

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 695**

51 Int. Cl.:

C07D 301/12 (2006.01)

C07D 301/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2016 PCT/EP2016/079049**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017 WO17093204**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2016 E 16801537 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3383856**

54 Título: **Procedimiento para la epoxidación de propeno**

30 Prioridad:

02.12.2015 EP 15197582

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

08.07.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (50.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE y
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(50.0%)**

72 Inventor/es:

**BERNHARD, MAIK;
DIETZ, HANS-CHRISTIAN;
SCHMIDT, FRANZ;
PASCALY, MATTHIAS y
WÖLL, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 772 695 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la epoxidación de propeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de lecho fijo de silicalita de titanio.

Antecedentes de la invención

10 La epoxidación de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de silicalita de titanio se conoce a partir de la Patente Europea EP 0 100 119 A1. La reacción de propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita de titanio se lleva a cabo normalmente en un disolvente de metanol para conseguir velocidades de reacción y selectividad del producto altas. El óxido de propeno bruto proporcionado por esta reacción contiene disolvente de metanol residual y subproductos volátiles formados en la reacción y en el tratamiento final, en particular los aldehídos: formaldehído, acetaldehído y propionaldehído, y sus acetales con metanol y 1,2-propanodiol, así como formiato de metilo.

15 La mayor parte del óxido de propeno se hace reaccionar además a poliéter polioles que se usan como monómeros para preparar poliuretanos. Para este fin, el óxido de propeno tiene que tener alta pureza, conteniendo menos de 200 ppm de agua, menos de 100 ppm de metanol y menos de 50 ppm de acetaldehído. El metanol y el acetaldehído son difíciles de eliminar de óxido de propeno por destilación simple. En las mezclas que contienen más del 98 % en moles de óxido de propeno estos compuestos tienen esencialmente la misma volatilidad que el óxido de propeno. Por lo tanto, la purificación por destilación a niveles bajos de metanol y acetaldehído no es factible por destilación convencional.

20 En la Patente Europea EP 0 004 019 A2 se describe un método para purificar un epóxido o una mezcla que comprende compuestos de carbonilo que contienen un epóxido, donde el epóxido se alimenta en la sección media de una columna de destilación y un compuesto que contiene uno o varios grupos NH₂ no sustituidos se alimenta por encima del punto de alimentación del epóxido. Se describen los 1,2-diaminoalcanos con un número de átomos de carbono de 2 a 5 como particularmente adecuados y en el ejemplo 6 se describe la purificación de una disolución de benceno de óxido de trans-2,3-buteno usando etilendiamina como el compuesto que contiene uno o varios grupos NH₂ no sustituidos.

25 En la Patente Internacional WO 2004/048355 se describe un método para eliminar metanol y acetaldehído de un óxido de propeno bruto en una columna de destilación simple mediante destilación extractiva donde un compuesto que contiene un grupo NH₂ no sustituido y que es capaz de reaccionar con acetaldehído en las condiciones de destilación se alimenta adicionalmente en el punto de alimentación del óxido de propeno bruto o por encima de dicho punto. Se usa preferiblemente una disolución acuosa de hidrazina como el compuesto alimentado adicionalmente. Se prefiere particularmente el agua como disolvente de extracción. El método proporciona óxido de propeno de alta pureza adecuado para preparar poliéter polioles.

30 En la Patente Internacional WO 2004/048355 ni se explica ni se sugiere que los 1,2-diaminoalcanos o los 1,3-diaminoalcanos puedan reaccionar con acetaldehído en las condiciones de destilación cuando se usa agua como disolvente de extracción. Las aminas e iminas de aldehídos alifáticos con alquilaminas son conocidas por su inestabilidad e hidrólisis rápida con agua para formar aldehído y amina. Lo mismo ocurre para imidazolidina y sus alquilderivados. Por lo tanto, basándose en el conocimiento general sobre la inestabilidad de los productos de reacción de los 1,2-diaminoalcanos y los 1,3-diaminoalcanos con acetaldehído al agua y su rápida hidrólisis con agua, un experto en la materia no esperaría que estos compuestos fueran útiles en el procedimiento de la Patente Internacional WO 2004/048355 cuando se usa agua como disolvente de extracción.

35 En la Patente Internacional WO 2004/029032 se explica llevar a cabo la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita que contiene titanio en una mezcla de reacción acuosa que comprende menos de 100 ppmp de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y bases fuertes o cationes de dichas bases con un pK_B menor que 4,5 y al menos 100 ppmp de bases débiles o cationes de dichas bases que tienen un pK_B de al menos 4,5. Limitar las cantidades de metales alcalinos, metales alcalinotérreos y bases fuertes reduce o evita la desactivación a largo plazo del catalizador, mientras que la presencia de la base débil mejora la selectividad para el epóxido sin afectar a la actividad a largo plazo del catalizador.

40 En la Patente Internacional WO 2004/048354 se explica la recuperación de una corriente de disolvente de la mezcla de reacción de una epoxidación de una olefina con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador de zeolita que contiene titanio, donde la corriente de disolvente recuperada se trata para que contenga menos de 50 ppmp de nitrógeno en forma de compuestos nitrogenados orgánicos antes de que se recicle al paso de epoxidación, para reducir la desactivación del catalizador en el reciclado del disolvente. El tratamiento del disolvente es preferiblemente un tratamiento ácido con un ácido mineral, un ácido carboxílico o un intercambiador de iones ácidos.

55 En los ejemplos de la Patente Internacional WO 2004/048354 se describe un procedimiento para la epoxidación de propeno que comprende los pasos:

hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente de metanol y un catalizador de epoxidación de zeolita de titanio para proporcionar una mezcla de reacción,

separar un óxido de propeno bruto, que comprende óxido de propeno y metanol, y una mezcla de disolvente, que comprende metanol, agua y peróxido de hidrógeno, de la mezcla de reacción,

5 someter el óxido de propeno bruto a destilación extractiva en una columna de destilación extractiva, usando un 1,5 % en peso de disolución acuosa de hidrazina como disolvente de extracción para proporcionar óxido de propeno purificado como producto de destilado de cabeza y un producto de cola que comprende agua y metanol, combinando la mezcla de disolvente que se separó de la mezcla de reacción con el producto de cola de la destilación extractiva,

10 someter la mezcla combinada a hidrogenación catalítica,

separar la mezcla hidrogenada en una etapa de destilación para proporcionar un metanol recuperado como producto de destilado de cabeza, añadiendo ácido acético a la destilación y

reciclar el metanol recuperado a la reacción de epoxidación.

