilpropenourea, una fenilalquilurea tal como N,N-dibutil-N'-metil-N'-fenilurea, una N-alquil-2-pirrolidona tal como octilpirrolidona, una N-alquilcaprolactama tal como n-octilcaprolactama, o una combinación de dos o más de estos compuestos.

Figura 1

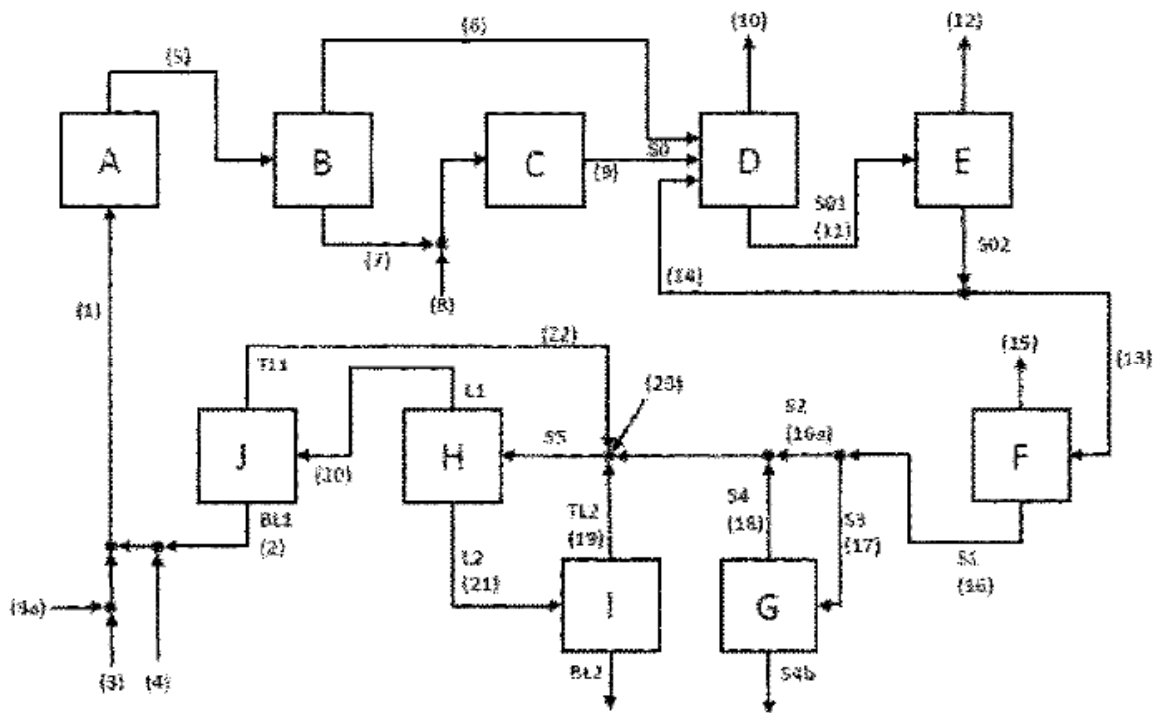




Figura 2