Sumario de la invención

15 Ahora se ha encontrado que, al contrario de lo que se esperaría a partir de las propiedades conocidas de iminas e imidazolidinas, la eliminación de metanol y acetaldehído del óxido de propeno bruto explicado en la Patente Internacional WO 2004/048355 puede llevarse a cabo con éxito usando una combinación de agua como disolvente de extracción y de un diaminoalcano que tiene de 2 a 6 átomos de carbono como compuesto que reacciona con acetaldehído. También se ha encontrado que el uso de dicha combinación en el procedimiento de la Patente
20 Internacional WO 2004/048354 reduce el contenido de alquilaminas en la mezcla hidrogenada comparado con el uso de una disolución acuosa de hidrazina. Esto reduce la cantidad de alquilaminas fuertemente básicas recicladas con el metanol al paso de epoxidación que mejora la estabilidad a largo plazo del catalizador de epoxidación y reduce la necesidad de eliminación adicional de compuestos nitrogenados del metanol reciclado por medios adicionales, como tratamiento adicional con un intercambiador de iones ácidos. También permite reciclar metanol con adición de menos
25 ácido a la destilación para la recuperación del metanol, que reduce la corrosión ácida en la sección de la cola y el evaporador de la columna de destilación para la recuperación del metanol.

Es objeto de la invención, por lo tanto, un procedimiento para la epoxidación de propeno que comprende los pasos:

a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente de metanol y un catalizador de epoxidación de zeolita de titanio para proporcionar una mezcla de reacción,

30 b) separar un óxido de propeno bruto, que comprende del 15 % al 97 %, en peso, de óxido de propeno, del 2 % al 84 %, en peso, de metanol y acetaldehído, y una mezcla de disolvente, que comprende metanol, agua y peróxidos, de la mezcla de reacción del paso a),

c) someter el óxido de propeno bruto separado en el paso b) a destilación extractiva en una columna de destilación extractiva, usando agua como disolvente de extracción para proporcionar óxido de propeno purificado como
35 producto de destilado de cabeza y un producto de cola que comprende agua y metanol,

d) someter la mezcla de disolvente separada en el paso b) y el producto de cola del paso c) a una hidrogenación catalítica para formar una mezcla de disolvente hidrogenada,

e) separar la mezcla de disolvente hidrogenada en al menos una etapa de destilación para proporcionar metanol recuperado como producto de destilado de cabeza, añadiendo un ácido a la mezcla de disolvente hidrogenada o
40 a al menos una etapa de destilación y

f) reciclar el metanol recuperado del paso e) al paso a), en donde en el paso c) un compuesto reactivo seleccionado de diaminoalcanos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono se añade a la destilación extractiva o con una corriente de alimentación a la columna de destilación extractiva o directamente a la columna de destilación extractiva en un punto de alimentación por encima del punto de alimentación para el óxido de propeno bruto.

45 Descripción detallada de la invención

El procedimiento de la invención comprende un paso a) de hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente de metanol y un catalizador de epoxidación de zeolita de titanio que proporciona una mezcla de reacción. El propeno puede contener propano, preferiblemente con una relación molar de propano a propeno de 0,001 a 0,15 y más preferiblemente de 0,08 a 0,12. El peróxido de hidrógeno puede usarse como una
50 disolución acuosa, preferiblemente que contenga del 30 % al 75 %, en peso, de peróxido de hidrógeno y lo más preferiblemente del 40 % al 70 %, en peso. Preferiblemente, se usa una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno preparada por un procedimiento con antraquinona. La relación molar de propeno a peróxido de hidrógeno es preferiblemente de 1,1 : 1 a 30 : 1, más preferiblemente de 2 : 1 a 10 : 1 y lo más preferiblemente de 3 : 1 a 5 : 1. El

disolvente de metanol puede ser un metanol de grado técnico, una corriente de disolvente recuperada en el tratamiento final de la mezcla de reacción de epoxidación o una mezcla de ambos. El metanol puede comprender otros disolventes en cantidades minoritarias, como etanol, siendo la cantidad de esos otros disolventes preferiblemente menor que el 2 % en peso. El disolvente de metanol se usa preferiblemente en una relación en peso de 0,5 a 20 respecto a la cantidad de la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno.

La reacción de epoxidación del paso a) se lleva a cabo preferiblemente a una presión mayor que la presión de vapor del propeno a la temperatura de reacción para mantener disuelta la olefina en el disolvente de metanol o esté presente como fase líquida separada. La presión es preferiblemente de 1,9 MPa a 5,0 MPa, más preferiblemente de 2,1 MPa a 3,6 MPa y lo más preferiblemente de 2,4 MPa a 2,8 MPa. El propeno se usa preferiblemente en un exceso suficiente para mantener una fase líquida adicional rica en propeno durante toda la reacción de epoxidación. Usar un exceso de propeno a alta presión proporciona velocidad de reacción y conversión de peróxido de hidrógeno altas y al mismo tiempo alta selectividad para el óxido de propeno. La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 20 °C a 80 °C, más preferiblemente a una temperatura de 25 °C a 60 °C.

La reacción de epoxidación del paso a) se lleva a cabo en presencia de un catalizador de epoxidación de zeolita de titanio. Las zeolitas de titanio adecuadas contienen átomos de titanio en posiciones de la red de silicio. Preferiblemente, se usa un catalizador de silicalita de titanio, preferiblemente con una estructura cristalina de MFI o MEL. Lo más preferiblemente se usa un catalizador de silicalita 1 de titanio con estructura tipo MFI como se conoce a partir de la Patente Europea EP 0 100 119 A1. El catalizador de silicalita de titanio se emplea preferiblemente como un catalizador conformado en forma de gránulos, mezclas extruídas o cuerpos conformados. La conformación se puede llevar a cabo por cualquier método conocido de la técnica anterior para conformar polvo de silicalita de titanio. Preferiblemente, el catalizador de silicalita de titanio conformado se prepara por un procedimiento de extrusión donde una masa que puede amasarse de polvo de silicalita de titanio, un líquido, un aglutinante o precursor de aglutinante, y opcionalmente se presan los aditivos de procesamiento por una boquilla, las tiras formadas se cortan, se secan a cuerpos crudos y se calcinan para formar mezclas extruídas. El catalizador de silicalita de titanio conformado está, por lo tanto, preferiblemente en forma de masas extruídas, preferiblemente con conformación cilíndrica, donde los bordes en el extremo de los cilindros pueden ser opcionalmente redondeados. Los cilindros de dicho catalizador conformado tienen preferiblemente un diámetro de 1 mm a 5 mm y una longitud de 2 mm a 7 mm. Las mezclas extruídas comprenden preferiblemente un aglutinante de sílice. Los precursores de aglutinante adecuados para un aglutinante de sílice que pueden usarse en un procedimiento de extrusión son sílices de combustión o sílices precipitadas, soles de sílice, resinas de silicona o aceites de silicona, como polidimetilsiloxanos, y tetraalcoxisilanos, como tetraetoxisilano. La conformación puede llevarse a cabo con polvo de silicalita de titanio calcinado o con polvo de silicalita de titanio no calcinado que contenga aún moléculas modelo en la red de la zeolita. Cuando la conformación se lleva a cabo con polvo de silicalita de titanio no calcinado, el catalizador se calcina después de la conformación para eliminar el modelo de la red de la zeolita. La cantidad de catalizador empleada puede variar dentro de amplios límites y se elige preferiblemente de manera que se consiga un consumo de peróxido de hidrógeno mayor que el 90 %, preferiblemente mayor que el 95 %, en un intervalo de 1 minuto a 5 horas en las condiciones de reacción de epoxidación empleadas.

La epoxidación se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de lecho fijo haciendo pasar una mezcla que comprende propeno, peróxido de hidrógeno y metanol por un lecho fijo que comprende un catalizador de silicalita de titanio conformado. El reactor de lecho fijo está equipado preferiblemente con medios de refrigeración y se refrigera con un medio líquido de refrigeración. Preferiblemente, un reactor de haz tubular que comprende una multitud de tubos de reacción paralelos y se usa una camisa de refrigeración que encierra los tubos de reacción. El reactor de haz tubular comprende preferiblemente de 5000 a 20 000 tubos de reacción paralelos, más preferiblemente de 7500 a 15 000 tubos de reacción paralelos. Los tubos de reacción tienen preferiblemente una sección transversal circular con un diámetro interno de preferiblemente de 2 cm a 5 cm, más preferiblemente de 2,5 cm a 4 cm. Preferiblemente, todos los tubos de reacción del reactor de haz tubular tienen el mismo diámetro interno. Los tubos de reacción tienen preferiblemente una longitud de 5 m a 18 m, más preferiblemente de 10 m a 15 m. El lecho fijo catalítico preferiblemente se extiende por más del 70 % de la longitud de los tubos de reacción, más preferiblemente por más de un intervalo del 90 % al 98 % de la longitud de los tubos de reacción. Preferiblemente, la distribución de temperatura a lo largo del lecho fijo catalítico se ajusta para mantener la temperatura de la reacción en el intervalo del 70 % al 98 %, preferiblemente a lo largo de la longitud del 80 % al 95 %, del lecho fijo catalítico en un intervalo que va de menos de 5 °C, preferiblemente en un intervalo que va de 0,5 °C, a 3 °C. Se hace pasar preferiblemente la mezcla de reacción de epoxidación por el lecho catalítico en el modo de flujo descendente, preferiblemente con una velocidad superficial de 1 m/h a 100 m/h, más preferiblemente de 5 m/h a 50 m/h, lo más preferido de 5 m/h a 30 m/h. La velocidad superficial se define como la relación de caudal volumétrico/sección transversal del lecho catalítico. Adicionalmente, se prefiere hacer pasar la mezcla de reacción por el lecho catalítico con una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV, en inglés) en el intervalo de 1 h⁻¹ a 20 h⁻¹, preferiblemente de 1,3 h⁻¹ a 15 h⁻¹. Se prefiere, en particular, mantener el lecho catalítico en un estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación. Las condiciones adecuadas para mantener el estado de lecho percolador durante la reacción de epoxidación se describen en la Patente Internacional WO 02/085873 en la página 8, línea 23, a la página 9, línea 15. Cuando la olefina es propeno, la reacción de epoxidación se lleva a cabo lo más preferiblemente con un lecho fijo catalítico mantenido en un estado de lecho percolador a una presión próxima a la presión de vapor de propeno a la temperatura de la reacción, usando un exceso de propeno que proporciona una mezcla de reacción que comprende dos fases líquidas, una fase rica en metanol y una fase líquida rica en propeno. Se pueden hacer operar dos o más reactores de lecho fijo en paralelo o en serie

para poder operar el procedimiento de epoxidación de manera continua cuando se regenera el catalizador de epoxidación. La regeneración del catalizador de epoxidación puede llevarse a cabo por calcinación, por tratamiento con un gas calentado, preferiblemente un gas que contiene oxígeno o mediante un lavado con disolvente, preferiblemente mediante la regeneración periódica descrita en la Patente Internacional WO 2005/000827. También se pueden combinar diferentes métodos de regeneración.

En una realización preferida, se añade amoníaco en el paso a) con una relación en peso de amoníaco a la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno de 0,0001 a 0,003. El amoníaco se añade preferiblemente a una corriente de alimentación a la reacción, preferiblemente al disolvente de metanol.

En el paso b) del procedimiento de la invención, se separan óxido de propeno bruto, que comprende del 15 % al 97 %, en peso, de óxido de propeno, del 2 % al 84 %, en peso, de metanol y acetaldehído, y una mezcla de disolvente que comprende metanol, agua y peróxidos, de la mezcla de reacción del paso a). Preferiblemente, la mezcla de reacción del paso a) se somete a una reducción de la presión y el vapor de propeno formado por la reducción de la presión se vuelve a comprimir y se refrigera para recuperar propeno por condensación. Se alimenta preferiblemente el vapor de propeno comprimido a una columna de destilación de propeno y se separa en un producto de destilado de cabeza que comprende propeno no reaccionado y un producto de cola que contiene compuestos con un punto de ebullición mayor que el del propeno, como óxido de propeno y disolvente de metanol. El producto del destilado de cabeza que comprende propeno no reaccionado puede reciclarse a la reacción de epoxidación. El producto de cola puede combinarse con la mezcla líquida restante después de la reducción de la presión. La mezcla líquida restante después de la reducción de la presión se separa preferiblemente por destilación en una columna de preseparación para proporcionar el óxido de propeno bruto como el producto del destilado de cabeza y la mezcla de disolvente como el producto de cola. La columna de preseparación opera preferiblemente proporcionando un producto del destilado de cabeza que comprende del 20 % al 60 % del metanol contenido en la fase líquida restante después de la reducción de la presión. La columna de preseparación tiene preferiblemente de 5 a 20 etapas de separación teóricas en la sección de agotamiento y menos de 3 etapas de separación teóricas en una sección de rectificación y opera lo más preferiblemente sin reflujo y sin sección de rectificación para minimizar el tiempo de permanencia del óxido de propeno en la columna de preseparación. La columna de preseparación opera preferiblemente a una presión de 0,16 MPa a 0,3 MPa. Preferiblemente, se condensan óxido de propeno y metanol del producto de destilado de cabeza de la columna de preseparación y se agota el propeno del condensado resultante en una columna de agotamiento de propeno proporcionando óxido de propeno bruto como la corriente de cola que está esencialmente exenta de propeno. El óxido de propeno bruto comprende preferiblemente de 4 ppm a 4000 ppm, en peso, de acetaldehído. El óxido de propeno bruto también puede comprender otros aldehídos y cetonas, como formaldehído, propionaldehído y acetona, así como acetales de estos aldehídos con metanol o 1,2-propanodiol, como dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, 1,1-dimetoxipropano, 4-metil-1,3-dioxolano, 2,4-dimetil-1,3-dioxolano y 2-etil-4-metil-1,3-dioxolano. El óxido de propeno bruto también puede comprender más disolventes, como etanol o agua. Se cree que se forman acetaldehído y formaldehído por escisión oxidativa de productos de apertura del anillo de óxido de propeno. El óxido de propeno bruto también puede comprender más disolventes, como etanol o agua.

En el paso c) del procedimiento de la invención, el óxido de propeno bruto separado en el paso b) se somete a una destilación extractiva en una columna de destilación extractiva, usando agua como disolvente de extracción, proporcionando óxido de propeno purificado como producto de destilado de cabeza y un producto de cola que comprende agua y metanol. Se añade un compuesto reactivo seleccionado de diaminoalcanos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono a la destilación extractiva con una corriente de alimentación a la columna de destilación extractiva o directamente a la columna de destilación extractiva en un punto de alimentación por encima del punto de alimentación para el óxido de propeno bruto. El compuesto reactivo contiene preferiblemente dos grupos amino separados por dos o tres átomos de carbono. El compuesto reactivo se selecciona preferiblemente de 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano y es lo más preferiblemente 1,2-diaminoetano. La cantidad de compuesto reactivo alimentada a la columna de destilación se elige preferiblemente de manera que la relación molar del compuesto reactivo respecto a acetaldehído esté en el intervalo de 0,5 a 10, más preferiblemente de 3 a 8. El uso de dicha cantidad de compuesto reactivo proporciona una conversión eficaz de los compuestos carbonílicos en compuestos de ebullición más alta y proporciona un producto de óxido de propeno con un bajo contenido de acetaldehído y otros compuestos carbonílicos. Al mismo tiempo, la formación de subproductos mediante reacciones del compuesto reactivo con óxido de propeno puede mantenerse en un nivel bajo.

La destilación extractiva se lleva a cabo en una columna de destilación extractiva. La columna de destilación extractiva puede tener una columna de platos que contenga platos discretos como platos perforados o platos de campana burbujeadora. La columna de destilación extractiva también puede ser una columna de relleno y pueden usarse tanto rellenos al azar como rellenos estructurados, como rellenos de gasa metálica. La columna de destilación extractiva también puede tener secciones combinadas con platos discretos y secciones con rellenos. La columna de destilación extractiva también comprenderá, en general, al menos un condensador de destilado de cabeza y al menos un evaporador de columna. La columna de destilación extractiva tiene al menos dos puntos de alimentación, un punto de alimentación A para alimentar el óxido de propeno bruto en la sección media de la columna de destilación extractiva y un punto de alimentación B para alimentar el disolvente de extracción situado por encima del punto de alimentación A. Los puntos de alimentación definen tres secciones de la columna de destilación extractiva, una sección de agotamiento entre la cola de la columna y el punto de alimentación A, una sección de extracción entre el punto de alimentación A y el punto de alimentación B y una sección de rectificación entre el punto de alimentación B y la parte

superior de la columna de destilación extractiva. Preferiblemente, se usa una columna de destilación con una eficacia de separación de 10 a 30 etapas teóricas en la sección de agotamiento, una eficacia de separación de 15 a 40 etapas teóricas en la sección de extracción y una eficacia de separación de 20 a 60 etapas teóricas en la sección de rectificación, es decir, el punto de alimentación B está situado preferiblemente en un intervalo de 15 a 40 etapas de separación teóricas por encima del punto de alimentación A y de 20 a 60 etapas de separación teóricas por debajo de la parte superior de la columna de destilación extractiva.

El óxido de propeno bruto se alimenta a un punto de alimentación A de la columna de destilación extractiva y el disolvente de extracción se alimenta a un punto de alimentación B de la columna de destilación extractiva. El disolvente de extracción comprende preferiblemente más del 80 % en peso de agua, más preferiblemente más del 90 % en peso de agua. Preferiblemente, el disolvente de extracción no comprende otro disolvente además del agua. El disolvente de extracción se alimenta preferiblemente en una cantidad que proporcione una relación en masa del disolvente de extracción respecto a la cantidad de metanol contenido en el óxido de propeno bruto alimentado de 0,01 a 1, más preferiblemente de 0,03 a 0,2. El uso de dicha cantidad de disolvente de extracción proporciona una extracción eficaz de metanol y un producto de óxido de propeno con un bajo contenido de metanol y al mismo tiempo evita la hidrólisis de óxido de propeno en la columna de destilación extractiva. El compuesto reactivo puede alimentarse a la columna de destilación extractiva en el punto de alimentación B, en el punto de alimentación A o en un punto adicional de alimentación C entre los puntos de alimentación A y B. Preferiblemente, el compuesto reactivo se alimenta a la columna de destilación extractiva en el punto de alimentación B mezclado con el disolvente acuoso de extracción.

En una realización más de la invención, el óxido de propeno bruto se mezcla con una disolución acuosa alcalina y la mezcla resultante se hace reaccionar durante un intervalo de 1 a 60 minutos a una temperatura de 20 °C a 100 °C antes de que se alimente la mezcla a la destilación extractiva. La disolución acuosa alcalina es preferiblemente una disolución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio. Lo más preferido son disoluciones acuosas de hidróxido de sodio que contienen del 0,1 % al 56 %, en peso, de hidróxido de sodio. La cantidad de disolución acuosa alcalina se elige preferiblemente de manera que la relación molar de iones hidróxido introducidos con la disolución acuosa alcalina respecto a la cantidad de formiato de metilo contenida en el óxido de propeno bruto esté en el intervalo de 1,1 a 4. Hacer reaccionar el óxido de propeno bruto con una disolución acuosa alcalina convierte el formiato de metilo contenido en óxido de propeno bruto hidrolizándolo a metanol y formiato. El óxido de propeno purificado obtenido con esta realización de la invención tiene un contenido reducido de formiato de metilo. Preferiblemente, se elige la cantidad de disolución acuosa alcalina para obtener un óxido de propeno purificado que tenga un contenido de formiato de metilo menor que 100 ppm en peso.

En el paso d) del procedimiento de la invención, la mezcla de disolvente separada en el paso b) y el producto de cola del paso c) se someten a una hidrogenación catalítica para formar una mezcla de disolvente hidrogenada. La mezcla de disolvente separada en el paso b) y el producto de cola del paso c) pueden alimentarse por separado a la hidrogenación catalítica o pueden combinarse preferiblemente antes de someterse a hidrogenación catalítica.

La hidrogenación catalítica se lleva a cabo preferiblemente a una presión parcial de hidrógeno de 0,5 MPa a 30 MPa, más preferiblemente de 1 MPa a 25 MPa y lo más preferiblemente de 1 MPa a 5 MPa. La temperatura está preferiblemente en el intervalo de 80 °C a 180 °C, más preferiblemente de 90 °C a 150 °C. La hidrogenación catalítica se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación, preferiblemente un catalizador heterogéneo de hidrogenación. Pueden usarse níquel Raney y cobalto Raney como el catalizador de hidrogenación. Preferiblemente, se usa un catalizador metálico soportado que comprenda uno o más de los metales seleccionados del grupo que consiste en: Ru, Rh, Pd, Pt, Ag, Ir, Fe, Cu, Ni y Co sobre un soporte catalítico. El metal es preferiblemente platino, paladio, iridio, rutenio o níquel y lo más preferiblemente rutenio o níquel. El soporte catalítico puede ser cualquier sólido que sea inerte y no se deteriore en las condiciones de hidrogenación. Son adecuados como soporte catalítico carbono activado, los óxidos SiO₂, TiO₂, ZrO₂ y Al₂O₃, y los óxidos mixtos que comprenden al menos dos de: silicio, aluminio, titanio y circonio. El carbono activado se usa preferiblemente como el soporte catalítico para el catalizador metálico soportado. El soporte catalítico se conforma preferiblemente como esferas, bolitas, comprimidos, gránulos o mezclas extruídas. Se prefieren las mezclas extruídas con un diámetro de 0,5 mm a 5 mm, especialmente de 1 mm a 3 mm, y una longitud de 1 mm a 10 mm. El catalizador metálico soportado comprende preferiblemente un contenido del 0,01 % al 60 %, en peso, del metal. Los catalizadores de metales nobles soportados comprenden preferiblemente un porcentaje del 0,1 % al 5 % de metal. Los catalizadores de níquel y de cobalto soportados comprenden preferiblemente un porcentaje del 10 % al 60 % de metal. El catalizador de metal soportado puede prepararse por métodos conocidos en la técnica, preferiblemente por impregnación del soporte catalítico con una sal metálica seguido por la reducción de la sal metálica al metal catalíticamente activo. El catalizador de metal soportado adecuado está comercialmente disponible, por ejemplo, de Clariant con el nombre comercial NISAT® y de Evonik Industries con el nombre comercial Noblyst®.

La hidrogenación catalítica convierte el peróxido de hidrógeno no reaccionado en agua y los subproductos 1-hidroperoxi-2-propanol y 2-hidroperoxi-1-propanol del paso a) en 1,2-propanodiol y evita la formación de subproductos por descomposición del peróxido en las etapas de tratamiento final posteriores. La hidrogenación también convierte los subproductos aldehído y cetona en los correspondientes alcoholes. Dependiendo de las condiciones de reacción, pueden hidrogenarse también acetales con metanol o 1,2-propanodiol. Alimentar tanto la mezcla de disolvente separada en el paso b) como el producto de cola del paso c) a la hidrogenación catalítica proporciona sorprendentemente un contenido bajo de alquilaminas volátiles, como trimetilamina, etildimetilamina o

dietilmetilamina, en la mezcla de disolventes hidrogenada incluso cuando se añade amoníaco en el paso a). Sin ánimo de apoyar ninguna teoría, los autores creen que esto es debido a que el diaminoalcano y sus productos de reacción con aldehídos son más reactivos en la aminación reductora que el amoníaco y se suprime, así, la formación de alquilaminas volátiles por aminación reductora de formaldehído y acetaldehído con amoníaco.

5 En el paso e) del procedimiento de la invención, la mezcla de disolvente hidrogenada obtenida en el paso d) se separa en al menos una etapa de destilación proporcionando metanol recuperado como producto de destilado de cabeza. Se añade un ácido bien a la mezcla de disolvente hidrogenado antes de que se alimente a la destilación bien a al menos una de las etapas de destilación, preferiblemente a la primera etapa de destilación. Cuando se añade el ácido a una etapa de destilación, se añade preferiblemente en el punto de alimentación por encima del punto de alimentación para la mezcla de disolventes hidrogenada y por debajo de la parte superior de la columna. El ácido puede añadirse también a la corriente de reflujo de la columna de destilación. Lo más preferiblemente, la mezcla de disolventes hidrogenada se separa en dos etapas de destilación posteriores proporcionando metanol recuperado como producto de destilado de cabeza de ambas etapas, alimentándose el ácido a la mezcla de disolventes hidrogenada antes de que se alimente a la primera etapa de destilación. Las dos etapas de destilación operan preferiblemente con una presión mayor en la segunda etapa y el vapor producto del destilado de cabeza de la segunda etapa se usa para calentar los residuos del evaporador de la primera etapa para ahorrar energía.

El ácido se añade preferiblemente en una cantidad que proporcione un contenido menor que 50 ppm en peso de nitrógeno en forma de compuestos orgánicos nitrogenados en el metanol recuperado. El ácido puede ser un ácido mineral, como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido perclórico; ácidos sulfónicos como ácido metanosulfónico o ácido carboxílico, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido dodecanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefieren ácido sulfúrico y ácido fosfórico, lo más preferido es el ácido sulfúrico. La cantidad de nitrógeno en forma de compuestos orgánicos nitrogenados puede determinarse como la diferencia entre la cantidad total de nitrógeno y la cantidad de nitrógeno en forma de compuestos inorgánicos nitrogenados. La cantidad de total de nitrógeno puede determinarse por el método Kjeldahl como se describe en DIN 53625. El metanol recuperado normalmente no contendrá compuestos inorgánicos distintos de amoníaco y la cantidad de nitrógeno en forma de compuestos inorgánicos nitrogenados puede determinarse, por lo tanto, por cromatografía iónica de una muestra acidificante detectando iones amonio.

30 El ácido se añade preferiblemente en una cantidad que proporciona un pH aparente de 1,8 a 5,0; más preferiblemente de 1,9 a 4,0; en el producto de cola restante después de la recuperación de metanol. El término pH aparente en la presente memoria se refiere al valor medido a 20 °C con un pH-metro equipado con un electrodo de vidrio sensible al pH calibrado con disoluciones acuosas tampón. Mantener el pH aparente en estos intervalos proporciona un metanol recuperado con un bajo contenido de alquilaminas y al mismo tiempo se reduce o se evita la corrosión ácida del equipo de destilación.

Puesto que el uso de un diaminoalcano como se reivindica en vez de hidrazina como compuesto reactivo en el paso c) reduce la concentración de alquilaminas volátiles en la mezcla de disolventes hidrogenada obtenida en el paso d), el paso e) puede llevarse a cabo con menos ácido que el necesario en el procedimiento de la Patente Internacional WO 2004/048354 en que se usa hidrazina. Esto reduce la corrosión ácida del equipo de destilación, así como la cantidad de ácido necesaria en el paso e) y la cantidad de sales contenidas en el producto de cola restante después de la recuperación de metanol.

45 En el paso f) del procedimiento de la invención, el metanol recuperado del paso e) se recicla al paso a). El metanol recuperado del paso e) puede reciclarse directamente al paso a). Alternativamente, todo el metanol recuperado, o parte de él, en el paso e) puede usarse como absorbente para absorber propeno de una corriente de gases liberados resultante del paso a), el paso b) o los dos pasos y el metanol recuperado cargado con propeno se recicla al paso a).

En una realización preferida, el metanol recuperado del paso e) se hace pasar por un lecho de un intercambiador de iones ácidos antes de reciclarlo al paso a). Se pueden usar tanto intercambiadores de iones ácidos fuertes como intercambiadores de iones ácidos débiles. Se prefieren intercambiadores de iones ácidos fuertes que contengan grupos SO₃H e intercambiadores de iones ácidos débiles que contengan grupos COOH. El intercambiador de iones ácidos se basa preferiblemente en un polímero orgánico, como poliestireno reticulado, o un polímero híbrido orgánico-inorgánico como polisiloxano. El intercambiador de iones ácidos puede ser un sólido de tipo gel o un sólido macroporoso. Preferiblemente, dos lechos intercambiadores de iones se disponen en paralelo para permitir la regeneración del intercambiador de iones sin interrumpir el tratamiento con metanol.

55 Cuando la cantidad de ácido añadida en el paso e) no se reduce sustancialmente comparado con el procedimiento de la técnica anterior de la Patente Internacional WO 2004/048354, el uso de un diaminoalcano como se reivindica en vez de hidrazina como compuesto reactivo en el paso c) reducirá la concentración de alquilaminas volátiles en el metanol recuperado. Esto conducirá a un tiempo mayor en la corriente para el intercambiador de iones usado para tratar el metanol recuperado, es decir, los intercambiadores de iones tienen que regenerarse con menos frecuencia, lo que reduce el consumo de productos químicos para su regeneración.

Se prefiere llevar a cabo los pasos a) a f) del procedimiento de la invención de manera continua.

Ejemplos

Ejemplo 1. Reactividad de las diaminas para el propionaldehído

5 Se puso una mezcla de 60 g de óxido de propeno, 35 g de metanol y 0,1 g de propionaldehído en un recipiente equipado con un condensador de reflujo y se calentó para hacerlo hervir a reflujo en atmósfera de nitrógeno. 5 minutos después de que empezara a hervir la mezcla se añadió una disolución de la diamina a 5 g de agua, eligiéndose la cantidad de diamina para proporcionar la relación molar de diamina a propionaldehído dada en la tabla 1, y después de siete minutos más hirviendo a reflujo se extrajo una muestra y se analizó por GC la conversión de propionaldehído. Se llevaron a cabo ejemplos comparativos con hidrazina, etanolamina y ciclohexilamina en vez de la diamina. La tabla 1 resume las aminas y las relaciones molares ensayadas y las conversiones de propionaldehído determinadas. Los resultados dados en la tabla 1 demuestran que los diaminoalcanos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono son inesperadamente eficaces para convertir los aldehídos en productos de ebullición más alta incluso cuando están presentes cantidades sustanciales de agua.

Tabla 1

Aminocompuesto añadido	Conversión de propionaldehído con relación molar 1,1	Conversión de propionaldehído con relación molar 2,2
Hidrazina*	92	n. d.
1,2-diaminoetano	80	87
1,2-diaminopropano	85	88
1,3-diaminopropano	84	90
1,6-diaminohexano	59	71
Etanolamina*	44	n. d.
Ciclohexilamina*	29	n. d.

15 *no según la invención

n. d. = no determinado

Ejemplo 2. Reactividad de 1,2-diaminoetano para el acetaldehído

20 Se repitió el ejemplo 1 con 1,2-diaminoetano e hidrazina para comparación, poniéndose una mezcla que contenía el 50,1 % en peso de óxido de propeno, el 44,7 % en peso de metanol, el 5,2 % en peso de agua, 175 ppm de acetaldehído y 60 ppm de propionaldehído en el recipiente. Para una relación molar de diamina a (acetaldehído + propionaldehído) de 2,3 se observó una conversión de acetaldehído del 88 % y una conversión del propionaldehído del 33 % en el experimento con 1,2-diaminoetano y una conversión de acetaldehído del 85 % y una conversión de propionaldehído del 23 % en el experimento comparativo con hidrazina. Para una relación molar de diamina a (acetaldehído + propionaldehído) de 4,6 se observó una conversión de acetaldehído del 96 % y una conversión del propionaldehído del 29 % en el experimento con 1,2-diaminoetano y se observó una conversión de acetaldehído del 98 % y una conversión de propionaldehído del 29 % en el experimento comparativo con hidrazina. Los resultados demuestran que el 1,2-diaminoetano presenta una reactividad para el acetaldehído similar a la de la hidrazina incluso cuando están presentes cantidades sustanciales de agua.

30 Ejemplo 3. Epoxidación de propeno con destilación extractiva de óxido de propeno bruto añadiendo hidrazina como compuesto reactivo (comparativo)

35 Se epoxidó propeno en un reactor de planta piloto en un tubo de reacción equipado con una camisa de refrigeración. Se dispuso en el tubo de reacción un lecho fijo catalítico de catalizador de silicalita de titanio extruido de 10 litros. Se alimentó una mezcla que comprendía el 40 % en peso de propeno, el 7,7 % en peso de peróxido de hidrógeno, el 3,3 % en peso de agua, el 49 % en peso de metanol y 80 ppm de amoníaco a la parte superior del tubo de reacción y se hizo pasar por el lecho fijo catalítico en modo percolador. Se mantuvo la presión en el reactor en 2,6 MPa introduciendo nitrógeno. Se mantuvo la temperatura en el reactor esencialmente constante a una temperatura en el intervalo de 25 °C a 60 °C, ajustándose la temperatura durante la reacción de epoxidación para mantener una conversión esencialmente constante de peróxido de hidrógeno del 97 %.

Se despresurizó la mezcla de reacción que salía del reactor a una presión de 0,25 MPa y se alimentó el líquido despresurizado a una destilación en una columna de preseparación para proporcionar un producto de destilado de cabeza que comprendía óxido de propeno, metanol, propeno residual y acetaldehído y un producto de cola que comprendía metanol, agua y peróxido de hidrógeno no reaccionado. Se condensaron óxido de propeno y metanol del producto de destilado de cabeza de la columna de preseparación y se agotó el propeno del condensado resultante en una columna de agotamiento de propeno para proporcionar óxido de propeno bruto como corriente de cola que comprendía el 52 % en peso de óxido de propeno, el 44 % en peso de metanol y 260 ppm de acetaldehído.

Se alimentó el óxido de propeno bruto en la etapa 42 (contado desde la parte superior) de una columna de destilación extractiva con una eficacia de separación de 60 etapas teóricas a una velocidad de 3870 g/h. Se alimentaron 200 g/h de una disolución acuosa al 0,3 % en peso de hidrato de hidrazina en la etapa 15 (contado desde la parte superior) de la columna de destilación extractiva. Se obtuvo óxido de propeno purificado que contenía 5 ppm de metanol y 50 ppm de acetaldehído como producto de destilado de cabeza de la columna.

El producto de cola de la columna de destilación extractiva se combinó con el producto de cola obtenido de la columna de preseparación y se sometió a hidrogenación continua en un reactor de lecho percolador. El reactor tenía un volumen interior de 2 l y se llenó con un catalizador de hidrogenación de níquel extruido que comprendía el 50 % en peso de níquel. Se realizó hidrogenación a 90 °C y 1,5 MPa a un caudal de hidrógeno de 30 NI/h. La mezcla de disolvente hidrogenada resultante comprendía un promedio de 49 ppm de trimetilamina, 97 ppm de etildimetilamina y 48 ppm de dietilmetilamina, cuando se determinó por análisis GC.

Se despresurizó la mezcla de disolvente hidrogenada y se alimentó en la etapa 14 (contado desde la parte superior) de una primera columna de destilación de metanol que tenía 20 etapas teóricas operando de manera continua a 0,5 MPa. Se alimentó la mezcla de disolventes hidrogenada a una velocidad de 7 kg/h. Se obtuvieron 2 kg/h de una primera corriente de metanol recuperado que contenía el 96 % en peso de metanol y el 4 % en peso de agua como producto de destilado de cabeza. Se alimentó el producto de cola a una segunda columna de destilación de metanol que tenía 30 etapas teóricas operando de manera continua a 1,0 MPa. Se obtuvieron 4,5 kg/h de una segunda corriente de metanol recuperado que contenía el 96 % en peso de metanol y el 4 % en peso de agua como producto de destilado de cabeza. Se añadió el 10 % en peso de ácido sulfúrico acuoso a la mezcla de disolventes hidrogenada antes de que se alimentara a la primera columna de destilación de metanol a una velocidad que proporcionaba un pH aparente de 2,21 en el producto de cola de la segunda destilación de metanol. La primera corriente de metanol recuperado presentaba un contenido total de nitrógeno de 18 ppm, la segunda corriente de metanol recuperado de 34 ppm, donde se determinó el contenido de nitrógeno total con un analizador de nitrógeno por combustión de una muestra y medición del nitrógeno molecular formado.

Los productos de destilado de cabeza de la primera y la segunda columnas de destilación de metanol se combinaron y se hizo pasar la corriente de metanol recuperada combinada a través de una de dos columnas de intercambio de iones paralelas conteniendo cada una resina de intercambio iónico 3,5 l de DOWEX™ Marathon™ C. Cuando aumentó el pH aparente después del intercambiador de iones a un valor por encima de 6,0 se hizo pasar la corriente de metanol recuperado a la otra columna de intercambio iónico y se regeneró la columna de intercambio iónico usada. El tiempo promedio del ciclo de los intercambiadores de iones fue de 190 h.

Ejemplo 4. Epoxidación de propeno con destilación extractiva de óxido de propeno bruto añadiendo 1,2-diaminoetano como compuesto reactivo

Se repitió el ejemplo 3, pero se alimentaron 200 g/h de una disolución al 2,1 % en peso de etilendiamina a la columna de extracción en vez de la disolución acuosa de hidrato de hidrazina. Se añadió el 10 % en peso de ácido sulfúrico acuoso a la mezcla de disolventes hidrogenada para proporcionar un pH aparente de 2,15 en el producto de cola de la segunda destilación de metanol.

Se obtuvo un óxido de propeno purificado que contenía menos de 5 ppm de metanol y menos de 50 ppm de acetaldehído como producto de destilado de cabeza de la columna de destilación extractiva. La mezcla de disolvente hidrogenada comprendía un promedio menor que 1 ppm de trimetilamina, menor que 10 ppm de etildimetilamina y menor que 10 ppm de dietilmetilamina. La primera corriente de metanol recuperado presentaba un contenido total de nitrógeno de 2,5 ppm, la segunda corriente de metanol recuperado de 9,5 ppm. El tiempo del ciclo de los intercambiadores de iones fue de 650 h.

Los ejemplos 3 y 4 demuestran que el uso de un diaminoalcano en vez de hidrazina como compuesto reactivo para eliminación de acetaldehído conduce a la formación reducida de aminas volátiles en la etapa de hidrogenación y un contenido reducido de nitrógeno en el metanol recuperado, así como un tiempo mayor en la corriente para el intercambiador iónico usado para tratar el metanol recuperado.

Ejemplos 5, 6 y 7. Epoxidación de propeno con destilación extractiva de óxido de propeno bruto añadiendo 1,2-diaminoetano como compuesto reactivo

Se repitió el ejemplo 4, pero se redujo la cantidad de ácido sulfúrico acuoso añadida a la mezcla de disolventes hidrogenada, manteniéndose un pH aparente de 2,58; 3,03 o 3,13 en el producto de cola de la segunda destilación de

metanol. En la tabla 2 se resume el pH aparente mantenido y el contenido total de nitrógeno en la primera y la segunda columnas de metanol recuperado.

Tabla 2

pH aparente mantenido	nitrógeno en la primera corriente de metanol recuperado en ppm	nitrógeno en la segunda corriente de metanol recuperado en ppm
2,58	5	15
3,03	11	23
3,13	9	22

- 5 Los ejemplos 3 y 4 demuestran que el uso de un diaminoalcano en vez de hidrazina permite reducir la cantidad de ácido añadida para evitar la transferencia de amoníaco y aminas volátiles al metanol recuperado, que a su vez reduce la corrosión ácida del equipo de destilación.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la epoxidación de propeno que comprende los pasos:

a) hacer reaccionar propeno con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente de metanol y un catalizador de epoxidación de zeolita de titanio para proporcionar una mezcla de reacción,

5 b) separar un óxido de propeno bruto, que comprende del 15 % al 97 %, en peso, de óxido de propeno, del 2 % al 84 %, en peso, de metanol y acetaldehído, y una mezcla de disolvente que comprende metanol, agua y peróxidos, de la mezcla de reacción del paso a),

10 c) someter el óxido de propeno bruto separado en el paso b) a destilación extractiva en una columna de destilación extractiva, usando agua como disolvente de extracción para proporcionar óxido de propeno purificado como producto de destilado de cabeza y un producto de cola que comprende agua y metanol,

d) someter la mezcla de disolvente separada en el paso b) y el producto de cola del paso c) a hidrogenación catalítica para formar una mezcla de disolvente hidrogenada,

15 e) separar la mezcla de disolvente hidrogenada en al menos una etapa de destilación para proporcionar metanol recuperado como producto de destilado de cabeza, añadiendo un ácido a la mezcla de disolvente hidrogenada antes de que se alimente a la destilación o a al menos una de las etapas de destilación y

f) reciclar el metanol recuperado del paso e) al paso a),

20 en donde en el paso c) un compuesto reactivo seleccionado de diaminoalcanos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono se añade a la destilación extractiva bien con una corriente de alimentación a la columna de destilación extractiva bien directamente a la columna de destilación extractiva en un punto de alimentación por encima del punto de alimentación para el óxido de propeno bruto.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el compuesto reactivo se selecciona del grupo que consiste en: 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano.

3. El procedimiento según la reivindicación 2, en donde el compuesto reactivo es 1,2-diaminoetano.

25 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto reactivo se alimenta a la columna de destilación extractiva mezclado con el disolvente de extracción.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la mezcla de disolvente separada en el paso b) y el producto de cola del paso c) se combinan antes de someterse a hidrogenación catalítica en el paso d).

30 6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el óxido de propeno bruto comprende de 4 ppm a 4000 ppm, en peso, de acetaldehído.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación molar del compuesto reactivo a acetaldehído es de 0,5 a 10.

8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación en masa del disolvente de extracción respecto a la cantidad de metanol contenido en el óxido de propeno bruto alimentado es de 0,01 a 1.

35 9. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en el paso e) se añade ácido en una cantidad que proporcione un pH aparente de 1,8 a 5,0 en el producto de cola restante después de la recuperación de metanol.

10. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde se añade ácido sulfúrico en el paso e).

40 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el paso f) comprende hacer pasar el metanol recuperado del paso e) por un lecho de un intercambiador de iones ácidos antes de reciclarlo al paso a).

12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde en el paso a) se añade amoníaco con una relación en peso de amoníaco a la cantidad inicial de peróxido de hidrógeno de 0,0001 a 0,003.

45 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde los pasos a) a f) se llevan a cabo de manera continua.